

heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 188°, die in Eisessig leicht, weniger in Alkohol, Wasser und Aether, in Chloroform schwer löslich sind.

0.1757 g Sbst.: 0.3944 g CO₂, 0.0839 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 26.3 ccm N (19°, 753 mm).

C₁₀H₁₀ON₂. Ber. C 68.90, H 5.79, N 16.12.

Gef. » 69.08, » 6.04, » 16.17.

Polymerisationsproduct des Methylphenyltriketons.

2 g Methylphenyltriketon werden in 4 ccm Benzol gelöst und unter Kühlung mit 6 Tropfen Piperidin versetzt. Die Lösung färbt sich allmählich tief dunkelroth und scheidet nach einigen Tagen Krystalle ab, die jedoch nicht einheitlich sind. Man kann sie durch Auskochen mit Alkohol trennen. Der darin unlösliche Antheil ist nach der Analyse ein Product, das ohne Wasseraustritt aus zwei oder drei Molekülen Triketon entstanden ist (Aldolcondensation oder Ring?) Es lässt sich aus Eisessig umkrystallisiren, schmilzt bei 202° und bildet breite, nadelförmige, schwach gelb gefärbte Krystalle die in Alkohol, Benzol und Wasser schwer löslich sind. Von Alkali und Ammoniak wird es mit intensiv gelber Farbe aufgenommen und durch Säuren wieder gefällt.

0.0588 g Sbst.: 0.1466 g CO₂, 0.0238 g H₂O.

(C₁₀H₈O₃)_x Ber. C 68.16, H 4.58.

Gef. » 67.98, » 4.54.

Das in Alkohol lösliche Product ist wohl noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden; das analysirte Präparat schmolz bei 168° und enthielt nach der Analyse C 73.6 und H 4.46.

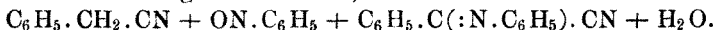
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

556. Franz Sachs und Max Goldmann: Ueber einige α-Cyanobenzylaniline und μ-Cyanazomethine.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. August 1902).

Im vorigen Jahre hatte der Eine von uns zwei Wege zur Darstellung von Anilen der Säurecyanide, R.C(:N.C₆H₅).CN, angegeben¹⁾. Diese Verbindungen liessen sich einerseits erhalten, indem man Verbindungen des Typus Benzylcyanid mit aromatischen Nitrosoverbindungen condensirte, z. B. mit Nitrosobenzol:



Andererseits konnte man sie durch Oxydation der von Tiemann beschriebenen Phenylanilidoacetonitrile, z. B. C₆H₅·CH(CN)·NH.

¹⁾ Diese Berichte 34, 494 [1901]

C_6H_5 , mit Permanganat in Acetonlösung gewinnen. Dieser Weg lieferte bessere Ausbeuten und war auch einfacher, da man hierfür die oft schwierig zu erhaltenden Nitrosoverbindungen nicht brauchte. Im Folgenden sind nach diesem zweiten Verfahren eine grössere Zahl von Azomethinen, wie Verbindungen mit dem Chromophor $C:N$ von Möhlau genannt wurden, beschrieben worden.

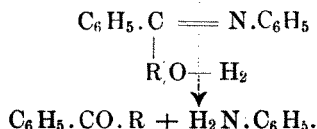
Die Cyanazomethine schliessen sich ihrer Constitution nach an jene grosse Klasse von Derivaten der Carbonsäuren an, deren wichtigste Repräsentanten wir aus den bekannten Untersuchungen von Wallach und von Pinner in den Imidchloriden, Amidineu, Imidoäthern etc. kennen gelernt haben. In der Möhlau'schen Nomenclatur sind nämlich zu bezeichnen:

$C_6H_5.CCl:N.C_6H_5$, Benzanilidimidchlorid als Phenyl- μ -chlor-azomethinphenyl,

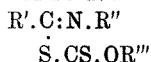
$C_6H_5.C(OR):N.C_6H_5$, Benzoësäurephenylimidoäther als Phenyl- μ -alkoxy-azomethinphenyl,

$C_6H_5.C(SH):N.C_6H_5$, Thiobenzanilid (Isoform) als Phenyl- μ -sulfhydryl-azomethinphenyl, ebenso Benzphenylamidin als Phenyl- μ -amido-azomethinphenyl, Benzylidenanilin als Phenylazomethinphenyl u. s. w.¹⁾

Allen angeführten Klassen von Azomethinen gemeinsam ist die geringe Beständigkeit. Manche, wie das Benzanilidimidchlorid, zersetzen sich schon in Berührung mit kaltem Wasser sofort, alle aber beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, indem sie durchweg Wasser aufnehmen und zwar stets so, dass der Wasserstoff zum Aminrest, der Sauerstoff zum Säurerest tritt.



¹⁾ In allerjüngster Zeit (Ber. 35, 2470 [1902]) ist durch L. Tschugaeff eine neue Klasse von Azomethinen in den »Imidoxanthiden«



aufgefunden worden, die dieser Autor durch Einwirkung von xanthogen-saurem Natrium auf Benzanilidimidchlorid erhielt. Die Imidoxanthide sind intensiv rothgefärbte Körper, die Gruppierung der Xanthogensäure verstärkt also noch mehr als Cyan und Sulfhydryl die chromophoren Eigenschaften der Gruppe $C:N$. Im Anschluss daran bemerken wir, dass wir vergeblich versucht haben, μ -Cyanazomethine aus Imidchloriden durch Umsetzung mit Cyankalium zu erhalten. Nachdem in neuerer Zeit Wohl (Ber. 34, 1923 [1901]) im Glycerin ein gutes Lösungsmittel für Cyankalium gefunden hat, wird sich vielleicht die Umsetzung in Glycerinlösung bewirken lassen.

Die Spaltung der μ -Cyanazomethine geht etwas weniger leicht vor sich als die der anderen Azomethine, ganz analog, wie ja auch die Acylcyanide, von denen sie sich ableiten, gegen Säure beständiger sind als die zugehörigen Chloride, Amide, Thiolsäuren etc. Man muss regelmässig mit verdünnten Säuren kochen, um die Zerlegung durchzuführen.

Die μ -Cyanazomethine sind ganz unempfindlich gegen den Einfluss feuchter Luft, sowie gegen Kochen mit reinem Wasser. Sie lösen sich ohne Zersetzung in concentrirter Schwefelsäure und fallen beim Verdünnen unverändert aus, falls man jede Erwärmung vermeidet; die Cyangruppe ist daher in keinem Fall verseifbar. Möglicherweise ist die Ursache eine sterische Hinderung.

Eine zweite gemeinsame Eigenschaft der Azomethine ist ihr Charakter als Chromogene. Der chromophore Charakter der Gruppe $\cdot\text{C}:\text{N}$ ist zuerst von Weil¹⁾ erkannt, vier Jahre später von Möhlau²⁾, insbesondere am Beispiele der Benzylidenverbindungen, verfolgt worden. Für die anderen Azomethine fehlen noch einschlägige Untersuchungen, auch scheinen die Gruppen Cl, OR, NH_2 die chromophore $\text{N}:\text{C}$ -Gruppe beim Eintritt in μ -Stellung in ihrer Wirksamkeit zu beeinträchtigen, da die resultirenden Imidechloride, Imidoäther und Amidine farblos sind, im Gegensatz zu dem schwach gelben Benzylidenanilin. Es wäre aber zu prüfen, ob nicht z. B. durch Einführung der Nitrogruppe in den Säurerest oder der *p*-Dimethylamidogruppe in den Anilinrest, auch hier stark gefärbte Verbindungen erhalten werden, analog wie durch die gleiche Behandlung die Farbenintensität der Benzylidenverbindungen so bedeutend gesteigert wird:

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, schwach hellgelb,

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, gelb,

$\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$, intensiv scharlachroth³⁾.

Im Gegensatz zu den Gruppen Cl, OR, NH_2 scheinen Cyan und Sulfhydryl⁴⁾ die chromophoren Eigenschaften zu stärken, denn die einfachsten Vertreter, Phenyl- μ -Cyanazomethinphenyl⁵⁾ und Thiobenzanilid, sind intensiv gelb, viel stärker als Benzylidenanilin. Derivate des Thiobenzanilids sind nach dieser Richtung noch nicht weiter untersucht, für die μ -Cyanazomethine ergibt ein Vergleich, dass ihre Färbung ungefähr in der Mitte steht zwischen den entsprechenden Benzyliden- und Azo-Verbindungen, z. B.:

¹⁾ Diese Berichte 27, 3317 [1894]. ²⁾ Diese Berichte 31, 2250 [1898].

³⁾ Diese Berichte 35, 1239 [1902].

⁴⁾ Sowie auch der Rest der Xanthogensäure, cf. S. 3320 Anm.

⁵⁾ Diese Berichte 34, 501 [1901].

Benzylidenanilin: schwach gelb.

Phenyl- μ -Cyanazomethinphenyl: citronengelb.

Benzolazobenzol: gelbstichig roth.

Benzyliden-*p*-Amidophenol¹⁾: hellgelb.

Phenyl- μ -Cyanazomethin-4-Oxyphenyl: röthlich gelb.

p-Oxybenzolazobenzol: rothgelb.

Benzyliden-*p*-Amidodimethylanilin: gelb.

Phenyl- μ -Cyanazomethin-Dimethylamidophenyl: hellroth.

p-Dimethylamidobenzolazobenzol: dunkler roth.

Auffallender Weise nähern sich einige der μ -Cyanazomethine im Schmelzpunkt den entsprechenden Azoverbindungen bis auf wenige Grade und, obwohl ein Grund dafür nicht anzugeben ist und auch einige andere im Schmelzpunkt stark von den zugehörigen Azoverbindungen abweichen, können wir diese Annäherung doch nicht nur für Zufall halten. Es sind besonders typisch folgende Fälle:

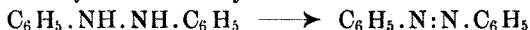
$C_6H_5.C(CN):N.C_6H_5$, Schmp. 72°	$C_6H_5.N:N.C_6H_5$, Schmp. 68°
$C_6H_5.C(CN):N.C_6H_4.NO_2(p)$, Schmp. 140°	$C_6H_5.N:N.C_6H_4.NO_2(p)$, Schmp. 137°
$C_6H_5.C(CN):N.C_6H_4.OH(p)$, Schmp. 146°	$C_6H_5.N:N.C_6H_4.OH(p)$, Schmp. 148°
$C_6H_5.C(CN):N.C_6H_4.NH.CO.CH_3(p)$, Schmp. 146°	$C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH.CO.CH_3(p)$, Schmp. 143°

Dagegen weicht z. B. sehr stark ab das α -Naphtalinderivat:

$C_6H_5.C(CN):N.C_{10}H_7$, Schmp. 103°	$C_6H_5.N:N.C_{10}H_7$, Schmp. 190°
--	--------------------------------------

Führt man in die μ -Cyanazomethine in den Säurerest die Nitro-, in den Anilinrest die Dialkylamido-Gruppe in *p*-Stellung ein, so erhält man eine ähnliche Farbenabstufung, wie oben für die Benzylidenverbindungen beschrieben. Die Verbindungen, die beide Gruppen enthalten, sind in Lösung intensiv dunkelroth, in festem Zustand grün- bis blauschwarz und von schönem Metallglanz²⁾. In vorliegender Arbeit sind Verbindungen, die im Säurerest Substituenten enthalten, nicht beschrieben, sondern nur solche, welche die Substituenten im Anilinkern enthalten.

