

Umstand und die geringe Ausbeute bewogen mich, von weiteren Versuchen über etwaige Esterbildung abzusehen.

Es fragte sich nun noch, ob die beschriebene Reaktion auf die Aminobenzoesäure bzw. andere Aminosäuren der aromatischen Reihe beschränkt ist oder eine weitere Ausdehnung hat, ob sie auch für die Aminosäuren der aliphatischen Reihe gilt und ob sie auch für andere substituierte Benzoessäuren gilt. Beide Fragen sind zu bejahen: man erhält auf demselben oder ein wenig abgeändertem Wege mit Leichtigkeit aus Glykokoll und Isäthionsäure eine schwefelhaltige Säure in glasglänzenden Krystallen, die in Wasser leicht löslich ist, blaues Lackmuspapier stark rötet, dagegen bemerkenswerterweise Kongopapier nicht bläut. Andererseits liefert auch *p*-Oxy-benzoessäure eine schwefelhaltige Säure, die vermutlich der Isäthionylaminobenzoesäure analog zusammengesetzt ist.

Hierüber hoffe ich bald weitere Mitteilungen machen zu können. Auch aus Benzoessäure selbst erhielt ich durch Einwirkung von Isäthionsäure in geringer Ausbeute eine mikrokrySTALLISCHE, schwefelhaltige Verbindung, die noch nicht näher untersucht ist.

Versuche über das Verhalten der Isäthionyl-*p* aminobenzoesäure im Tierkörper, das nicht ohne Interesse ist, habe ich schon vor einiger Zeit begonnen, sie jedoch der Zeitverhältnisse wegen einstellen aufgeben müssen.

Die Versuche zur Überführung des Anästhesins in eine lösliche Verbindung werden fortgesetzt. Andererseits gedenke ich die Versuche auf die beiden schwefelhaltigen Säuren auszudehnen, deren Verhalten im Organismus ich neben dem der Isäthionsäure vor längerer Zeit untersucht habe<sup>1)</sup>, nämlich die Äthylsulfonsäure und die Diäthylensulfonsäure.

#### 142. August Albert:

##### Über Cyanhydrine und Säureamide.

[Aus dem Chem.-techn. Laborat. der Kgl. Techn. Hochschule in München.]

(Eingegangen am 23. Mai 1916.)

Die Veröffentlichung der HHrn. J. Aloy und Ch. Rabaut<sup>2)</sup> über Verseifung der benzylierten Cyanhydrine durch Essigsäure in Gegenwart von Metallsalzen zwingt mich, darauf hinzuweisen, daß die

<sup>1)</sup> Virchows Archiv 66, 315.

<sup>2)</sup> Bl. 19. Mir stand im Augenblick nur das Referat im C. 1916, I, 883 und 884 zur Verfügung.

dort geschilderte Verseifung durch Essigsäure und Zinkoxyd schon vor zwei Jahren von mir eingehend beschrieben worden ist<sup>1)</sup>.

Zuerst einiges über die Darstellung von Cyanhydrinen<sup>2)</sup>. Die Darstellung von Cyanhydrinen gelingt im allgemeinen durch direkte Addition von Blausäure an Aldehyde und Ketone. Die Methode versagt aber mitunter vollständig, auch bei Anwendung naszierender Blausäure. Mitunter ist es notwendig, sich erst die Bisulfitverbindung des Aldehyds herzustellen und auf diese eine wäßrige Cyankaliumlösung einwirken zu lassen<sup>3)</sup>. Diese zwei getrennt von einander verlaufenden Prozesse lassen sich oft sehr bequem zu einer Operation vereinigen, indem man an Stelle von Bisulfit und Cyankalium wäßrige schweflige Säure und eine wäßrige Lösung von Cyankalium benutzt. Das Verfahren gestaltet sich, kurz beschrieben, folgendermaßen: Man übergießt den Aldehyd mit kalter, wäßriger, möglichst konzentrierter, schwefliger Säure und setzt unter Kühlung und tüchtigem Rühren eine wäßrige Cyankaliumlösung hinzu. Es tritt zuerst fast vollständige Lösung des Aldehyds, darauf sofort Abscheidung des Cyanhydrins ein. Es gelingt dabei, mit 1 Mol. schwefliger Säure und 2 Mol. Cyankalium 2 Mol. des Aldehyds umzusetzen. Der Effekt ist schließlich der, daß man mit 2 Mol. Cyankalium und 1 Mol. einer zweibasischen Säure, 2 Mol. eines Aldehyds zu dem Cyanhydrin umsetzen vermag, ein Vorgang, welcher der Bildung des Cyanhydrins mit naszierender Blausäure völlig analog wäre. Die Methode gestattet die Verarbeitung einer größeren Menge von Aldehyd in einer Operation.

