

341. S. Minovici: Ueber eine Condensation der Cyanhydrine des Benz- und Anis-Aldehyds.

[Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Bucarester Universität.]

(Eingegangen am 5. August.)

Anlässlich eines Versuches, ob es wohl möglichst sei, eine Condensation von Cyanhydrinen aromatischer Aldehyde mit Phenolen in ätherischer Lösung durch Sättigung derselben mit Salzsäuregas bei gewöhnlicher Temperatur zu erzielen, kam ich zu folgendem Ergebniss:

Mit Hydrochinon und dem Cyanhydrin des Benzaldehyds (beide in molekularen Mengen) erhält man einen sehr schönen, goldglänzenden, chlorfreien, krystallinischen Körper. Den gleichen Körper gewinnt man, wenn man Hydrochinon durch Brenzcatechin ersetzt — eine Thatsache — die beweist, dass die Phenole an der Reaction nicht theilhaft sind; dies wurde ferner durch den Nachweis bestätigt, dass der gleiche Körper unter den angegebenen Bedingungen auch bei ausschliesslicher Anwendung der Cyanhydrine entsteht.

Bei Gegenwart von Resorcin jedoch liess sich derselbe Körper nicht erhalten; es bildet sich eine rothe, harzige Masse, leicht löslich in Alkohol und Wasser, aus der durch Extraction mit Benzol geringe Mengen eines in kleinen, dünnen Blättchen krystallisirenden weissen Körpers vom Schmp. 130° erhältlich sind, dessen Eigenschaften dem von C. Beyer¹⁾ und Zinin²⁾ erzielten Mandelsäureamid entsprechen; denn dieser weisse Körper hinterlässt, mit Salzsäure von 1.15 spec. Gewicht digerirt und auf dem Wasserbade eingedampft, einen Rückstand, der, wenn man ihn mit Aether extrahirt und vom Chlorammonium abfiltrirt, nach Verdampfung des Aethers die bei 118° schmelzenden Krystalle der Mandelsäure liefert.

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$. Ber. N 9.23. Gef. N 9.34.

Diese Thatsachen bestätigen von Neuem, dass das von Tiemann³⁾ durch Digestion von Cyanhydrin mit starker Salzsäure gewonnene Mandelsäureamid vom Schmp. 190° nur als das Product einer Polymerisation betrachtet werden kann.

Condensation von Benzaldehyd-Cyanhydrin.

Zur Herstellung des oben bezeichneten Körpers, der durch Condensation des Benzaldehyd-Cyanhydrins erhalten wurde, habe ich folgendes Verfahren angewendet: 20 g Cyanhydrin, gelöst in 100 ccm absolutem Aether, werden zwei Stunden lang mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und während dieser Zeit in einem Gefäss mit Wasser

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 31, 385.

²⁾ Z. f. Chem. 1868, 711.

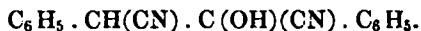
³⁾ Diese Berichte 14, 1967.

auf gewöhnlicher Temperatur gehalten. Gegen Schluss der Operation wird die Flüssigkeit bräunlich und scheidet einen öligen Krystallbrei ab, welcher nach 24-stündigem Stehen erstarrt ist und den Wänden des Gefässes anklebt. Nach wiederholtem Ausfällen mit Aether beträgt die Masse nahezu 4 g. Sie wird in wenig heissem Alkohol gelöst, in Wasser gegossen und scheidet sich dann beim Umschütteln als flockige, ziegelrothe Masse wieder ab, welche durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in kleinen, goldglänzenden Krystallen erhalten wird.

