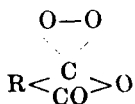


Wir möchten uns zu der Anschauung hinneigen, dass den ersteren, entsprechend der für die Säurechloride geltenden Structurformel, die Constitution



zukommt.

Bei Annahme analoger Formeln für Beide könnte man sich die ungemein grössere Labilität der zweibasischen Peroxyde nur durch eine ringförmige Anhäufung des Sauerstoffs erklären.

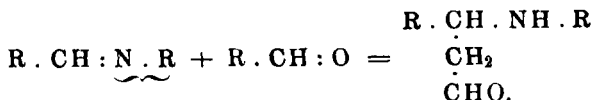
Wir hoffen, dass die weiteren eingehenden Untersuchungen der Reactionsproducte, die der Eine von uns hauptsächlich auch auf Säuren ausdehnen wird, die keine Anhydride bilden, nähere Aufschlüsse geben werden.

307. W. v. Miller und J. Plöchl: Ueber neue Reactionen der Anilverbindungen und neue Isomere derselben.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der königl. techn. Hochschule in München.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

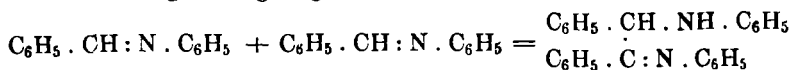
In früheren Publicationen haben wir auf die überraschende Aehnlichkeit der Anilverbindungen der Fettreihe mit den aliphatischen Aldehyden hingewiesen. Die Gruppe $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{R}$ zeigt sich zu den Reactionen befähigt, durch welche die Aldehydgruppe $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{O}$ ausgezeichnet ist, so dass thatsächlich die gleiche Bindungsart mehr als die Qualität der Atome eine Rolle zu spielen scheint. So zeigen die Anilverbindungen das den Aldehyden zukommende Anlagerungsvermögen für Wasserstoff, saure schwefligsaure Salze, Blausäure, ja es verbinden sich 2 Anilverbindungen mit einander nach Art der Aldolbildung aus 2 Aldehyden und sogar gemischte Aldole aus Anilverbindung einerseits und Aldehyd andererseits konnten wir beobachten¹⁾.



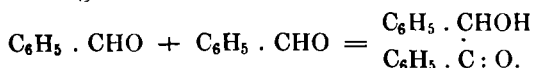
Was war näherliegend als zu versuchen, ob nicht die Anilverbindungen aus aromatischen Aldehyden analoge Reactionen wie die aromatischen Aldehyde selbst zeigten.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1462.

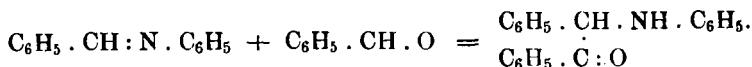
Das hat sich ja in manchen Fällen schon in bejahendem Sinne beantworten lassen, uns aber interessirte speciell die Frage, ob die der Aldolcondensation entsprechende Benzoïncondensation der aromatischen Aldehyde auch bei den aromatischen Anilverbindungen in ihrer Weise aufträte. Man hätte demnach z. B. aus Benzylidenanilin eine Reactionsgleichung folgender Art zu erwarten:



entsprechend der gewöhnlichen Benzoïnreaction:



Diese Reaction gelang nun nicht, wohl aber liess sich ein gemischtes Benzoïn nach folgender Gleichung erhalten:



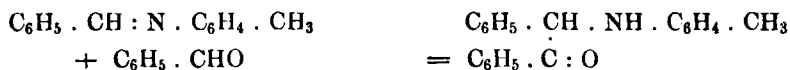
Die Analogie lässt demnach auch in diesem Falle nicht im Stiche. Die Versuche, die Benzoïnreaction zwischen 2 Molekülen einer Anilverbindung zu Stande zu bringen sind wie erwähnt, nicht geglückt, aber der hierfür versuchte Ansatz, bestehend aus einem Gemisch von Benzyliden-*p*-toluidin, alkoholischem Kali und Cyankalium, der beim Kochen die Benzoïnreaction eingehen sollte, lieferte andere unerwartete Producte, die nach ihrer Erkenntniss eine neue, in all ihren Theilen interessante Reaction der Anilverbindungen zeigten.