Die Reaction, mit deren Hülfe wir die μ -Cyanazomethine erhielten, entspricht der Oxydation der Hydrazobenzole zu Azobenzolen.

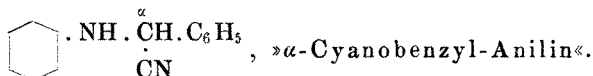


Dies ist aber auch die einzige Analogie, die zwischen Hydrazobenzolen und den Leukoverbindungen der μ -Cyanazomethine besteht.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3248 [1892].

²⁾ Diese Berichte 32, 2341 [1899]; 33, 959 [1900].

Tiemann, der diese Körper zuerst darstellte, nannte sie, wie schon oben erwähnt, »Phenylanilidoacetonitrile«. Da sich aber beim Studium von Derivaten der Tiemann'schen Verbindung aus dieser Bezeichnungsweise sehr lange und unübersichtliche Namen ergaben, sahen wir uns veranlasst, eine andere Nomenclatur statt dieser anzuwenden, und bezeichnen daher den Stammkörper:



Wie weiter unten dargelegt wird, entspricht diese Bezeichnung auch sehr wohl dem Verhalten des Körpers, der in allen Stücken als monoalkyliertes Anilin reagiert. Er schliesst sich diesen als Leukoverbindungen der Benzylidenaniline an.

In Bezug auf die Oxydirbarkeit scheinen einige Gesetzmässigkeiten vorzuliegen. Saure Substituenten im Benzylkern erhöhen die Oxydirbarkeit, indem die Verbindung $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ schon durch Luft oxydirt wird, basische vermindern sie, indem zwar noch $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ durch Permanganat oxydirt werden kann, aber nicht mehr die von Möhlau¹⁾ beschriebene Verbindung $[(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Umgekehrt wirkt Substitution im Anilinkern. Hier oxydirt sich $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ beim Durchleiten von Luft, während $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ das Oxydationsproduct nur in sehr geringer Ausbeute entstehen lässt.

Die homologen und substituirten α -Cyanobenzylaniline schliessen sich in allen wesentlichen Zügen dem Tiemann-Piest'schen Stammkörper eng an. So werden sie alle durch anhaltendes Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien gespalten, durch Säure in Benzaldehyd, Blausäure und Aminsalt, durch Alkali zum Theil in analoger Weise, zum Theil auch in Mandelsäure und Amin. Diese Reactionen machten sich besonders unangenehm bemerkbar bei Versuchen zur Herstellung von *p*-Amido- α -Cyanobenzylanilin, da sie sowohl dessen Gewinnung durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung, als durch Verseifung des zugehörigen Acetylderivates vereitelten. Eine ganz besonders hohe Empfindlichkeit besitzt das *p*-Oxy- α -Cyanobenzylanilin, das schon beim zweimaligen Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol fast quantitativ Blausäure abspaltet und in Benzyliden-*p*-Amidophenol übergeht:

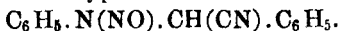


In gleicher Weise zerfällt die Substanz beim Erwärmen über ca. 60°. In geringerem Maasse zeigen auch einige andere α -Cyano-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 34, 881, 3384 [1901]; 35, 358, 375 [1902].

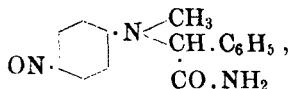
benzylaniline analoge Zersetzungserscheinungen, was meist daran bemerkt wird, dass die in reinem Zustand farblosen Amine sich etwas gelb färben. Im reinen Zustand sind überhaupt alle untersuchten α -Cyanobenzylaniline farblos, mit einziger Ausnahme des *p*-Dimethylamido- α -Cyanobenzylanilins, das auch aus reinsten Ausgangsmaterialien stets intensiv orange gefärbt erhalten wird. Auch das Säureamid, das durch Verseifung der Cyangruppe daraus entsteht, ist gelb gefärbt, ohne dass doch im Molekül eine chromophore Gruppe vorhanden wäre.

Als monosubstituirte Aniline bilden die α -Cyanobenzylaniline leicht an dem nicht substituirten Wasserstoffatom der Imidgruppe Nitrosoverbindungen des Typus:



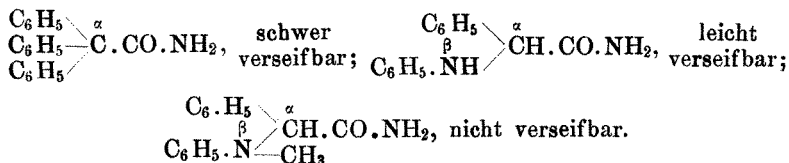
Es gelang aber weder, diese zu Hydrazinen zu reduciren, noch nach O. Fischer und Hepp¹⁾ in *p*-Nitrosoverbindungen zu verwandeln. Eine Acetylirung des freien Wasserstoffatoms in den α -Cyanobenzylanilinen ist sogar mit Hülfe von Acetanhydrid und Chlorzink nicht gelungen.

Soweit die *p*-Stelle des Anilinkerns nicht substituirt ist, besitzen die α -Cyanobenzylaniline auch die Fähigkeit, sich mit Benzaldehyd bzw. Benzotrichlorid zu Triphenylmethanfarbstoffen condensiren zu lassen und gleicherweise solche beim Kochen ihrer alkoholischen Lösungen mit Chloranil zu geben. Durch die Untersuchung dieser Farbstoffe wurden wir veranlasst, zu prüfen, ob auch secundäre Amine sich mit Benzaldehydcyanhydrin condensiren lassen, da die event. entstehenden Verbindungen als Dialkylaniline ein geeigneteres Ausgangsmaterial für die oben erwähnten Farbstoffe liefern mussten. Wir haben daher die Condensationsproducte mit Methyl-, Aethyl- und Benzyl-Anilin hergestellt, obwohl diese sich natürlich nicht in Azomethine überführen lassen. Die Farbstoffe, die sich von diesen Condensationsproducten ableiten, zeigen eine prachtvolle, blaugrüne bis blaue Farbe; soweit sie der Malachitgrünreihe angehören, fluoresciren sie schön roth. Analysenrein waren sie leider nicht zu bekommen, denn sie krystallisiren nicht, eine Erfahrung, die auch schon mit benzylsubstituirtten Triphenylmethanfarbstoffen gemacht worden ist. Die *p*-Nitrosoverbindungen, die sich von diesen Alkyl- α -Cyanobenzylanilinen ableiten, sind äusserst zersetzlich. Verseift man aber die α -Cyangruppe zuerst zum Carbonamid und nitrosirt dann, so erhält man sehr schön krystallisirte und sehr haltbare Verbindungen des Typus:

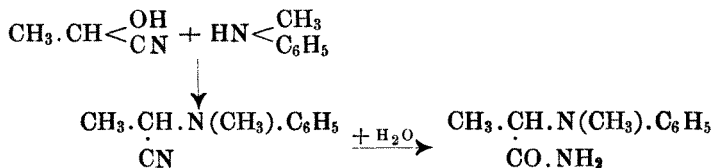


¹⁾ Diese Berichte 19, 2991 [1886].

Die erwähnten Säureamide aus Alkyl- α -Cyanobenzylanilinen sind noch in anderer Hinsicht merkwürdig. Während nämlich das Tiemann'sche »Phenylanilidoacetamid« leicht und glatt schon durch zweistündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure in die zugehörige Säure übergeführt werden kann, wird das entsprechende »Phenyl-Methylanilidoacetamid« auch durch die stärksten Angriffe nicht verseift. Eher wird das ganze, sehr beständige Molekül zersprengt, als es gelänge, dieses Ziel zu erreichen. Es ist das, unseres Wissens, der erste Fall der völligen Unverseifbarkeit eines Amids, und er scheint um so merkwürdiger, als das Wasserstoffatom, dessen Substitution die Verseifung unmöglich macht, garnicht in α -Stellung, sondern in β -Stellung zur Carbonamidgruppe steht, während sonst, z. B. bei dem sehr schwer verseifbaren Triphenylacetamid¹⁾, eine derartige Beeinflussung nur aus der α -Stellung stattzufinden pflegt:



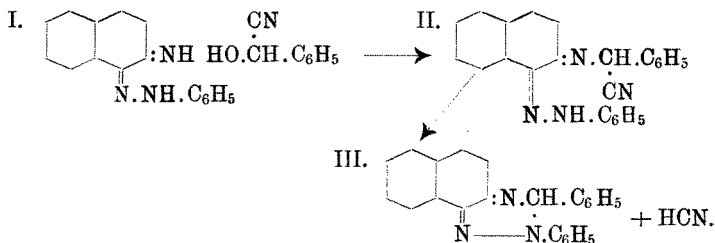
Ersetzt man die direct an Kohlenstoff gebundene Phenylgruppe in dem »Phenyl-Methylanilidoacetamid« gegen Methyl, so gelangt man zum *N*-Methylphenylalaninamid. Wir haben dieses zum Vergleich durch Condensation von Milchsäurenitril mit Methylanilin und nachfolgende Verseifung dargestellt:



Besonders zu erwähnen sind schliesslich noch einige Condensationen von Amidoazoverbindungen mit Benzaldehydecyanhydrin. Während nämlich *p*-Amidoazoverbindungen ganz glatt und normal reagiren, bilden sich aus *o*-Amidoazoverbindungen Triazinderivate, die sich als identisch erwiesen mit

213*

den Producten, die H. Goldschmidt ¹⁾ aus *o*-Amidoazokörpern durch Einwirkung von Benzaldehyd erhalten hat.



Im experimentellen Theil dieser Arbeit werden nun einige α -Cyanobenzylaniline und μ -Cyanazomethine beschrieben und zwar:

- I. Derivate primärer Monamine.
- II. Derivate von Diaminen und Aminophenolen.
- III. Derivate von Aminoazoverbindungen.
- IV. Derivate secundärer Monamine.

Experimenteller Theil.

Es erscheint zweckmässig, die allgemeinen Eigenschaften und die Darstellungsmethoden, die für die im Folgenden beschriebenen Körper in Betracht kommen, vorweg zusammenzufassen, um später Wiederholungen zu vermeiden.