Eine zweite Methode zur Darstellung von Cyanhydrinen von Aldehyden, die für Laboratoriumsversuche besonders bequem ist, entsprang der Idee zur Darstellung von Aminonitrilen nach der Methode von Zelinski und Stadnikoff<sup>4)</sup>. Als ich nämlich eine wäßrige Lösung von Cyankalium und Salmiak auf eine ätherische Lösung von *o*-Nitrobenzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur einwirken ließ, entstand nicht, wie erwartet, das Aminonitril  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CN}$ , sondern das Oxynitril  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$ . Bringt man eine wäßrige Lösung molekularer Mengen von Cyankalium und Salmiak in Einwirkung auf eine Lösung von 1 Mol. Aldehyd in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, so entsteht nicht das Amino-

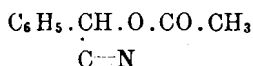
<sup>1)</sup> Vergl. meine Habilitationsschrift, München 1914, und Fußnote B. 48, 472 [1915]. Vorgetragen ferner in der Münchner Chem. Gesellsch. am 26. Juli 1915.

<sup>2)</sup> Vergl. meine Habilitationsschrift.

<sup>3)</sup> Ch. Z. 20, 90; B. 37, 942 [1904]; 39, 2336 [1906].

<sup>4)</sup> B. 39, 1722 [1906] und 41, 2061 [1908].

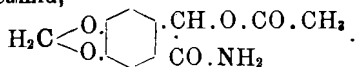
nitril, sondern die Reaktion bleibt schon bei der Zwischenstufe, dem Oxy-nitril, stehen. Die Reaktion hat sich für Aldehyde der aromatischen Reihe von großer Anwendbarkeit erwiesen. Läßt man die Lösung von Cyankalium und Salmiak auf eine Lösung des Aldehyds in einem Lösungsmittel einwirken, in dem auch das entstandene Cyanhydrin unlöslich ist, so fällt nach kurzem Schütteln (nach 2—5 Minuten) das Cyanhydrin in guter Ausbeute aus. Der *o*-Nitrobenzaldehyd, der auch in ätherischer Lösung gegen Alkalien und insbesondere gegen Cyankalium außerordentlich empfindlich ist, reagiert mit Cyanammonium ohne Bildung harziger Nebenprodukte. Die Ausbeuten sind quantitativ. Das Cyanhydrin aus dem Benzaldehyd wurde als Acetylverbindung identifiziert. Das Acetylprodukt von der Formel



siedet bei 137.8° und 11 mm<sup>1)</sup>.

Was nun die Methode zur Verseifung acylierter Cyanhydrine durch Essigsäure und Metalloxyde anlangt, so ist diese Methode nicht nur auf benzoyleerte Cyanhydrine beschränkt (vergl. dazu die oben erwähnte Arbeit der französischen Autoren), sondern auch einige acetylierte Cyanhydrine lassen sich außerordentlich leicht auf diese Weise zu den Amid en verseifen. Man löst etwa 2 g des acylierten Cyanhydrins in 10 ccm Eisessig, gibt 1 g Zinkoxyd hinzu und kocht, da sich das Zinkoxyd in Eisessig nur sehr schwer löst, unter allmählicher Zugabe von 2 ccm Wasser eine Viertel- bis eine halbe Stunde bis zur Lösung des Zinkoxyds. Die Ausbeuten sind meist über 80 %.