Beim Erhitzen der vorgenannten Ingredienzien tritt eine sichtliche Reaction erst nach mehreren Stunden ein und selbst nach 30stündiger Reactionsdauer findet sich noch unverändertes Ausgangsproduct in nicht unerheblicher Menge vor, während die Benzoïnreaction sich bekanntlich schon nach etwa einstündigem Erhitzen vollzieht. Die Untersuchung der neu entstandenen Körper liess keinen Zweifel, dass der Reactionsmechanismus ein viel complicirter als die Benzoïnreaction sein musste. Aus der durch Wasser abgeschiedenen Reactionsmasse liessen sich abgesehen von unverändertem Benzyliden-*p*-toluidin vornehmlich 3 Körper isoliren.

Von diesen Körpern sind zwei unter sich isomer und haben die empirische Zusammensetzung $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$; sie zeigen eher sauren als basischen Charakter, sofern sie mit alkoholischen Alkalien Verbindungen bilden, die allerdings durch Wasser wieder zerfallen. Der dritte — ein Abkömmling der vorigen — ist eine ausgesprochene Säure; er wird aus der wässrig-cyankalischen Lösung durch Zusatz von Salzsäure gewonnen und besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$; er enthält somit bezugnehmend auf die Formel der beiden andern ein Plus von den Bestandtheilen der Ameisensäure.

Eine wiederholte Betrachtung der empirischen Formel der 2 isomeren Körper zeigt, dass sich ihr Molekül in gleiche Theile Benzyliden-*p*-toluidin, Bittermandelöl und Blausäure zerlegen könnte; man erhält denn auch in der That die 2 oben genannten Körper in vorzüglicher Ausbeute, wenn man diese Componenten mit einander in Reaction bringt.

Nach dem Bisherigen muss man in erster Linie zu dem Schlusse kommen, dass das Benzyliden-*p*-toluidin nicht mehr befähigt ist, die Benzoïncondensation einzugehen; d. h. das Wasserstoffatom der Benzylidengruppe zeigt nicht mehr dieselbe Beweglichkeit wie das gleiche Wasserstoffatom des Bittermandelöls. Da aber die Lösung der Doppelbindung im Benzyliden-toluidin, wie wir erfahren hatten, unter geeigneten Bedingungen dennoch mit Leichtigkeit erfolgen kann, so liessen wir, in der Erwartung ein gemischtes Benzoïnderivat zu erhalten, molekulare Mengen Benzylidentoluidin und Bittermandelöl in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Cyankali aufeinander wirken; der Versuch ergab das gewünschte Benzoïn in geringer, dagegen die oben beschriebenen Körper in vorzüglicher Ausbeute, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch und zwar rascher beim Erwärmen. Der Process hat sich also wenn auch nur zum kleinsten Theil in gewünschtem Sinne vollzogen nach der Gleichung¹⁾:



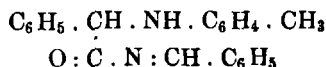
Da die beiden andern isomeren Körper, welche bei dieser Reaction wie schon erwähnt, in vorwiegender Menge entstehen, durch ein Plus von Blausäure in ihrer Zusammensetzung von diesem Keton sich unterscheiden, so wurde versucht, sie aus letzterem durch Einwirkung von Cyankali sowohl wie von Blausäure synthetisch herzustellen. Der Erfolg entsprach aber den gehegten Erwartungen nicht.

Aufschlüsse über die Constitution dieser Verbindungen lieferten zunächst Spaltungsversuche.

Durch Einwirkung von Salzsäure werden beide Körper mehr oder weniger leicht in Bittermandelöl, Ammoniak und Toluidophenyl-essigsäure gespalten. Auch beim Zusammenschmelzen derselben mit Phenylhydrazin tritt Spaltung ein und wird das Bittermandelöl in der Form von Hydrazon eliminirt, während gleichzeitig der andere Rest eine tiefergreifende Zersetzung erleidet.

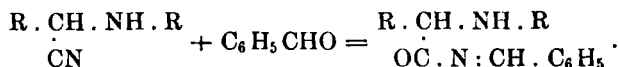
¹⁾ Die geschilderte neue Bildungsweise dieses mit dem Voigt'schen *p*-Tolilbenzoïn identischen Ketons ist zugleich der sicherste Beweis dafür, dass er die oben angegebene Structurformel besitzt. Hiermit stimmen auch die Beobachtungen anderer Forscher überein, vgl. Japp und Murray, diese Berichte 26, 2639.