Die α -Cyanobenzylaniline erhielten wir ohne Ausnahme nach der Tiemann'schen Vorschrift, indem molekulare Mengen von Amin und Benzaldehydecyanhydrin mit etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wurden.

Ist das Amin flüssig, so geht die Reaction ohne Weiteres beim Erhitzen vor sich, falls man durch Schütteln des kalten Rohrs für gehörige Mischung der Componenten gesorgt hat. Ist aber das Amin fest, so erweist es sich zur Erzielung befriedigender Aubeuten als unbedingt nöthig, das Rohr mehrere Male aus dem Ofen zu nehmen und heiss tüchtig zu schütteln, da sich sonst das Amin nicht löst. Bei den zahlreichen Versuchen ist dabei nie ein Rohr gesprungen, es ist aber natürlich trotzdem Vorsicht dringend geboten. Normaler Weise dauert die Reaction 2—2½ Stunden, und es genügt zweimaliges Umschütteln nach $\frac{3}{4}$ und 1½ Stunden. Gewöhnlich ist nach dem Erkalten im Rohr kein Druck zu bemerken. Das Condensationsproduct ist meist ölförmig abgeschieden, darüber befindet sich, falls man nicht zu viel Lösungsmittel zugesetzt hatte, das bei der Reaction gebildete Wasser als getrennte Schicht, die man mit der Pipette abheben kann; doch muss man dabei vorsichtig sein, denn es enthält stets Blausäure.

¹⁾ Diese Berichte 23, 506 [1890].

Die Ausbeute war in allen untersuchten Fällen quantitativ, sobald Reaction überhaupt eintrat. Das geschieht nämlich nicht, wenn die Basicität der Aminogruppe durch die Nachbarschaft saurer Radicale stark herabgesetzt wird. So reagiren nicht: *o*-Nitrانilin, 2,4-Dinitranilin, 2,4,6-Tribromanilin, Diphenylamin, Säureamide, Phtalimid, Phenylhydrazin und Phenylhydrazone. In einer nach Abschluss des experimentellen Theils vorliegender Arbeit publicirten Mittheilung von von Walther und Rätze¹⁾, welche die Condensation von *p*-Chlorbenzaldehydcyanhydrin mit einigen Anilinen enthält, ist berichtet, dass es den Autoren nicht gelungen ist, Reaction mit *o*-Nitro- oder *o*-Chloranilin zu erzielen, was unseren Beobachtungen entspricht. Ebenso wie Benzaldehydcyanhydrin reagirt auch nach Möhlau das Michler'sche Hydrol nicht mit Säureamiden²⁾, dagegen aber reagirte es mit Phenylhydrazin und *o*-Nitrانilin. Das Michler'sche Hydrol wirkt, im Gegensatz zum Benzaldehydcyanhydrin, nicht auf *m*-Toluidin oder *p*-Aminophenol. Verwendet man statt des Säureamids den nur wenig basischeren Harnstoff, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ statt $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, so tritt auffallender Weise die Condensation wieder mit Leichtigkeit ein³⁾.

Zur Reinigung der gewonnenen α -Cyanobenzylaniline giesst man am besten das im Rohr abgeschiedene Oel direct in eine nicht zu grosse Menge des Lösungsmittels, aus dem man umkrystallisiren will, worauf beim Anreiben meist sehr rasch das fast reine α -Cyanobenzylanilin auskrystallisirt. Kleine Mengen von Benzaldehyd und Blausäure lassen sich durch Umkrystallisiren leicht entfernen, sodass man dann analysenreine Substanz in Händen hat. Will man aber die α -Cyanobenzylaniline zu den zugehörigen Säureamiden verseifen, so braucht man sie nicht zu isoliren, sondern giesst das Oel aus dem Rohr, nachdem man die obere wässrige Schicht möglichst vollständig abgehoben hat, direct in stark gekühlte concentrirte Schwefelsäure. Dadurch erreicht man auch, dass die Verseifung sich schon im Verlaufe eines halben Tages vollendet, während mindestens zwei Tage erforderlich sind, wenn man nach Tiemann's Angabe festes Nitril in die Säure einträgt. Concentrirte Schwefelsäure ist das einzige Verseifungsmittel, das bei den α -Cyanobenzylanilinen zum Ziel führt; wie schon Tiemann festgestellt hat, spalten verdünnte Säuren und Alkalien bei längerer Einwirkung das Molekül.

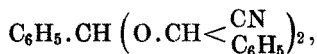
Alle α -Cyanobenzylaniline lösen sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe, eine Reaction, die weder Tiemann, noch v. Walther und Rätze bemerkt zu haben scheinen.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 278.

²⁾ Diese Berichte 35, 358 [1902].

³⁾ Benzhydrol und Harnstoff siehe diese Berichte 35, 374 [1902], Benzaldehydcyanhydrin und Harnstoff, diese Berichte 20, 2355 [1887].

Auch andere Derivate des Mandelsäurenitrils scheinen mit concentrirter Schwefelsäure charakteristische Färbungen zu geben, z. B. das ganz kürzlich von R. Stollé beschriebene Acetal von Benzaldehyd mit Mandelsäurenitril¹⁾,



das sich mit smaragdgrüner Farbe löst. Dagegen löst sich das schon in der Einleitung erwähnte α -Cyanoäthylmethylanilin fast farblos, nur ganz schwach gelb.

Zur Ueberführung der α -Cyanobenzylaniline in die entsprechenden μ -Cyanazomethine werden sie nach der Vorschrift von F. Sachs²⁾ in wenig Aceton gelöst (das alle untersuchten α -Cyanobenzylaniline sehr leicht aufnimmt) und in die in einem Kolben unter Rückflusskühlung siedende Lösung durch das Kühlerrohr eine concentrirte Lösung von Permanganat in Aceton eingegossen. Das Aceton muss aber vorher unbedingt über Permanganat destillirt und mit Kaliumcarbonat oder Chlorcalcium getrocknet werden; denn während reines Aceton in der Siedehitze 4–5 g Permanganat pro 100 g aufnimmt, löst unreines Aceton nur eine verschwindende Menge, da das Permanganat sofort von ausgeschiedenem Braunstein umhüllt wird. Es empfiehlt sich ferner, nicht viel mehr als die berechnete Menge Permanganat anzuwenden, obwohl dadurch eine dauernde Röthung der Lösung meist noch nicht hervorgebracht wird; denn es wird sonst manchmal ein grosser Theil der Substanz ganz zerstört. Den Ueberschuss des Oxydationsmittels beseitigt man am besten durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol.

Die Oxydation ist im Allgemeinen in wenigen Minuten beendet, Braunstein scheidet sich ab, der auch das Alkali quantitativ niederreisst, denn das Filtrat reagirt völlig neutral. Man kocht den Braunstein, der manchmal noch erhebliche Mengen des Oxydationsproductes enthält, nochmals mit Aceton aus, vereinigt die beiden Acetonmengen und destillirt dieses ab. Es hinterbleiben meist bräunliche Oele, die beim Verreiben mit einigen Tropfen Alkohol fast immer rasch krystallisiren. Die Ausbeute beträgt im Allgemeinen 60–80 pCt. der Theorie, doch bleibt sie in einzelnen Fällen ganz beträchtlich hinter diesem Werth zurück, so besonders beim *p*-Nitro- α -Cyanobenzylanilin, während bei der entsprechenden *m*-Nitroverbindung die Oxydation am glattesten von allen untersuchten Fällen verläuft. Auch die μ -Cyanazomethine sind sehr leicht zu reinigen, meist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol und den meisten organischen Solventien. Sie sind ausgezeichnet durch grosse Krystallisationsfähig-

¹⁾ Diese Berichte 35, 1590 [1902].

²⁾ Diese Berichte 34, 501 [1901].

keit, während mehrere höhermolekulare α -Cyanobenzylaniline nur als Harze erhalten werden konnten.

Andere Oxydationsmittel als acetonisches Permanganat führen nicht zum Ziel. Ueber einige in dieser Richtung angestellte Versuche wird weiter unten berichtet werden.

1. *Derivate primärer Monamine.*

1. α -Cyanobenzylanilin und Phenyl- μ -Cyanazomethinphenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CN})\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.

Der in der Ueberschrift zuerst genannte Körper ist, wie schon mehrfach erwähnt, zuerst von Tiemann¹⁾, der zweite von F. Sachs und E. Bry²⁾, sowie von Sachs und Witthaker³⁾ beschrieben worden. Wir haben uns nochmals mit ihnen befasst, hauptsächlich, um die merkwürdigen Erscheinungen genauer zu untersuchen, die Sachs und Bry bei der Condensation von Nitrosobenzol und Benzylcyanid beobachteten und das bei dieser Reaction entstehende Product zu vergleichen mit dem aus α -Cyanobenzylanilin durch Oxydation gewonnenen.

Der Beschreibung des α -Cyanobenzylanilins durch Tiemann und Piest wäre höchstens hinzuzufügen, dass man den Körper am besten aus Petroläther krystallisirt, aus dem man ihn in farblosen, etwas durchscheinenden, grossen Prismen erhält. Wir haben auch die Verseifung des Nitrils nach den Angaben der genannten Autoren durchgeführt, um zu prüfen, ob auch das Säureamid und die Säure sich nach der Sachs'schen Methode oxydiren liessen. Diese Versuche ergaben ein negatives Resultat, denn das Permanganat verbrannte einen Theil der Substanzen völlig, liess aber den Rest ganz unverändert.

Versuche, das Nitril zu nitiren, um dadurch entweder zu Derivaten des Nitrobenzaldehyds oder, was wahrscheinlicher war, zu Abkömmlingen des Nitranilins zu gelangen, führten nicht zum Ziel. Sobald nämlich die Salpetersäure überhaupt einwirkte, war nachher nur ein zähes, braunes Harz zu bekommen, aus dem keine krystallisirten Producte abzuscheiden waren. Vermuthlich tritt zunächst Oxydation zum Azomethin ein, das durch die Säure sofort gespalten wird, und dessen Zersetzungsproducte noch weiter von der Salpetersäure oxydirt werden.

Das durch Oxydation mit acetonischem Permanganat erhaltene Phenyl- μ -Cyan-Azomethinphenyl zeigte den Schmp. 72° und alle Eigenschaften, wie sie von Sachs und Witthaker (l. c.) beschrieben sind. Wir haben festgestellt, dass es unter gewöhnlichem Luftdruck bei $323\text{--}324^\circ$ (corr.) völlig unzersetzt siedet, sich also auch darin den anderen Azomethinklassen anreihet (z. B. Benzanilidimidchlorid Sdp.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2032 [1882].

²⁾ Diese Berichte 34, 499 [1901].

³⁾ Diese Berichte 34, 501 [1901].