Dargestellt wurden auf diese Weise das schon bekannte *o*-Nitrobenzoyl-mandelsäureamid<sup>2)</sup>, aus Benzol oder Alkohol umkrystallisiert zeigt es den Schmp. 129°, ferner das Dioxymethylen-acetyl-mandelsäureamid,



Es zeigt, aus Alkohol umkrystallisiert, die Form von häufig gekreuzten, kleinen Stäbchen und den Schmp. 143°.

0.1404 g Sbst.: 0.2875 g CO<sub>2</sub>, 0.624 g H<sub>2</sub>O. — 0.1149 g Sbst: 6.5 ccm N (16°, 715 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>. Ber. C 55.70, H 4.64, N 5.91.  
Gef. » 55.85, » 4.97, » 6.17.

<sup>1)</sup> Vergl. B. 25, 1681 [1892].    <sup>2)</sup> Vergl. B. 39, 2337 [1906].

*o*-Nitro-acetyl-mandelsäureamid zeigt aus Methylalkohol den Schmelzpunkt von 128°.

7.290 mg Sbst.: 13.4 g CO<sub>2</sub>, 2.77 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 50.42, H 4.20.

Gef. • 50.13, » 4.25.

Das Amid aus dem Dioxymethylen-acetyl-mandelsäurenitril wird mit verdünnter Sodalösung bei Siedetemperatur sehr leicht weiter zur Dioxymethylen-acetyl-mandelsäure verseift. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisiert, zeigt es die Form prismatischer Stäbchen vom Schmp. 161°.

0.1377 g Sbst.: 0.2795 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 55.46, H 4.20.

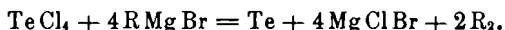
Gef. » 55.36, » 4.49.

Versuche, die Methode auch auf nichtacylierte Cyanhydrine zu übertragen, sind vorläufig noch gescheitert. Man erhält vielmehr aus dem *o*-Nitro-benzaldehyd-cyanhydrin beim Kochen mit Zinkoxyd und Eisessig neben harzigen Produkten den *o*-Nitrobenzaldehyd zurück. Dagegen lassen sich auf diese Weise auch in leidlich guter Ausbeute Benzo- und Tolunitril verseifen, nur muß man dabei die Temperatur auf etwa 130° steigern, also im Einschlußrohr arbeiten.

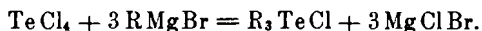
#### 143. Karl Lederer: Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Tellurtetrachlorid.

(Eingegangen am 15. Mai 1916.)

Vor einigen Jahren habe ich eine Anzahl Triaryltelluroniumsalze vom Typus R<sub>3</sub>TeHlg beschrieben. Diese Verbindungen wurden in bescheidener Ausbeute bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Tellurtetrachlorid erhalten. Die Reaktion verläuft nicht glatt, ein Teil des Tellurtetrachlorids wird zu Tellur reduziert:



Der andere Teil des Tellurtetrachlorids wird zur neuen Verbindung umgesetzt:



Die Ausbeute wird noch dadurch beeinträchtigt, daß die Telluroniumverbindung ihrerseits mit der Grignard-Lösung reagiert und zum Tellurid reduziert wird:



Ich habe auf diese Weise die Phenyl-, die *o*- und *p*-Tolyl-telluroniumverbindungen dargestellt. In einer weiteren Abhandlung habe ich gezeigt, daß die aromatischen Telluride und zwar das Diphenyltellurid

<sup>1)</sup> B. 44, 2287—2292 [1911].