Wenn schon aus diesen analytischen Ergebnissen als wahrscheinlichster Ausdruck ihrer Structur die nebenstehende Constitutionsformel:



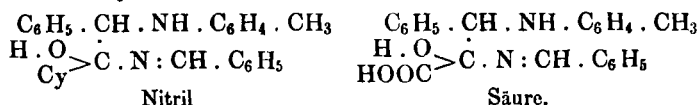
gefolgert werden muss, so wird diese zur Gewissheit durch die glatte Synthese, nach welcher sich die beiden Körper aus Toluidophenylessigsäurenitril und Bittermandelöl bei Gegenwart von Alkali bilden.

Lässt man auf das Nitril der Toluidophenylessigsäure Bittermandelöl in molekularer Menge unter Zusatz von etwas alkoholischem Kali einwirken, so entstehen beide Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur in fast quantitativer Ausbeute. Diese Reaction ist, wie sich bei weiterer Verfolgung herausstellte, für alle substituirten Amidonitrile eine allgemeine und repräsentirt eine neue Darstellungsweise substituirter Säureamide. Es entstehen glatt unter Anlagerung von Bittermandelöl die Benzyliden-derivate der entsprechenden Säureamide.



Wenn wir jetzt auf die allereingangs erwähnte, auf Benzoïnbildung zielende Reaction zwischen Benzylidentoluidin und Cyankalium zurückkommen, so ist klar, dass sich die obigen Körper in 2 Phasen bilden müssen, indem ein Theil des Benzylidentoluidins mit dem Cyankalium zunächst ins Nitril übergeht, während ein anderer Theil desselben in seine Componenten Bittermandelöl und Toluidin gespalten wird. Der frei gewordene Benzaldehyd reagirt nun in der alkalischen Lösung sofort mit dem Nitril im oben entwickelten Sinn, während das Amin als solches zum Theil vorhanden ist, zum Theil auch in Isonitril übergeht.

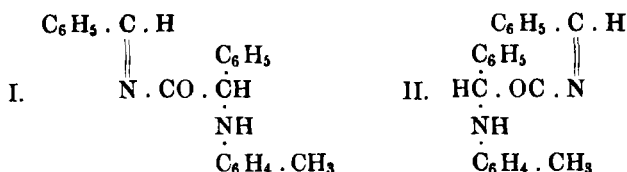
Die Bildung des dritten zu Anfang erwähnten Körpers — der Säure — erfolgt durch Anlagerung eines weiteren Moleküls Blausäure an das gebildete Benzyliden-derivat und Verseifung des Nitrils. Man kann dieses Nitril ebenfalls glatt bekommen, wenn man auf Toluidophenylessigsäurenitril und Bittermandelöl, statt alkoholisches Kali, alkoholisches Cyankali einwirken lässt:



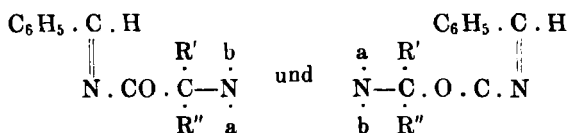
Dagegen lässt sich das Nitril nicht, wie man erwarten sollte, durch directe Blausäureanlagerung an die zwei indifferenten Körper erhalten.

Was nun die Isomerie der beiden indifferenten Körper anlangt, so kann man nur der Ansicht sein, dass hier wiederum Stickstoff-

stereomerie vorliegt, die sich von dem doppelt gebundenen Kohlenstoff-Stickstoffpaar ableitet:



Wie aus dem nachfolgenden experimentellen Teil ersichtlich, weisen aber weiterhin beide Formen grössere Unterschiede in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften auf und besitzen eine grössere Stabilität, als man dies bei den bisher bekannten Stickstoffstereomeren gewohnt ist. Man wird nicht fehl gehen, wenn man diese Erscheinung mit dem Umstande in Zusammenhang bringt, dass hier zwei besondere Stickstoffatome enthalten sind, das eine mit Kohlenstoffdoppelbindung, an und für sich zu Isomeriebildung geneigt, das andere mit drei einfachen Bindungen an drei gänzlich verschiedene Radicale geknüpft, wie wir hierfür kürzlich ein erstes Beispiel anführen konnten und wie es ebenfalls zum Auftreten von isomeren Formen Veranlassung geben kann¹⁾. Solche Paare von Isomeren, der Formeln:



haben sich in weiteren zwei Fällen bei den nach obiger Reaction dargestellten Benzylidenderivaten des Anilidophenylacetamids und Anisididophenylacetamids mit Leichtigkeit isoliren und charakterisiren lassen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir auch nach dem Vorgang von E. Fischer²⁾ Anilidophenylacetonitril und Bittermandelöl mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung zu condensiren suchten, jedoch ohne Erfolg. Die Oxynitrile gehen hierbei, wie Fischer jüngst gezeigt hat, wenigstens theilweise in Benzylidenderivate der entsprechenden Säureamide über. Verdünntes Alkali und concentrirte Säure versehen also hier wiederum wie in so vielen anderen Fällen, natürlich mutatis mutandis dieselben Dienste.