310°, Benzylidenanilin Sdp. ca. 300°). Erhitzt man das μ -Cyanazomethin längere Zeit auf seinen Siedepunkt, so zersetzt es sich langsam unter theilweiser Verkohlung und Abspaltung von Blausäure.

Der von Sachs und Bry aus Nitrosobenzol und Benzylecyanid erhaltene Körper hatte sich von dem reinen μ -Cyanazomethin unterschieden durch hellere Farbe, höheren Schmelzpunkt (135°) und einen Gehalt von $\frac{3}{4}$ Mol. Wasser. Es gelang uns jetzt, wie schon als wahrscheinlich bezeichnet worden war, diesen Körper zu zerlegen in das reine μ -Cyanazomethin und das zugehörige μ -Carbonamidoazomethin, das ebenfalls schon von Sachs und Bry dargestellt war.

Dieses Ziel erreichten wir, indem wir das Rohproduct der Condensation von Nitrosobenzol und Benzylecyanid nach sorgfältigem Trocknen mit kleinen Mengen Ligroin so lange auszogen, bis es nur noch ganz schwach gelb war, und die vereinigten Ligroinmengen fractionirt krystallisirten. Zuerst krystallisirt aus diesen hellgelbes, unreines μ -Carbonamidoazomethin, später fast reines μ -Cyanazomethin. Wird dieses noch einmal aus verdünntem Alkohol krystallisirt, so ist es rein und zeigt den Schmp. 72°, wie das Sachs-Witthaker'sche Product. Schwieriger ist es, das Amid ganz rein zu erhalten, am besten wäscht man es auf Thon mit kaltem Ligroin, bis es ganz weiss ist, und krystallisirt es dann ebenfalls aus verdünntem Alkohol um. So gereinigt, zeigt es den von Sachs und Bry angegebenen Schmp. 141°. Aus diesem Befund erklärt es sich nun auch, warum das Product aus Nitrosobenzol mit concentrirter Schwefelsäure Amid lieferte, das durch Oxydation aus α -Cyanobenzylanilin erhaltene durch das gleiche Mittel aber nicht zu verseifen war. Durch das wiederholte Auflösen in concentrirter Schwefelsäure wurde nämlich das μ -Cyanazomethin, das in dem Product vom Schmp. 135° enthalten war, zerstört, und es blieb das reine μ -Carbonamidoazomethin zurück. Das reine μ -Cyanazomethin, Schmp. 72°, lässt sich, auf welchem von beiden Wegen es auch gewonnen wird, durch Schwefelsäure nicht verseifen. Wie allerdings bei der Condensation von Nitrosobenzol und Benzylecyanid, die mit Hilfe von Soda in alkoholischer Lösung bewirkt wird, das Amid sich bildet, ist nicht gelungen aufzuklären. Wir konnten nur feststellen, dass weder Soda noch freies Alkali das reine μ -Cyanazomethin verseift, andererseits sich aber auch Nitrosobenzol mit Phenylacetamid nicht condensiren lässt.

Es ist schon in der Einleitung bemerkt, dass die α -Cyanobenzylaniline sich durchaus wie monosubstituirte Aniline verhalten. Als solche sind sie daher befähigt, Nitrosoamine zu liefern; das Nitroso- α -Cyanobenzylanilin, $C_6H_5.CH(CN).N(NO).C_6H_5$, selbst erhält man am besten nach folgender Vorschrift:

5 g α -Cyanobenzylanilin werden in so viel Alkohol oder Eisessig gelöst, dass beim starken Abkühlen nichts auskrystallisirt. In die kalte Lösung giesst man die concentrirte Lösung von 1.8 g Natriumnitrit und fügt sofort 3 cem concentrirte Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) hinzu. Nach einigem Stehen gießt man in kaltes Wasser, wobei zunächst ein etwas röthlich gefärbtes Oel ausfällt, das meist in kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden abfiltrirt, im Exsiccator getrocknet und aus Petroläther umkrystallisirt. Man

erhält so grosse, sternförmig gruppirte, etwas durchscheinende Spiesse vom Schmp. 55°. Die Verbindung ist rein farblos, wird aber aus höher siedenden Lösungsmitteln leicht röthlich gefärbt erhalten. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in allen organischen Solventien. Sie giebt die Liebermann'sche Reaction. Ausbeute nahezu quantitativ.

0.2569 g Sbst.: 0.6689 g CO₂, 0.1084 g H₂O.

C₁₄H₁₁ON₃. Ber. C 70.83, H 4.67.

Gef. » 71.01, » 4.72.

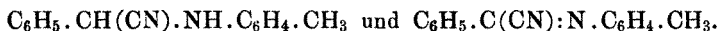
Der Versuch, die Verbindung zum zugehörigen Hydrazin zu reduciren, ergab ein negatives Resultat. Es wurde ein eigenthümlich riechendes Oel erhalten, das nicht krystallisirte, mit Benzaldehyd keinen Niederschlag gab, wohl aber auf Zusatz von Phenylhydrazin Krystalle abschied, die sich nach dem Umkrystallisiren durch den Schmp. 152—153° und ihre Rothfärbung am Licht als Benzalphenylhydrazon erwiesen. Es hat also eine Sprengung des ganzen Moleküls bei der Reduction stattgefunden.

Ebenso wenig gelang es, die Nitrosamin-Verbindung nach O. Fischer und Hepp ¹⁾ mittels alkoholischer Salzsäure in eine *p*-Nitrosoverbindung umzulagern. Beim Zusatz von viel alkoholischer Salzsäure zur Lösung des Nitrosamins in Alkohol und darauffolgendem, 1-stündigem Erwärmen auf circa 40° erhält man zwar eine intensiv braunrothe Lösung, ein Beweis, dass die Umlagerung sich vollzogen hat, auch färbt sich, wenn man die Lösung nach mehrstündigem Stehen in Wasser giesst, die Flüssigkeit vorübergehend grün, was jedenfalls ebenso wie bei dem später beschriebenen *p*-Nitroso-Methyl- α -Cyanobenzylanilin, auf einer Zerlegung des salzsauren Salzes durch Wasser beruht, aber der grüne Farbenton schlägt nach wenigen Secunden in gelb um, und es scheidet sich ein braunes Harz ab, das intensiv nach Benzylcyanid riecht und aus dem krystallisirte Producte nicht mehr zu gewinnen sind. Ganz analog verliefen Versuche mit dem α -Carbonamido- und α -Carboxy-Benzylanilin, bezw. den zugehörigen Nitrosaminen.

Sowohl das α -Cyanobenzylanilin als die zugehörigen Verseifungsproducte lassen sich mit Benzaldehyd und Benzotrichlorid durch Chlorzink leicht zu Triphenylmethanfarbstoffen condensiren. Die resultirenden Farbstoffe sind zwar recht intensiv, färben aber nur schwach, ganz analog, wie die anderen Farbstoffe der Malachitgrünreihe, die sich von monoalkyilirten Anilinen ableiten. Sie fluoresciren roth, ihre Farbe ist ein grünliches Blau, am intensivsten bei den Derivaten des Nitrils, dann folgen die der Säure, dann die des Amids. Krystallisirt sind sie weder selbst, noch ihre Leukoverbindungen zu erhalten. Mit Chloranil gekocht, geben die α -Cyanobenzylaniline und ihre Verseifungsproducte blauviolette Farbstoffe, jedenfalls der Methylviolettreihe angehörig, die aber Wolle und Seide überhaupt nicht anfärben.

¹⁾ Diese Berichte 19, 2991 [1886].

2. α -Cyanobenzyl-*p*- und -*m*-Toluidin und Phenyl- μ -Cyanazomethin-3- und -4-Methylphenyl,



Die *p*-Verbindung wurde hergestellt, um sie zu vergleichen mit dem von Sachs und Bry aus *p*-Nitrosotoluol und Benzylcyanid erhaltenen Product, die *m*-Verbindung interessirte uns, weil es Möhlau nicht gelungen war, das Michler'sche Hydrol mit dem *m*-Toluidin in Reaction zu bringen ¹⁾.

α -Cyanobenzyl-*p*-Toluidin erhält man beim Erhitzen molekularer Mengen von Benzaldehydcyanhydrin und *p*-Toluidin (5 g Toluidin, 6.5 g Cyanhydrin). Aus Alkohol weisse, fettglänzende Blättchen, aus Ligroïn hübsche Prismen; Schmp. 110°, zersetzt sich aber beim längeren Erhitzen auf 90—100° unter Abspaltung von Blausäure und Verflüssigung; kann daher nicht bei erhöhter Temperatur getrocknet werden.

0.1388 g Sbst.: 0.4127 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.2456 g Sbst.: 26.1 ccm N (16°, 765 mm). — 0.2112 g Sbst.: 22.5 ccm N (16°, 761 mm).

C₁₅H₁₄N₂. Ber. C 81.01, H 6.35, N 12.63.

Gef. » 81.09, » 6.38, » 12.44, 12.45.

Die Oxydation des Körpers liefert das Phenyl- μ -Cyanazomethin-4-Methylphenyl als einen aus verdünntem Alkohol in gelben, dünnen Nadeln von oft 3 cm Länge krystallisirenden Körper vom Schmp. 96°.

Das von Sachs und Bry aus *p*-Nitrosotoluol erhaltene Product schmolz schon bei 93—94° und war auch partiell verseift, während der Körper vom Schmp. 96° sich als reines Azomethin erwies.

0.2234 g Sbst.: 0.6728 g CO₂, 0.1109 g H₂O. — 0.2843 g Sbst.: 31.0 ccm N (16°, 767 mm).

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.78.

Gef. » 82.14, » 5.55, » 12.83.

m-Toluidin condensirt sich unter den beschriebenen Bedingungen ganz glatt mit Benzaldehydcyanhydrin. Fettglänzende, durchscheinende Blättchen aus Ligroïn, Schmp. 97°.

0.1568 g Sbst.: 17.0 ccm N (16°, 754 mm).

C₁₅H₁₄N₂. Ber. N 12.64. Gef. N 12.54.

Die Ausbeute an Phenyl- μ -Cyanazomethin-3-Tolyl beträgt gegen 80 pCt. Das nach dem Abdestilliren des Acetons hinterbleibende Oel vermischt man mit dem gleichen Volumen Alkohol und kühlt unter starkem Anreiben auf ca. —20° ab. Nur so gelingt es, Krystalle zu erhalten. Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmp. 43°.

¹⁾ Diese Berichte 35, 364 [1902].

0.1698 g Sbst.: 0.5076 g CO₂, 0.0849 g H₂O.

C₁₅H₁₂N₂. Ber. C 81.81, H 5.45.

Gef. » 81.51, » 5.59.

Die beiden hier beschriebenen Azomethintolyle, sowie das ¹⁾ von Sachs und Bry, sowie Sachs und Witthaker erhaltene Phenyl- μ -Cyanazomethin-2-Tolyl destilliren bei gewöhnlichem Druck unzersetzt.