Aus der wässrigen Mutterlauge erhält man durch langsamen Zusatz einer schwachen Ammoniaklösung und starkes Schütteln einen weiteren Niederschlag von gelblicher Farbe, als schwammige Masse, die aber bald erstarrt. Die Ausbeute an krystallisiertem Körper betrug durchschnittlich 3 g. Der Körper ist in 50 Theilen Alkohol löslich, dagegen unlöslich in Wasser und beinahe unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 200—203°. Er hat weder den Charakter einer Base, noch den einer Säure und zeigt sich in verschiedener Hinsicht äusserst beständig. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr mit wasserhaltigem Alkohol auf eine Temperatur von 180—200° verändert er sich nicht. Das gleiche negative Ergebniss erzielt man mit einer Lösung in gesättigtem alkoholischem Ammoniak. Mit concentrirter Salzsäure verbindet er sich zu einem gelblich krystallinischen Salze, welches durch Wasser oder Alkohol sofort dissociirt wird. Schmp. 220° unter Zersetzung.

$C_{16}H_{12}N_2O$. Ber. C 77.41, H 4.83, N 11.29.
Gef. » 77.13, 77.36, » 5.34, 5.17, » 11.24.

Aus diesen Daten ergibt sich, dass unser Körper durch eine Condensation zweier Moleküle Cyanhydrin, unter Austritt eines Moleküls Wasser, entstanden ist und möglicher Weise nachstehende Constitutionsformel besitzt, der zu Folge er Diphenyl-dicyanäthanol wäre:



Seine Eigenschaften entsprechen aber durchaus nicht dieser Formel.

Verschiedene Versuche, diesen Körper mit Kalilauge oder in mit Salzsäuregas gesättigter Eisessiglösung in geschlossenem Rohr zu verseifen, waren ergebnisslos und lieferten ihn unverändert zurück; mit Schwefelsäure und Wasser [7 : 3] erhitzt, zersetzt er sich, und beim Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser und Abstumpfen der Säure durch Ammoniak scheidet sich ein amorphes Pulver von starkem Pyridingeruch ab.

In Alkohol suspendirt und mit Chlor behandelt, löst er sich allmählich auf. Beim Verdünnen mit Wasser fällt nichts aus. Die alkoholische Lösung liefert beim Verdampfen einen Rückstand von

Chlorammonium mit wenigen öligen Tropfen, deren Geruch und Eigenschaften dem Aethylbenzoat entsprechen.

Aus unserem Körper konnten wir noch zwei Derivate erhalten: eine Brom- und eine Nitro-Verbindung. Zur Darstellung der ersten werden 2 g Substanz in 50 ccm Eisessig gelöst und allmählich mit soviel Brom versetzt, als noch gelöst wird; beim Eingiessen der Lösung in Wasser scheidet sich dann eine gelbe Masse ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die Krystalle haben die Form von kleinen, weissen Federn: Schmp. 200°. Die Ausbeute ist quantitativ.

$C_{16}H_{11}BrON_2$. Ber. Br 23.24, N 8.56.

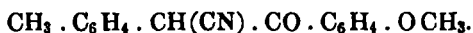
Gef. » 23.45, » 8.63.

Die Nitroverbindung gewinnt man durch Lösen des Körpers in rauchender Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur. Das Product ist in Alkohol sehr schwer löslich und beinahe unlöslich in den meisten Lösungsmitteln; Aussehen amorph. Schmp. 232°.

$C_{16}H_{11}O_3N_3$. Ber. N 14.33. Gef. N 14.19.

Condensation des Aniscyanhydrins.

Bei der Condensation des Aniscyanhydrins ist der Vorgang ein anderer, wie sich aus der Thatsache ergibt, dass das Condensationsproduct aus zwei Molekülen Cyanhydrin nur ein Stickstoffatom enthält. Der Analyse zu Folge ist seine Zusammensetzung $C_{17}H_{13}O_3N$. Es kommt ihm daher vielleicht die Constitution eines Nitrils zu:



Bei der Bereitung des Aniscyanhydrins bediente ich mich derselben Methode, die ich früher bereits bei anderen Arbeiten angewandt habe. Der Aldehyd wurde mit Kaliumcyanid ($1\frac{1}{2}$ Moleküle) in Berührung gebracht, und dieses Gemisch mit der nöthigen Menge rauchender Salzsäure behandelt. Dann wurde die ganze Masse mit absolutem Aether extrahirt, und diese Lösung in ein Gefäss mit kaltem Wasser gebracht und mit Salzsäuregas gesättigt. Gegen Schluss wird die Lösung braunroth und scheidet ein ebenfalls dunkles Oel ab, das nach 24-stündigem Stehen erstarrt und eine grosse Menge Krystalle liefert. Die mit Aether gewaschene und getrocknete Masse wird mit kaltem Wasser ausgeknetet, wobei sie eine braungelbe Farbe annimmt, dann abgesogen, getrocknet und aus absolutem Alkohol oder besser einem Gemisch von Alkohol und Wasser (3:1) umkrystallisirt. Man erhält so die Verbindung in grossen, glänzenden, weissen Blättchen. Die Ausbeute betrug $\frac{1}{5}$ des verwendeten Materials. Schmp. 145°.

$C_{17}H_{15}O_3N$. Ber. C 72.59, H 5.33, N 4.98.

Gef. » 72.71, » 5.67, » 5.21.

Dieser Körper ist in heissem Aether leicht löslich, sehr leicht in Chloroform und schwer in Benzol. Im geschlossenen Rohr mit

einem Gemisch von Wasser und Alkohol auf 180—200° erhitzt, bleibt er unverändert.

Ein Bromderivat erhielt ich durch Auflösen von 2 g des Körpers in Eisessig und Zufügen von Brom, bis kein weiterer Niederschlag mehr erfolgte, wozu 1 g Brom nöthig ist.

Der Niederschlag ist dunkelroth, löst sich recht schwer in heissem Eisessig und krystallisirt daraus wieder in kleinen, rothen Nadeln vom Schmp. 155° unter Zersetzung.

Das Bromderivat ist ziemlich unbeständig; es zersetzt sich langsam an der Luft, schneller, wenn es mit Wasser oder Alkohol in Berührung kommt. Dabei entsteht ein anderer bromhaltiger Körper, welcher aus Aether oder Alkohol in langen, zarten und rein weissen Nadeln krystallisirt. Schmp. 115°. Derselbe Körper bildet sich auch bei langsamer Verdunstung der Eisessiglösung, aus welcher das erst beschriebene Bromderivat erhalten wurde.

$C_{17}H_{14}BrO_3N$. Ber. C 56.66, H 3.88, Br 22.22, N 3.88.

Gef. » 56.39, » 4.21, » 22.32, » 3.97.

Ein Nitroderivat des ursprünglichen Körpers erhielt ich mit rauchender Salpetersäure. Die Reaction ist eine heftige, wird aber durch Abkühlung gemildert. Beim Eingiessen in Wasser fällt der Körper aus und krystallisirt aus Eisessig in kleinen Warzen. Er ist unlöslich in allen anderen Lösungsmitteln. Schmp. 200°.

$C_{17}H_{13}O_7N_3$. Ber. N 11.33. Gef. N 11.48.

Wir bemerken noch zum Schluss, dass diese Condensationen in der beschriebenen Art nur unter den angegebenen Temperaturbedingungen vor sich gehen.

342. Franz Huth: Ueber $\alpha\alpha'\alpha'$ -Tetramethyldipyridyl und die zugehörige Tetracarbonsäure.

[Mittheilung aus dem landw. technolog. Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 7. August.)

Im Jahrgang 31, S. 2280, habe ich bereits über den oben genannten Gegenstand einige Mittheilungen gemacht, welche ich heute vervollständigen will. Bei der Condensation des $\alpha\alpha'$ -Dimethylpyridins durch Natrium in Einschmelzröhren war mir stets der erhebliche Druck aufgefallen, unter dem sich die Röhren öffneten; es wurde als Ursache Wasserstoffbildung bei der Reaction angenommen, doch schien ein directer Nachweis dafür erforderlich, weil die Natriumconden-