¹⁾ Diese Berichte 29, 1462.

²⁾ Diese Berichte 29, 205.

Experimenteller Theil.

Chr. Rampini: Einwirkung von Cyankali auf Benzyliden-*p*-toluidin.

100 g Paratoluidin, gelöst in einem Liter Alkohol, wurden mit 50 g Cyankali 30 Stunden lang gekocht. Während des Kochens entweicht aus dem Rückflusskühler Ammoniak, daneben kann man deutlich den Geruch nach Isonitril wahrnehmen. Die tief braunroth gewordene alkoholische Lösung wurde in viel Wasser gegossen und so lange stehen gelassen, bis die Fällung fest wurde, und dann filtrirt. Die trockne Reactionsmasse wird nun mit einer Mischung von Alkohol und Aether digerirt, um die Schmieren wegzuschaffen, und hierauf mit Benzol ausgekocht. Auf Zusatz von Petroläther krystallisirt aus dem Benzol ein Körper, der nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 197° schmilzt. Die Verbindung vom Schmp. 197° krystallisirt aus heissem Alkohol in glasglänzenden monoklinen Prismen, die über Schwefelsäure allmählich verwittern. Die Substanz ist unlöslich in Aether, löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Benzol und in Chloroform.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O$.

Procente: C 80.49, H 6.10, N 8.54.

Gef. » » 80.16, 80.27, » 6.13, 6.28, » 8.40.

Der Körper absorbirt in der Kälte Brom und giebt damit eine Verbindung, die sich schon beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Brom zersetzt. In alkoholischem Kali löst er sich leicht auf; Blausäure lagert er nicht an.

Der in Benzol unlösliche Theil des Reactionsproductes wurde zuerst mit Alkohol und dann mit Aether ausgekocht und hierauf aus Amylalkohol umkrystallisirt. Nach dieser Reinigung lag eine einheitliche Verbindung vom Schmp. 261° vor.

Der Körper krystallisirt aus Amylalkohol in sehr kleinen Nadelchen, er ist unlöslich in Aether, sehr schwer löslich in heisser starker Essigsäure, in heissem Anilin, Amylalkohol, leicht löslich in kochendem Nitrobenzol. Der aus Amylalkohol umkrystallisirte Körper giebt selbst nach stundenlangem Trocknen bei 120° den anhaftenden Amylalkohol nicht vollständig ab; er wurde deshalb vor der Analyse zweimal mit absolutem Alkohol und mit Aether ausgekocht und hierauf die lufttrockene Substanz bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O$.

Procente: C 80.49, H 6.10, N 8.54.

Gef. » » 80.20, » 6.03, » 8.41.

Der erhaltene Körper ist also isomer mit dem Körper vom Schmp. 197°. Er giebt eine sehr unbeständige Bromverbindung und lagert gleichfalls keine Blausäure an. In alkoholischem Kali löst er

sich schwer auf und nach dem Erkalten krystallisirt aus der Lösung eine Kaliverbindung.

Das alkalisch reagirende Filtrat von der die beiden beschriebenen Isomeren enthaltenden Fällung hält eine Säure in Lösung, die auf Zusatz von Salzsäure abgeschieden wird. Zur Reinigung wurde dieselbe nochmals in der eben ausreichenden Menge verdünnter Natronlauge gelöst, von ungelösten Partikeln filtrirt, dann wieder ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren schmolz sie constant bei 213° unter Kohlensäureentwicklung.

Die Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, weichen Prismen, die beim Absaugen verfließen; in verdünntem Alkohol ist sie selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich.

Analyse: Ber. $C_{23}H_{22}N_2O_3$.

Procente: C 73.80, H 5.88 N 7.49.

Gef. » » 73.72, » 6.11, » 7.86.

Vorliegende Säure unterscheidet sich also durch einen Mehrgehalt von CO_2H_2 von den beiden isomeren, indifferenten Verbindungen.

Umwandlung des Körpers vom Schmp. 197° in den Körper vom Schmp. 261° und umgekehrt.