3. α -Cyanobenzyl- α - und - β -Naphthylamin und Phenyl- μ -Cyanazomethin- α - und - β -Naphthyl,
C₆H₅.CH(CN).NH.C₁₀H₇ und C₆H₅.C(CN):N.C₁₀H₇.

5 g α -Naphthylamin und 4.7 g Benzaldehydcyanhydrin liefern in quantitativer Ausbeute das α -Cyanobenzyl- α -Naphthylamin. Farblose Blättchen aus Alkohol, leicht löslich in organischen Solventien mit Ausnahme von Lignoïn; die alkoholische Lösung färbt sich beim Kochen mit Chloranil blau. Schmp. 113°.

0.1929 g Sbst.: 0.5915 g CO₂, 0.0940 g H₂O.

C₁₈H₁₄N₂. Ber. C 83.66, H 5.46.

Gef. » 83.63, » 5.45.

Das zugehörige Azomethin ist besonders empfindlich gegen einen Ueberschuss an Permanganat. Beim Arbeiten mit der berechneten Menge Permanganat wurden dagegen 78 pCt. der theoretischen Menge an Oxydationsproduct erhalten. Das Phenyl- μ -Cyanazomethin- α -Naphthyl bildet kurze, citronengelbe Nadeln vom Schmp. 103° (aus verdünntem Alkohol). Es siedet bei raschem Destilliren unzersetzt bei 345—346° (corr.), beim längeren Erhitzen zersetzt es sich.

0.1569 g Sbst.: 14.8 ccm N (16°, 765 mm).

C₁₈H₁₂N₂. Ber. N 10.96. Gef. N 11.07.

Das α -Cyanobenzyl- β -Naphthylamin bildet, aus Alkohol oder Lignoïn krystallisirt, farblose, radial angeordnete Blättchen, die sich an der Luft etwas bräunen; es giebt aber beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Chloranil keine Färbung. Schmp. 119—120°.

0.2576 g Sbst.: 24.4 ccm N (23°, 767 mm).

C₁₈H₁₄N₂. Ber. N 10.88. Gef. N 10.70.

Die Oxydation liefert in guter Ausbeute das Phenyl- μ -Cyanazomethin- β -Naphthyl als lange, orangegelbe, schön ausgebildete Stäbchen vom Schmp. 124°. Säuren spalten es erst beim längeren Erwärmen vollständig. Bei vermindertem Druck lässt es sich unzersetzt destilliren, bei gewöhnlichem Druck siedet es oberhalb 360° unter starker Zersetzung.

0.1873 g Sbst.: 0.5789 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₈H₁₂N₂. Ber. C 84.31, H 4.72.

Gef. » 84.29, » 4.85.

¹⁾ Diese Berichte 34, 500 und 502 [1901].

4. Gebromte α -Cyanobenzylaniline und Phenyl- μ -Cyanazomethinphenyle.

Auf die Untersuchung bromsubstituierter α -Cyanobenzylaniline wurden wir geführt anlässlich einiger Versuche, das acetonische Permanganat durch andere Oxydationsmittel zu ersetzen. Ueber die Resultate sei kurz berichtet:

Salpetersäure bewirkt, wie schon früher erwähnt, nur Verharzung; verdünnte Chromsäure wirkt in der Kälte nicht ein, in der Hitze tritt Spaltung ein, kenntlich am Auftreten des Geruches nach Blausäure und Benzoëssäure; schon mässig concentrirte, wässrige Chromsäurelösung zerstört in der Kälte das α -Cyanobenzylanilin völlig unter Dunkelfärbung, ebenso wirkt Chromsäure in Eisessig. Verdünnte Essigsäure und Natriumnitrit bringen auch bei Siedehitze keine Wirkung hervor, Natriumnitrit in Eisessig erzeugt bei Gegenwart von Salzsäure das schon beschriebene Nitroso- α -Cyanobenzylanilin. Chlorkalk wirkt in neutraler Lösung nicht ein.

Mehr Aussicht auf Erfolg schien die Anwendung von Halogenen als Oxydationsmittel zu bieten. Jodlösung wird jedoch auch bei Gegenwart von Natriumacetat und längerem Erhitzen nicht entfärbt, gleichgültig ob in alkoholischer oder Eisessig-Lösung gearbeitet wird. Dagegen wird Brom in Alkohollösung durch eine Lösung des α -Cyanobenzylanilins momentan entfärbt. Als Reactionsproduct haben schon Tiemann und Piest das »2.4-Dibromanilidophenylacetonitril« = α -Cyanobenzyl-2.4-Dibromanilin erhalten und beschrieben. Wir hofften durch Abänderung der Reactionsbedingungen erreichen zu können, dass das Halogen vorwiegend oxydirend wirkte; dazu musste zunächst der frei werdende Bromwasserstoff sofort gebunden werden, da er sonst das ev. gebildete Azomethin gespalten hätte.

Wir bromirten in Eisessig, unter Zusatz von Natriumacetat zur Bindung des entstehenden Bromwasserstoffs. Wir erhielten dabei bei Anwendung von 3 Atom-Gew. Brom auf 1 Mol.-Gew. α -Cyanobenzylanilin eine geringe Menge einer Verbindung vom Schmp. 110° (lange, gelbe Nadeln, giebt bei Spaltung in alkoholischer Lösung mit Säuren Geruch nach Benzoëssäureester). Bei Anwendung von soviel Brom, dass Gelbfärbung eintrat, bildeten sich zwei Körper, die nach öfterem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 139° und 88° schmolzen ¹⁾.

Trotzdem sind beide Verbindungen nicht rein; die erste erwies sich nämlich identisch mit dem weiter unten beschriebenen Phenyl- μ -Cyanazomethin-2.5-Dibromphenyl, die zweite ist nichts weiter als das Tiemann'sche Dibromanilidophenylacetonitril. Der richtige Schmelzpunkt der ersten Verbindung liegt bei 141° , der der zweiten bei 92° .

Analyse des Productes vom Schmp. 88° : α -Cyanobenzyl-2.4-Dibromanilin.

0.2014 g Sbst.: 0.3390 g CO_2 , 0.0517 g H_2O . — 0.2211 g Sbst.: 14.6 ccm N (18° , 757 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}_2$. Ber. C 45.89, H 2.75, N 7.67.

Gef. » 45.91, » 2.87, » 7.59.

¹⁾ Näheres siehe in der Dissertation von M. Goldmann, Berlin 1902.

Den endgültigen Beweis für die angegebene Constitution der Verbindung erbrachten wir durch ihre Oxydation mittels acetonischen Permanganats. Das erhaltene Azomethin zeigte den Schmp. 141° , wie das aus dem Tiemannschen Dibromproduct vom Schmp. 92° .

Um die bromirten Producte rein zu gewinnen und mit den eben geschilderten vergleichen zu können, stellten wir diese auf die gewohnte Weise dar.

Das α -Cyanobenzyl-*p*-Bromanilin krystallisirt aus Alkohol in weissen Blättchen vom Schmp. 99° . Leicht löslich in organischen Solventien, ausgenommen kalten Alkohol und Lignoïn. Es wird durch Condensation von 5 g *p*-Bromanilin mit 3.6 g Benzaldehydcyanhydrin erhalten.

0.1849 g Sbst.: 15.7 ccm N (23° , 765 mm).

$C_{14}H_{11}N_2Br$. Ber. N 9.78. Gef. N 9.62.

Durch Oxydation mit acetonischem Permanganat erhält man in sehr guter Ausbeute hellgelbe, verfilzte Nadeln, die rein bei 118° schmelzen. In Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen glichen sie sehr dem oben erwähnten Körper vom Schmp. 110° . Es könnte sein, dass dieser zum Theil aus dem Phenyl- μ -Cyanazomethin-4-Bromphenyl bestanden hat. Noch ziemlich leicht löslich in organischen Solventien, aber doch beträchtlich schwerer als das Oxydationsproduct des α -Cyanobenzylanilins selbst.

Phenyl- μ -Cyanazomethin-4-Bromphenyl.

0.1491 g Sbst.: 0.3234 g CO_2 , 0.0455 g H_2O .

$C_{14}H_9N_2Br$. Ber. C 58.93, H 3.18.
Gef. » 59.15, » 3.34.

2.4-Dibrom- α -Cyanobenzylanilin wurde nach Tiemann durch Eintragen von Brom in eine alkoholische Lösung des α -Cyanbenzylanilins bis zur bleibenden Gelbfärbung ¹⁾ dargestellt. Natürlich kann dabei Azomethin nicht entstehen, da der gebildete Bromwasserstoff es sofort spaltet. Einmal aus Alkohol krystallisirt, zeigte die Substanz den von Tiemann angegebenen Schmp. 92° . Die Oxydation verläuft hier nahezu quantitativ. Beim Abdampfen des Acetons erhält man direct lange, hochgelbe Nadeln des Azomethins, ohne dass, wie gewöhnlich, zunächst ein Oel hinterbliebe. Die Verbindung ist leicht löslich in Benzol, Essigester, Chloroform, schwerer in Aceton und Aether, sowie heissem Alkohol und Eisessig, sehr wenig löslich in den beiden letzten Solventien in der Kälte. In diesen Löslichkeitsverhältnissen und im Aussehen stimmt sie völlig überein mit dem oben erwähnten Körper, Schmp. 139° ; ihr Schmelzpunkt liegt aber, wie erwähnt, bei 141° .

¹⁾ Diese Berichte 15, 2035 [1882].

Phenyl- μ -Cyanazomethin-2,4-Dibromphenyl.

0.3941 g Sbst.: 0.6667 g CO₂, 0.0810 g H₂O.

C₁₄H₈N₂Br₂. Ber. C 46.15, H 2.21.

Gef. » 46.14, » 2.30.

Versuche, auch das 2,4,6-Tribromanilin mit Benzaldehydecyanhydrin zu condensiren, hatten keinen Erfolg, auch nicht, wenn man die beiden Substanzen mit Chlorzink auf dem Wasserbade mehrere Stunden erhitzte, obwohl dieses Verfahren bei dem weit schwächer basischen Urethan zum Ziel führt ¹⁾).

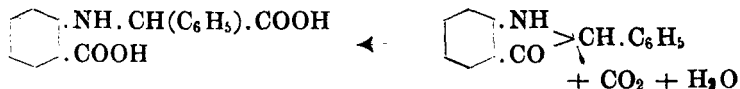
5. α -Cyanobenzylantranilsäure und ihre Verseifung.