1. Umwandlung durch alkoholisches Kali.

6 g von dem bei 197° schmelzenden Körper und 6 g von dem bei 261° schmelzenden Körper wurden mit je 2 g Aetzkali, gelöst in 20 g Alkohol, erhitzt. Der Körper vom Schmp. 197° ging sofort in Lösung, während der Körper vom Schmp. 261° hierzu längeres Kochen und Zusatz von weiteren 5 g zehncprocentiger Kalilösung erforderte. In beiden Ansätzen entwickelte sich während des Erhitzens etwas Ammoniak. Nach dem Erkalten war aus der Lösung des niedrigschmelzenden Körpers eine reichliche Menge Substanz auskrystallisirt, die Lösung des hochschmelzenden Körpers war vollständig krystallinisch erstarrt. Die Krystallisationen wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und zur Entfernung des Alkalis wiederholt mit viel heissem Wasser behandelt. Beide hierbei resultirenden Substanzen konnten weder in kochendem Alkohol, noch in kochendem Benzol gelöst werden; nach dem Umkrystallisiren aus Amylalkohol schmolzen sie bei 261° . Die beim Kochen mit alkoholischem Kali erhaltenen Krystallisationen waren daher das Kalisalz des hochschmelzenden Körpers gewesen. Die Filtrate wurden in Wasser gegossen und die hierbei entstandenen Fällungen zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Beide Präparate krystallisirten in kleinen, monoklinen, glasglänzenden Prismen, welche bei 197° schmolzen.

Vom niedrigschmelzenden Körper wurden auf diese Weise 4 g zurückgewonnen und aus dem hochschmelzenden Körper 2 g von der Verbindung mit dem Schmp. 197° erhalten.

2. Umwandlung durch Cyankali.

5 g vom Körper mit dem Schmp. 197° und 4 g vom Körper mit dem Schmp. 261° wurden mit je 5 g Cyankali 100 g 80 proc. Alkohols 15 Stunden lang gekocht. Der Körper vom Schmp. 197° hatte sich auf diese Weise fast vollständig in den hochschmelzenden Körper umgewandelt. Aus dem hochschmelzenden war dagegen nur wenig von dem bei 197° schmelzenden entstanden.

3. Umwandlung durch hohe Temperatur.

Die Verbindung mit dem Schmp. 197° geht durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt quantitativ in den hochschmelzenden Körper über:

10 g des bei 197° schmelzenden Körpers wurden 4 Stunden lang im Paraffinbad auf 210° erhitzt, wobei nicht einmal Schmelzung, sondern bloß Sinterung eintrat. Nach dem Erkalten wurde der Körper mit Alkohol gewaschen, mit Benzol und Aether ausgekocht und aus Amylalkohol umkrystallisiert; er schmolz bei 260° und das derart gereinigte Product wog 9 g.

Ebenso glatt vollzieht sich die Umlagerung des Körpers vom Schmp. 197° in den vom Schmp. 261° beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr bei 120°. Man erhält ihn auf diese Weise sofort in ganz reinem Zustand.

Condensation von Benzaldehyd mit Benzylidentoluidin durch Cyankali.

A. In der Hitze.

100 g Benzylidentoluidin und 54 g Benzaldehyd wurden in einem Liter 80 proc. Alkohols gelöst und mit 50 g Cyankali 20 Minuten lang gekocht; dann blieb die Reaktionsflüssigkeit bis zum anderen Morgen stehen. Während der Nacht hatte eine erhebliche Krystallisation stattgefunden, die sich als das Kalisalz des hochschmelzenden Körpers erwies. Das Filtrat davon wurde in Wasser gegossen, die dadurch gefällte harzige Masse mit heissem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit einer Mischung von Alkohol und Aether digeriert. Ein nicht weiter untersuchter Rückstand blieb ungelöst und war auch durch kochendes Benzol nicht in Lösung zu bringen, dagegen hatte sich hierin eine geringe Menge des bei 197° schmelzenden Körpers gelöst.

Die Mischung von Alkohol und Aether entzog dem Reactionsproduct eine ölige Masse, welche der Destillation mit Wasserdampf unterworfen wurde. Mit den Wasserdämpfen ging Benzaldehyd und Toluidin über, während in der Retorte ein rothbraunes Harz zurückblieb, das sich in warmem Alkohol unter Zurücklassung eines gelben Körpers löste, der seinerseits nach zweimaligem Umkrystallisiren aus

kochendem Alkohol vom constanten Schmp. 145° erhalten werden konnte.

Dieser Körper krystallisirt so in schönen, gelben Nadeln, ist leicht löslich in Benzol, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, und ist identisch mit dem von Voigt¹⁾ durch Erhitzen von Benzoïn mit Toluidin dargestellten *p*-Tolilbenzoïn. Eine nach Voigt dargestellte Probe schmolz an demselben Thermometer gleichzeitig mit unserem Präparat bei 145° .

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{19}NO$.

Procente: C 83.72, H 6.31, N 4.65.

Gef. » » 83.37, » 6.33, » 4.79.

Das Toluidobenzoïn lagert weder Blausäure an, noch geht es mit Cyankali irgend eine Reaction ein.

B. In der Kälte.

100 g Benzylidentoluidin und 54 g Benzaldehyd wurden in 1000 g Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 27 g Cyankali gelöst in 94 g Wasser gegeben, stark umgeschüttelt und 10 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am vierten Tage begann eine Krystallisation, die am sechsten Tage beendet zu sein schien und sich als Kalisalz des hochschmelzenden Körpers erwies. Die von den Krystallen abfiltrirte braune Lösung wurde in Wasser gegossen; es erfolgte eine gelbe, flockige (nicht harzige) Fällung, welche 4 Mal mit Alkohol, 2 Mal mit Benzol und 2 Mal mit Aether ausgekocht wurde, ohne dass jedoch eine Reinigung desselben erzielt werden konnte. Das Product blieb gelb und schmolz immer wieder zwischen 234° und 238° unter Zersetzung zu einem dunkelbraunen Oel zusammen. Schliesslich, da alle Reinigungsversuche scheiterten, wurde die Fällung $2\frac{1}{2}$ Stunde mit 20procentigem alkoholischen Kali gekocht. Es entwickelten sich dabei Ströme von Ammoniak und es gelang auf diese Weise die Fällung in zwei Bestandtheile zu zerlegen: in den hoch schmelzenden Körper und in die Säure vom Schmp. 213° . Von Letzterer wurden erhebliche Mengen auch aus dem Fällungswasser gewonnen.

Offenbar bestand die Fällung selbst unter diesen Versuchsbedingungen aus einem Gemenge von hochschmelzendem Körper und dem Nitril der Säure vom Schmp. 213° . Wie später angegeben, gelingt es auch, das Nitril direct wieder darzustellen.

Condensation von Benzaldehyd mit dem Nitril der Phenyltoluidoessigsäure.

A. In der Hitze.

11 g Phenyltoluidoessigsäurenitril wurden mit 5 g Benzaldehyd und 2 g Kalihydrat in 100 g 80procentigem Alkohol gelöst und

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 31, 541 und 34, 2.

1½ Stunden lang gekocht. Die alkoholische Lösung gab in Wasser gegossen eine gelbe Fällung, die nach der Digestion mit einer Mischung von Alkohol und Aether den hochschmelzenden Körper zurückliess, der durch Kochen mit alkoholischem Kali in die isomere Verbindung vom Schmp. 197° übergeht. Es war also der hochschmelzende Körper in guter Ausbeute entstanden. Die Mischung von Alkohol und Aether, mit welcher die Fällung digerirt worden war, gab nach dem Verdunsten des Aethers und Einengen der zurückgebliebenen alkoholischen Lösung eine Krystallisation, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 197° schmolz. Die beiden isomeren Körper wurden so ziemlich zu gleichen Theilen erhalten. Im Fällungswasser konnte nur eine sehr geringe Menge von organischer Säure nachgewiesen werden.

B. In der Kälte.

Löst man das Nitril der Phenyltoluidoessigsäure in Alkohol, giebt Benzaldehyd und alkoholisches Kali zu und schüttelt tüchtig um, so entsteht schon in der Kälte nach einer Stunde eine Krystallisation vom Kalisalz des hochschmelzenden Körpers; der Ansatz wurde jedoch einige Tage stehen gelassen, dann das Kalisalz abfiltrirt, das Filtrat in Wasser gegossen, die Fällung mit einer Mischung von Alkohol und Aether digerirt und das Fällungswasser mit Salzsäure angesäuert.

Die Fällung löste sich fast vollständig in der Mischung von Alkohol und Aether und bestand aus Harz und etwas unverändertem Nitril der Phenyltoluidoessigsäure. Das Fällungswasser enthielt nur sehr wenig harzige Säure.

Einwirkung des Cyankalis auf ein Gemisch von Phenyltoluidoessigsäurenitril und Benzaldehyd.