Die α -Cyanobenzylantranilsäure ist inzwischen von v. Walther und Rätze ²⁾ beschrieben worden. Rein weisse Nadeln aus wenig Alkohol vom Schmp. 171° (nicht ganz scharf), während die oben genannten Autoren als Farbe gelb, als Schmp. 166° angeben. Die Verbindung ist leicht zersetzlich, denn sie riecht in der Wärme nach Blausäure, und ihr Schmelzpunkt sinkt beim öfteren Umkrystallisiren. Sie ist nicht ganz unlöslich in Wasser und schmeckt schwach bitter und kressenartig. Einen ähnlichen Geschmack besitzen noch einige Körper dieser Reihe, natürlich nur, soweit sie wasserlöslich sind; es ist dabei daran zu erinnern, dass das Benzylcyanid, als dessen Derivate die α -Cyanobenzylaniline ja erscheinen, sich thatsächlich im Kressenöl findet ³⁾. Das schon erwähnte α -Cyanoäthylmethylanilin schmeckt nur bitter, ohne jenen Nebengeschmack.

0.1975 g Sbst.: 19.6 ccm N (25°, 764 mm).

C₁₅H₁₂O₂N₂. Ber. N 11.09. Gef. N 11.18.

Dieses Nitril löst sich mit einem prachtvollen, blaustichigen Roth in concentrirter Schwefelsäure. Den Angaben der oben erwähnten Forscher über das zugehörige Amid und die α -Carboxybenzylantranilsäure ist nur hinzuzufügen, dass wir die Säure nur in mangelhafter Ausbeute erhielten. Versuche, die Säure, die ja eine phenylirte Phenylglycin- α -carbonsäure ist, durch Alkalischmelze oder Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ⁴⁾ oder Chlorzink in ein phenylirtes Indoxyl überzuführen:



blieben erfolglos. Wir erhielten nur gelblich-braune, zähe Schmierien, die nicht gereinigt werden konnten ⁵⁾.

¹⁾ Diese Berichte 34, 366 [1901].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 65, 276. ³⁾ Diese Berichte 7, 1293 [1874].

⁴⁾ Vorländer, diese Berichte 35, 1687 [1902].

⁵⁾ Die Versuche sind allerdings nur mit geringen Substanzmengen ausgeführt worden.

Oxydiren lässt sich die α -Cyanobenzylantranilsäure nicht, denn sie wird durch acetonisches Permanganat völlig zerstört.

Wir schliessen hier die Ergebnisse einiger Versuche über Cyanobenzylsulfanilsäure an, die aber nicht weiter verfolgt wurden. Die freie Sulfanilsäure reagirt nicht mit Benzaldehydcyanhydrin und das ist leicht verständlich, da Sulfanilsäure selbst bekanntlich als inneres Anilinsalz aufzufassen ist, Anilinsalze aber, wie wir uns am Anilinchlorhydrat überzeugten, garnicht mit Aldehydcyanhydrin sich condensiren lassen. Erhitzt man dagegen sulfanilsaures Kalium mit Mandelsäurenitril, so erhält man glatt das α -cyanobenzylsulfanilsaure Kalium, als in Wasser und Alkohol spielend lösliches und aus alkoholischer Lösung durch Aether fällbares, krystallinisches, weisses Pulver, das keinen Schmelzpunkt besitzt, sondern sich bei sehr hoher Temperatur schwarz färbt und völlig zersetzt. Es schmeckt sehr intensiv bitter und kresseartig und lässt sich mit Diazoverbindungen so wenig wie andere α -Cyanobenzylaniline combiniren. Seine Oxydation wird mit wässrigem Permanganat vorgenommen, da es in Aceton unlöslich ist, und liefert das prachtvoll krystallisirende phenyl- μ -cyanazomethinphenyl-*p*-sulfosaure Kalium in langen, glänzenden, ganz schwach gelblichen Prismen, wenn man die Lösung auf dem Wasserbade oder besser im Vacuumexsiccator verdunsten lässt. Der Eintritt der *p*-Sulfogruppe hat also auch hier, wie gewöhnlich, die Färbung stark heruntergesetzt. Der Geschmack der Verbindung ist kühlend bitter, ähnlich wie bei Salpeter, doch hält er sehr lange an. Auch dieser Körper hat keinen Schmelzpunkt, sondern färbt sich über 250° schwarz und zersetzt sich.

6. α -Cyanobenzyl-*m*-Nitrانilin und Phenyl- μ -Cyanazomethin-3-nitrophenyl.

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CN})\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$.

Gleiche Gewichtstheile *m*-Nitrانilin und Mandelsäurenitril werden entweder mit etwas Alkohol 3—3½ Stunden, oder mit etwas Aceton 2 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt und das Reactionsproduct aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Schwefelgelbe, feine Nadeln, Schmp. 109°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

0.2467 g Sbst.: 0.6009 g CO₂, 0.0993 g H₂O.

Cyanobenzyl-*m*-Nitrانilin, C₁₄H₁₁O₂N₃. Ber. C 66.37, H 4.38.

Gef. » 66.43, » 4.50.

Die Verbindung lässt sich mit Benzaldehyd und Benzotrichlorid, trotzdem die *p*-Stelle frei ist, nicht condensiren, sie giebt ebenso wenig eine Färbung beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Chloranil.

Ihr Nitrosamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{N}(\text{NO})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$, bildet, aus Alkohol oder Ligroin krystallisirt, schwach gelbliche, compacte Prismen, die bei $90-91^\circ$ nicht ganz scharf und unter starker Gasentwicklung schmelzen.

0.1425 g Sbst.: 23.9 ccm N (16° , 763 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. N 19.90. Gef. N 19.63.

Die Oxydation verläuft bei Anwendung berechneter Mengen Permanganat sehr glatt schon in der Kälte; giesst man warme Lösungen von 3 Mol.-Gew. *m*-Nitro- α -Cyanobenzylanilin und 2 Mol.-Gew. Permanganat in Aceton zusammen, so vollendet sich die Reaction unter Aufkochen in wenigen Secunden. Das Oxydationsproduct bildet lange, hellgelbe, wie Seidenfäden aussehende Krystalle vom Schmp. 120° .

0.2006 g Sbst.: 29.4 ccm N (19° , 751 mm). — 0.1752 g Sbst.: 25.7 ccm N (19° , 743 mm).

Phenyl- μ -Cyanazomethin-3-Nitrophenyl.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. N 16.77. Gef. N 16.49, 16.66.

Das α -Carbonamidobenzyl-*m*-Nitranilin wird durch Verseifung mit concentrirter Schwefelsäure aus dem Nitril erhalten. Feine gelbe Nadeln, recht schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Man verfhrt zur Verseifung genau nach der von Tiemann¹⁾ für α -Cyanobenzylanilin gegebenen Vorschrift. Löst sich auch in viel Wasser. Es ist aber gegen acetonisches Permanganat völlig beständig und schmilzt bei 151° . Das entsprechende Nitrosamin wird wieder auf die gleiche Weise erhalten. Beim Eingiessen der Eisessiglösung in Wasser scheidet es sich zunächst in glänzenden, sechseckigen Blättchen ab. Durch Auflösen in kaltem Aceton und Fällen mit Wasser kann man die Substanz reinigen, beim Erwärmen der Lösung färbt sich aber diese plötzlich gelb, und es krystallisiren dann am besten aus Alkohol umzulsende, dicke Prismen, die im Gegensatz zu den farblosen Blättchen hellgelb sind. Die Blättchen sowohl als die Prismen schmelzen bei 156° . Eine Umlagerung zu *p*-Nitrosokrpern tritt auch hier nicht ein.

7. α -Cyanobenzyl-*p*-Nitranilin und Phenyl- μ -Cyanazomethin-4-Nitrophenyl.

α -Cyanobenzyl-*p*-Nitranilin wird ganz analog wie das entsprechende *m*-Nitranilinderivat erhalten. Hellgelbe, dünne, rhombische Blättchen, sehr leicht löslich in Benzol, Aether, Eisessig, schwerer in Chloroform und Essigester, schwer in kaltem Alkohol. Schmp. 128° .

Die Oxydation verläuft wegen der Anwesenheit der sauren Nitrogruppe in *p*-Stellung sehr schlecht. Man muss ca. das anderthalb-

¹⁾ Diese Berichte 15, 2033 [1882].

fache der berechneten Menge Permanganat anwenden und dies langsam in die kochende Lösung einfließen lassen. Im Anfang der Oxydation tritt eine blutrothe Färbung auf, die später wieder verschwindet. Beim Abdampfen des Acetons erhält man ein braunes Oel, das man mit Essigester aufnimmt und mit kleinen Portionen Thierkohle kocht, bis eine Probe nicht mehr bräunlich, sondern rein gelb filtrirt. Der Essigester wird dann grösstentheils verdampft; die sehr concentrirte Lösung scheidet beim Abkühlen und Anreiben lange, citronengelbe Prismen ab, während in der Mutterlauge schmierige Producte gelöst bleiben; auch unverändertes α -Cyanobenzyl-*p*-Nitränilin ist öfters in der Mutterlauge enthalten. Die erhaltenen Krystalle werden nochmals aus Alkohol krystallisirt.

Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung liegt bei 140°.

0.1477 g Subst.: 21.5 ccm N (18°, 759 mm).

Phenyl- μ -Cyanazomethin-4-Nitrophenyl.

$C_{14}H_9O_2N_3$. Ber. N 16.77. Gef. N 16.78.

II. Derivate von Diaminen und Amidophenolen.

1. *symm.* Di- α -Cyanobenzyl-*p*-Phenylendiamin und

Phenylendis- μ -Cyanazomethinphenyl,

$C_6H_4[NH.CH(CN)C_6H_5]_2$ und $C_6H_4[N:C(CN).C_6H_5]_2$.

Theoretisch konnte die Reaction zwischen Mandelsäurenitril und *p*-Phenylendiamin nach zwei Richtungen verlaufen. Es konnte erstens nur eine α -Cyanobenzylgruppe eintreten, was zum α -Cyanobenzyl-*p*-Aminoanilin führen musste, oder es konnten zwei solcher Gruppen eintreten, dann musste sich das *symm.* Di- α -Cyanobenzyl-*p*-Phenylendiamin bilden.

Thatsächlich wurde im vorliegenden Falle stets nur das Product mit zwei α -Cyanobenzylgruppen erhalten.

Zu seiner Darstellung verfährt man folgendermaassen: 6 g *p*-Phenylendiamin (1 Mol.) werden mit 15 g Mandelsäurenitril und 15 ccm Alkohol vier Stunden im Rohr auf 100° erhitzt, wobei man am Anfang das Rohr öfters umschütteln muss. Nach Ablauf der zweiten Stunde beginnen sich im Rohr Krystalle anzusetzen, und nach vier Stunden ist der ganze Rohrinhalt zu einer compacten, citronengelben Masse erstarrt. Man krystallisirt sie aus einem Gemisch gleicher Volumina Alkohol und Essigester, muss aber unter öfterem Anreiben mindestens einen Tag stehen lassen, da die Krystallisation sehr langsam vollständig wird. Ein erheblicher Theil bleibt auch dann noch in der Mutterlauge, die, auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens concentrirt, eine zweite, ebenso langsam sich bildende Krystallisation liefert.

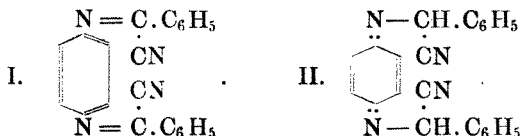
Ganz rein ist der Körper farblos; er färbt sich aber an der Luft intensiv gelb, ohne dass der Schmp. 163° sich ändert. Unter dem Mikroskop erkennt man, dass das sandige Pulver aus vierseitigen,

senkrecht abgeschnittenen, kleinen Prismen mit häufiger Durchkreuzung besteht. Es ist sehr leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester, weniger, aber noch leicht, in Chloroform und Eisessig, sehr schwer, auch in der Siedehitze, in Alkohol und Ligroin. Weder in Alkohol oder Aceton, noch in kalter, concentrirter Schwefelsäure giebt die Substanz mit Bichromat oder Eisenchlorid eine Färbung und wird schwer von ihnen angegriffen. Ebenso wenig giebt sie mit Dimethylanilin zusammen oxydirt eine Farbreaction, dagegen färbt sich ihre Lösung in Chloroform durch Bromdampf intensiv violett; die Farbe verschwindet aber bald.

0.1559 g Subst.: 22.7 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{22}H_{18}N_4$. Ber. N 16.61. Gef. N 16.69.

Die Ausbeute bei der Oxydation betrug in zwei Versuchen nur 40 pCt. der Theorie. Das beim Abdestilliren des Acetons hinterbleibende Oel wird mit Essigester aufgenommen, mit wenig Thierkohle behandelt, concentrirt und Alkohol bis zur Trübung zugefügt. Man erhält orangegelbe Prismen vom Schmp. 233°. Man kann die Substanz auch aus Benzol durch Ligroin fällen, da sie in Ligroin und Alkohol unlöslich ist. Ihre Spaltung, in acetonisch-alkoholischer Lösung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt, lieferte neben Benzoëster *p*-Phenylendiamin, das durch seine charakteristischen Farbenreactionen nachgewiesen wurde. Damit ist bewiesen, dass thatsächlich ein Azomethin der Constitution I und nicht ein Chinondiimide-derivat, II, durch die Oxydation entsteht; denn dieses hätte Chiuron und α -Amino- α -phenylessigsäurenitril liefern müssen:



0.1909 g Subst.: 0.5543 g CO_2 , 0.0741 g H_2O .

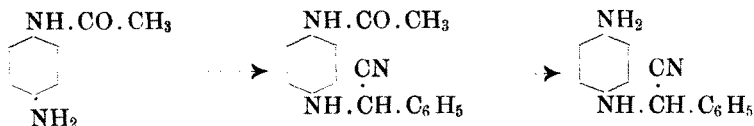
$C_{22}H_{14}N_4$. Ber. C 78.98, H 4.22.

Gef. » 79.19, » 4.34.

2. Versuche zur Darstellung des *p*-Amino- α -Cyanobenzylanilins.

Nachdem sich durch directe Condensation von gleichen Mol.-Gew. *p*-Phenylendiamin und Benzaldehydcyanhydrin das *p*-Cyanobenzyl-*p*-aminoanilin nicht hatte erhalten lassen, versuchten wir, den Körper durch Reduction des α -Cyanobenzyl-*p*-nitranilins darzustellen. Doch gelang dies weder mit sauren, noch mit alkalischen Reductionsmitteln, da stets das ganze Molekül dabei gespalten wurde und Benzaldehyd, *p*-Phenylendiamin und Blausäure erhalten wurden. Auch die *m*-Nitroverbindung konnte mit Schwefelammonium nicht reducirt werden (vergl. die Dissertation von M. Goldmann, Berlin 1902). Alsdann versuchten wir das folgende Verfahren.

Wir gedachten auszugehen vom Acetyl-*p*-Phenylendiamin, daraus mit Mandelsäurenitril das α -Cyanobenzyl-*p*-Acetaminoanilin und durch dessen Verseifung das α -Cyanobenzyl-*p*-Aminoanilin zu gewinnen.



Zur Darstellung des Acetyl-*p*-Phenylendiamins finden sich in der Literatur zwei Vorschriften, eine von Schiff und Ostrogovich — Acetylierung durch Kochen von salzsaurem *p*-Phenylendiamin mit überschüssigem Natriumacetat und wenig Wasser während zwei Stunden¹⁾ — und eine von Nietzki²⁾ — Reduction von *p*-Nitracetanilid mit Eisen und wenig Essigsäure. Es ist trotz peinlichster Einhaltung der von Schiff und Ostrogovich angegebenen Bedingungen und reiner Ausgangsmaterialien in vier Versuchen nicht gelungen, auf jenem Wege reines Acetylderivat zu erhalten; das Reactionsproduct war ein Gemisch von *p*-Phenylendiamin und Acetylderivat. Das zeigte sich bei der Condensation mit Benzaldehydcyanhydrin, indem neben dem in Alkohol löslichen α -Cyanobenzyl-*p*-Acetamidoanilin das fast unlösliche Di- α -Cyanobenzyl-*p*-Phenylendiamin isolirt wurde. Wahrscheinlich ist in jener Vorschrift die Zeit des Erhitzens zu kurz angegeben. Die Vorschrift von Nietzki liefert dagegen den Körper in nahezu quantitativer Ausbeute.

Erhitzt man 10 g Acetyl-*p*-Phenylendiamin mit 9 g Mandelsäurenitril, so erhält man eine schon im Rohr erstarrende, schwach gelbliche Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein weisse, quadratische Blättchen von Schmp. 180° liefert. Ihre Analyse bestätigte die erwartete Formel.

0.1838 g Sbst.: 25.3 ccm N (18°, 763 mm).

α -Cyanobenzyl-*p*-Acetaminoanilin.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Ber. N 15.88. Gef. N 15.96.

Leicht löslich in allen organischen Solventien, ausgenommen kalten Alkohol und Ligroin.

Durch Oxydation liefert die Substanz prachtvolle, orangerothe Nadeln des Phenyl- μ -Cyanazomethin-4-Acetaminophenyls, die, aus Alkohol zweimal umkrystallisirt, bei 146° schmolzen.

0.1615 g Sbst.: 0.4315 g CO_2 , 0.0713 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ON}_3$. Ber. C 72.94, H 4.98.

Gef. » 72.86, » 4.94.

Leider gelang es auch von diesen Verbindungen aus nicht, die freien Amine zu erhalten. Denn durch die Einführung der Acetaminogruppe ist das α -Cyanobenzylanilin so angreifbar geworden, dass es schon in wenigen Minuten durch Säuren oder Alkalien ganz gespalten wird. Das Azomethin konnte natürlich nicht mit Säuren verseift werden, denn diese spalten die Azomethine, aber auch Alkalien führen nicht zum Ziel, denn die rothgelbe

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 373.

²⁾ Diese Berichte 17, 343 [1884].

Lösung des Azomethins entfärbt sich durch Alkali völlig, was bei Bildung des Phenyl- μ -Cyanazomethin-4-Amidophenyls natürlich nicht der Fall sein könnte.

Die Verhältnisse bei der *m*-Verbindung lagen ganz ebenso. Wir benutzten hier, wegen der mangelhaften Krystallisationsfähigkeit des Acetyl-*m*-Phenylendiamins¹⁾, das entsprechende Benzoylderivat. Als Ausgangsmaterial wurde das Benzoyl-*m*-Nitrانilin genommen, für dessen Darstellung in der Literatur nur Erhitzen von *m*-Nitrانilin mit Benzoylchlorid angegeben ist²⁾. Es wurde durch Benzoyliren nach Baumann-Schotten in Acetonlösung dargestellt, ein Verfahren, das bisher, unseres Wissens, noch nicht beschrieben ist und auch für andere wasserunlösliche Körper sich bewähren dürfte.

Zu dem Zweck lösten wir 25 g *m*-Nitrانilin in 150 ccm Aceton und fügten abwechselnd portionenweise eine Lösung von 8 g Aetznatron in 30 ccm Wasser und 26 g Benzoylchlorid unter Umschütteln und Kühlung zu. Schon während der Operation scheidet sich ein Theil des Benzoylproductes aus, das schliesslich durch Wasserezusatz vollständig gefällt wird. (Ausbeute 43 g statt 44 g = 96 pCt. der Theorie).

Die Nitroverbindung wird in 50-procentigem Alkohol suspendirt und durch 1 $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen mit der berechneten Menge Eisen und wenig Essigsäure reducirt. Man erhält so das Benzoyl-*m*-Phenylendiamin in ausgezeichneter Ausbeute und direct mit dem von Bell³⁾ angegebenen Schmp. 125°, der sich beim Umkrystallisiren nicht ändert. Sehr lange, rein weisse Nadeln. Ein Product, das den von Hübner⁴⁾ angegebenen Schmp. 260° gezeigt hätte, konnten wir nicht auffinden, obwohl das Reactionsproduct in drei Fractionen zerlegt und von jeder der Schmelzpunkt gesondert genommen wurde. Es erwies sich als völlig einheitlich.

Condensirt man 20 g dieses Benzoyl-*m*-Phenylendiamins mit 11 g Benzaldehydcyanhydrin und etwas Aceton, so erhält man als Reactionsproduct ein zähes, klebriges Harz oder Oel, das bei starkem Abkühlen höchstens zu einer firnissartigen Masse erstarrt. Die gleiche unangenehme Eigenschaft besitzt übrigens auch das Condensationsproduct aus 2 Mol. Mandelsäurenitril und 1 Mol. *m*-Phenylendiamin und dessen Oxydationsproduct, sodass deren Untersuchung aufgegeben werden musste; ferner haben auch Schiff und Ostrogovich⁵⁾ schon die Erfahrung gemacht, dass die Derivate des *m*-Phenylendiamins oft auffallend schlecht krystallisiren und haben deshalb von einer längeren Untersuchung absehen müssen. Es ist ferner daran zu erinnern, dass gerade das *m*-Toluidin nicht mit Michler'schem Hydrol reagirt⁶⁾.

¹⁾ Schiff und Ostrogovich, Ann. d. Chem. 293, 380 ff.

²⁾ Diese Berichte 7, 498 [1874].

³⁾ Diese Berichte, 7, 498 [1874].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 208, 298.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 293, 380 ff.

⁶⁾ Diese Berichte 35, 364 [1902].

Dagegen verbindet sich dieses Hydrol mit *m*-Phenylendiamin ganz normal zu krystallisirtem Phenylendiamin-*m*-Dileukauramin¹⁾.