11 g Phenyltoluidoessigsäurenitril wurden mit 6 g Benzaldehyd in 100 g Alkohol gelöst und zu dieser Lösung 5 g Cyankali, gelöst in 12 g Wasser, zugegeben; hierauf wurde kräftig umgeschüttelt. Es erfolgte sofort eine krystallinische Ausscheidung. Nach 5stündigem Stehen wurde dieselbe abfiltrirt und mit einer Mischung von Alkohol und Aether digerirt. Das weisse körnige Pulver ist unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, bräunt sich beim Erhitzen stark und schmilzt unter lebhafter Zersetzung bei 262°.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{21}N_3O$.

Procente: C 77.75, H 5.91, N 11.83.

Gef. » » 77.23, » 6.10, » 11.65.

Durch Verseifen mit alkoholischem Kali gelang es das erhaltene Product in die Säure vom Schmp. 213° überzuführen; dasselbe stellt also das Nitril dieser Säure vor.

Aufspaltung der beiden isomeren Körper und der Säure vom Schmp. 213° durch Salzsäure.

Der Körper vom Schmp. 261° (5 g) wurde mit 20procentiger Salzsäure im Einschmelzrohr 2 Stunden lang auf 120° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich starker Druck und intensiver Geruch nach Benzaldehyd. Die Salzsäure war schwach gelb gefärbt, der Hauptinhalt des Rohres bestand aus einem rothbraunen Harz. In der Salzsäure konnte Ammoniak nachgewiesen werden. Das Harz wurde mittels Alkohol aus dem Rohre herausgelöst, dann die alkoholische Lösung eingedampft und der harzige Rückstand mit Ammoniak digerirt. Ebenso wurde die salzsaure Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Ammoniak aufgenommen. Aus den vereinigten ammoniakalischen Lösungen schied sich auf Zusatz von Essigsäure eine Säure ab, die wiederholt aus starker, mit etwas Alkohol versetzter Essigsäure umkrystallisirt wurde und dann unter Zersetzung bei 180° schmolz.

Der Körper vom Schmp. 197° (5 g) wurde am Rückflusskühler 2 Stunden lang mit 20procentiger Salzsäure gekocht. Schon nach kurzer Zeit zeigten sich im Kühler Oeltröpfchen und man konnte den Geruch nach Benzaldehyd wahrnehmen. Die Salzsäure wurde von der verhältnissmässig geringen Menge Harz, welches noch unveränderten Körper und Benzaldehyd enthielt, abfiltrirt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthielt neben der organischen Substanz Salmiak; er wurde mit Ammoniak aufgenommen und nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks konnte aus der Lösung durch Essigsäure eine Säure gefällt werden, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus starker, alkoholhaltiger Essigsäure zwischen 178—182° unter Zersetzung schmolz.

Die gleiche Säure vom Schmp. 179—182° liess sich auf analoge Weise erhalten, wenn man die Säure vom Schmp. 213° mit conc. Salzsäure im Einschlussrohr 3 Stunden lang auf 100° erhitzte. Neben der Säure konnten hier wiederum Ammoniak und Benzaldehyd als weitere Aufspaltungsproducte constatirt werden.

Als Benzylidenphenyltoluidoessigsäureamid sollten die beiden Körper beim Erhitzen mit Salzsäure Phenyltoluidoessigsäure liefern! Diese schmilzt aber nach Stoeckenius¹⁾ zwischen 167—170° unter Zersetzung, während unsere Säure erst bei 178° zu schmelzen begann. Da dieser Unterschied im Schmelzpunkt Bedenken erregte, wurde die Phenyltoluidoessigsäure in der üblichen Weise aus dem sehr leicht zugänglichen Nitril dargestellt.

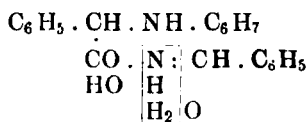
Das Nitril, welches aus Benzyliden-*p*-toluidin und Blausäure quantitativ entsteht, wurde in concentrirte Schwefelsäure eingetragen,

¹⁾ J. 1878, 779.

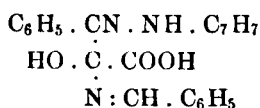
über Nacht stehen gelassen und mit Wasser verdünnt. Als hierbei keine Ausscheidung erfolgte, fällte man das Säureamid mit Ammoniak und kochte es mit verdünnter Salzsäure so lange, bis es gelöst war, worauf die salzsaure Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. Den Rückstand nahm man mit Ammoniak auf, und fällte nach dem Wegkochen des überschüssigen Ammoniaks die Säure mittels Essigsäure. Nach zweimaligem Umrückkristallisiren aus starker Essigsäure, der etwas Alkohol zugegeben worden war, schmolz die Säure zwischen 178—182° unter Zersetzung. Stoeckenius giebt also den Schmelzpunkt der Phenyltoluidoessigsäure zu niedrig an, er hatte wahrscheinlich eine unreinere Säure in Händen.

Schmilzt man die beiden isomeren Körper mit Phenylhydrazin zusammen, so erhält man neben Schmierem in reichlicher Menge Benzylidenhydrazon. Es tritt also hier die gleiche Spaltung wie durch Salzsäure ein. Das zweite Spaltungsproduct, das Amid der Phenyltoluidoessigsäure, konnte hierbei leider nicht gefasst werden, wahrscheinlich, weil es sich bei der hohen Schmelztemperatur von 200° bis 210° zersetzte.

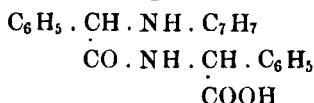
Durch vorliegende Aufspaltung wird die Constitution der beiden isomeren Körper, wie sie sich aus der Synthese ergeben hat, in willkommener Weise bestätigt; besonders der Körper vom Schmp. 197° zerfällt durch die Salzsäure leicht und glatt in Toluidophenylessigsäure, Benzaldehyd und Ammoniak:



Für die Säure vom Schmp. 213° ergibt sich aus der Spaltung nachstehende Formel als wahrscheinlichste:



denn wollte man für die Säure folgende Constitution annehmen:



so könnte man bei der Aufspaltung neben Phenyltoluidoessigsäure keinesfalls Benzaldehyd erhalten.

Anhydrid der Säure vom Schmp. 213°.

10 g Säure vom Schmp. 213° wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid digerirt; erst beim Kochen auf dem Sandbad trat Lösung ein, worauf noch einige Zeit (15 Min.) im Sieden erhalten wurde.

Beim Erkalten der Lösung schied sich eine geringe Menge unveränderter Säure aus. Beim Verdunsten des Essigsäureanhydrids erfolgte eine Krystallisation; in der Mutterlauge blieb ein schmieriger Rückstand. Die Krystalle wurden durch Behandeln mit Sodalösung von Essigsäureanhydrid und unveränderter Säure befreit und wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das so gereinigte Anhydrid krystallisirt in weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 215° ohne Zersetzung schmelzen. Es ist leicht löslich in heissem Holzgeist, Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_{23}H_{20}N_2O_2$.

Procente: C 77.47, H 5.89, N 7.86.

Gef. » » 77.13, » 5.88, » 8.21.

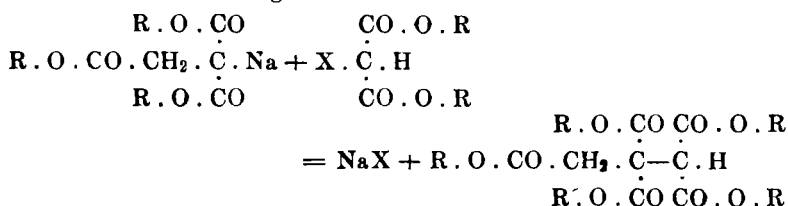
308. C. A. Bischoff: Studien über Verkettungen.

XII. Quantitativer Verlauf der Synthesen von Estern fünf-, sechs- und siebenbasischer Fettsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Riga.]

(Eingegangen am 22. Juni.)

Nach der Gleichung:



sollten bei normalem Verkettungsverlauf Ester einer fünfbasischen (Propargylpentacarbon-¹⁾) Säure entstehen. Nach der dynamischen Hypothese sind die mit .RO. besetzten kritischen Stellen (1—5; 1—6) als den Reactionsverlauf beeinflussende anzusehen.

In den folgenden Versuchen ist für R Methyl und Aethyl, für X Chlor bezw. Brom gewählt. Es bestätigte sich auch hier die aus der Hypothese gefolgerte und durch die seither studirten Verkettungen bestätigte Ansicht, dass die Erzeugung des oben formulirten normalen Verkettungsproductes relativ noch am leichtesten vor sich geht, wenn man Methyl und Brom combinirt. Zwar treten auch hierbei schon die »Ausweichproducte« auf, aber doch nicht in dem Maasse, wie bei der Aethylestercombination.

¹⁾ C. A. Bischoff und A. Emmert, diese Berichte 15, 1108; C. Füll, Dissertation, Würzburg 1886 und diese Berichte 21, 2115.