Das oben erwähnte, harzige Product war nicht weiter zu reinigen. Dass es aber das erwartete α -Cyanobenzyl-Benzoyl-*m*-Phenylendiamin war, ging deutlich hervor aus seiner Oxydation mit acetonischem Permanganat. Diese lieferte in einer Ausbeute von ca. 60 pCt. das Phenyl- μ -Cyanazomethin-3-Benzoylamino-phenyl, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CN})\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, als hellgelbe hübsche Nadelchen, die bei 139° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Solventien. Umkrystallisirt aus verdünntem Alkohol.

0.1867 g Sbst.: 0.5290 g CO_2 , 0.0801 g H_2O . — 0.1687 g Sbst.: 18.3 ccm N (19°, 769 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{ON}_3$. Ber. C 77.48, H 4.65, N 12.95.

Gef. » 77.28, » 4.80, » 12.70.

Die Verseifungsversuche verliefen an diesen Verbindungen ebenfalls resultatlos, die Aminoverbindungen waren also auch von ihren Acylderivaten aus nicht zugänglich.

3. α -Cyanobenzyl-*p*-Dimethylaminoanilin und seine Verseifung.

Ganz im Gegensatz zu dem α -Cyanobenzyl-*p*-Aminoanilin lässt sich das an der Aminogruppe zweifach methyilirte Derivat sehr leicht erhalten. Es ist schon von Sachs und Witthaker²⁾ beschrieben, doch ist die Beschreibung in einigen Punkten nicht ganz richtig.

Geht man nämlich von ganz reinem *p*-Aminodimethylanilin aus, so erhält man schöne, orangegelbe Nadelchen vom Schmp. 106°, während unreines Ausgangsmaterial den Körper roth, sehr feinkrystallinisch und vom Schmp. 104° liefert, wie er l. c. beschrieben ist. Am besten verfährt man zu seiner Darstellung wie folgt: 10 g reines *p*-Aminodimethylanilindichlorhydrat werden in ein Einschlussrohr gegeben und in möglichst wenig Wasser gelöst. Hierzu fügt man eine Lösung von 2.5 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol (in der Kälte) und schüttelt die Masse etwas um, damit sich die Umsetzung vollendet. Unbeschadet des ausgeschiedenen Chlornatriums giebt man hierauf 7.5 g Benzaldehydcyanhydrin zu, schliesst das Rohr und erhitzt drei Stunden auf 100°. Das Reactionsproduct fällt man mit Wasser, wobei das Kochsalz sich löst, filtrirt rasch ab und krystallisirt möglichst schnell aus verdünntem Alkohol.

Rein und trocken hält es sich ziemlich lange, unrein und feucht oxydirt es sich schon im festen Zustand rapid zum Azomethin auf Kosten eines anderen Theils der Substanz. Eine Menge von 30 g oxydirt sich im luftdicht verschlossenen Gefäss im Laufe eines halben Jahres völlig³⁾. Gegen kalte, verdünnte Salzsäure ist das α -Cyano-

¹⁾ Möhlau, loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 34, 503 [1901].

³⁾ Dabei fanden sich in der Masse farblose Blättchen von rhombischem Umriss, und das ganze Product roch stark nach Benzoylcyanid.

benzyl-*p*-Dimethylaminoanilin beständig und löst sich leicht zu einer schwach röthlichen Flüssigkeit, die mit einem Tropfen Eisenchlorid eine prachtvoll violette, rasch verblassende Färbung giebt. Die gleiche Reaction geben auch *p*-Aminodimethylanilin und Trimethyl-*p*-Phenylendiamin. Löst man die Substanz in Essigsäure und setzt einen Tropfen Chlorkalklösung zu, so tritt die gleiche Färbung auf, bleibt aber dann stundenlang bestehen.

Zur Verseifung wird das sorgfältig getrocknete Nitril in die 10-fache Menge concentrirter, auf ca. -20° abgekühlter Schwefelsäure feingepulvert eingetragen, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Es löst sich binnen 24 Stunden mit blutrother Farbe völlig auf, wenn man hier und da die Flüssigkeit etwas umschüttelt. Hierauf giesst man unter Vermeidung jeder Erhitzung auf das sechsfache Gewicht der Schwefelsäure an feinzerstossenem Eis und übersättigt die schwach röthliche Lösung in der Kälte mit Ammoniak. Nur bei genügender Kühlung erhält man gute Ausbeute. Es scheidet sich ein rasch erhärtendes, gelbbraunes Harz ab, das man nach einstündigem Stehen abfiltrirt. Die Substanz wird mit möglichst wenig verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit Thierkohle 3–4 Minuten gekocht, die filtrirte Lösung mit Ammoniak übersättigt und die erhaltene, jetzt hellgelbliche Masse aus Alkohol oder sehr viel Wasser umkrystallisirt. Man erhält strohgelbe Nadeln vom Schmp. $154-155^{\circ}$, deren Analyse zeigte, dass das erwartete α -Carbonamidobenzyl-*p*-Dimethylaminoanilin, $C_6H_5.CH(CO.NH_2).NH.C_6H_4.N(CH_3)_2$, vorlag:

0.1851 g Sbst.: 25.2 ccm N (22° , 760 mm).

$C_{16}H_{19}ON_3$. Ber. N 15.64. Gef. N 15.44.

Ausbeute 82 pCt. der Theorie. Es löst sich unzersetzt in kalter, verdünnter Säure und verträgt auch kurzes Kochen; beim längeren Kochen tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf. Die saure Lösung giebt die gleichen Farbenreactionen, wie die Lösung des Nitrils. Setzt man ihr einen Tropfen Dimethylanilin und dann verdünntes Eisenchlorid zu, so geht die zuerst erscheinende Rothfärbung rasch in grün über, und dieses schlägt beim Verdünnen in ein prachtvolles Kornblumenblau um. Mit etwas Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid entsteht ein in concentrirter Lösung grüner, beim Verdünnen blauer, äusserst intensiver Farbstoff, der Wolle und Seide sehr rasch anfällt und indigoblau färbt. Die salzsaure Lösung giebt keinen Niederschlag mit Platinchlorid und reducirt Goldchlorid momentan.

Als einziges von allen α -Carbonamidobenzylanilinen, die bisher untersucht sind, lässt dieses sich mit acetonischem Permanganat direct oxydiren. Das entsprechende Azomethin ist dagegen aus Phenylacetamid und Nitrosodimethylanilin nicht darzustellen. Die Oxydation

verläuft allerdings schlecht, man erhält nur ca. 30 pCt. Ausbeute und soviel auch nur dann, wenn man einen Ueberschuss an Permanganat vermeidet. Das beim Abdestilliren des Acetons zurückbleibende Oel wird mit möglichst wenig Benzol aufgenommen und in der Hitze mit Ligroin versetzt bis zur Trübung. Das Azomethin krystallisirt dann in feinen, orangegelben Nadeln aus. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in allen anderen Solventien. Es schmilzt nicht ganz scharf bei 170° unter Zersetzung.

0.1280 g Sbst.: 0.3248 g CO₂, 0.0732 g H₂O.

C₁₆H₁₇ON₃. Ber. C 71.84, H 6.41.

Gef. » 71.35, » 6.40.

Die Verbindung wird von Säuren schon in der Kälte äusserst leicht gespalten, sogar von Eisessig. In verdünnter, kalter Essigsäure löst sich das Azomethin dagegen ohne Zersetzung und giebt in dieser Lösung mit Eisenchlorid, das man mit etwas Natriumacetat versetzt, eine rothviolette Färbung, die aber im Gegensatz zu der oben beschriebenen lange bestehen bleibt.

Krystallisirt man die Verbindung aus verdünntem Alkohol um und erwärmt die noch etwas alkoholfuchte Substanz auf 75–80°, so färbt sich im Laufe von 10 Minuten die vorher orangegelbe Masse leuchtend zinnberroth. Im Schmelzpunktsröhrchen werden diese Krystalle bei ca. 152° wieder gelb und schmelzen bei 170°, wie die gelbe Substanz auch. Beim Umkrystallisiren erhält man aus allen Lösungsmitteln nur die gelbe Verbindung. Gegen die Annahme, dass es sich um eine oberflächliche Verunreinigung etwa durch Oxydation handle, spricht die Thatsache, dass die rothe Substanz bei höherer Temperatur wieder gelb wird und der Schmelzpunkt constant geblieben ist, sowie folgender Versuch: Füllt man die alkoholfuchte, gelbe Krystallmasse in ein enges Röhrchen und erwärmt so auf ca. 80°, so geht die Umwandlung durch die ganze Masse vor sich, obwohl die Luft jetzt nur beschränkten Zutritt hat. Trocknet man die feuchte Substanz im Vacuumexsiccator, so ändert sie ihre Farbe nicht, sondern bleibt gelb. Diese merkwürdigen Erscheinungen zu erklären, reicht die Annahme einer allotropen Modification oder einer Stereoisomerie nicht aus; denn es ist schwer denkbar und bisher kein Fall bekannt, dass eine Modification, die sich bei höherer Temperatur in eine zweite umlagert oder umwandelt, bei noch höherer Temperatur aus dieser zurückgebildet würde.

Um das α -Carbonamidobenzyl *p*-Dimethylaminoanilin in die zugehörige Säure zu verwandeln, lösten wir es in seinem zehnfachen Gewicht ca. 10-procentiger Schwefelsäure, kochten damit zwei Stunden am Rückflusskühler, übersättigten mit Ammoniak und dampften auf dem Wasserbade zur Trockne. Nahm man dann mit kaltem Wasser auf, so hinterblieb eine braungelbe, krümelige Masse, die durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol allmählich hellgelb wurde und ihren anfänglichen Schmp. 95–96° langsam auf 100° erhöhte. Die Substanz löst sich in warmer Säure unter Zersetzung, indem der

Geruch des Benzaldehyds auftritt, ist dagegen ganz unlöslich in Alkali. Dieses Verhalten bewies, dass nicht die gesuchte Säure



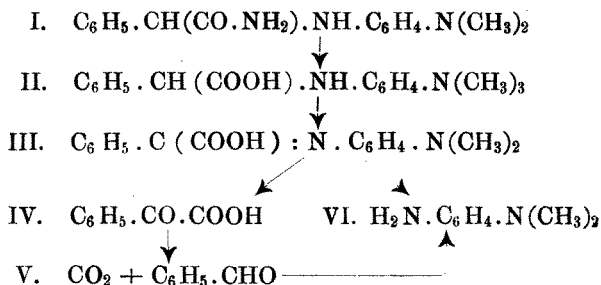
vorliegen konnte. Thatsächlich ergab die Analyse, dass das Product aus dem schon öfters¹⁾ beschriebenen Benzyliden-*p*-Amidodimethylanilin bestand, dessen Schmelzpunkt zu 101° angegeben wird.

0.2010 g Sbst.: 0.5891 g CO₂, 0.1296 g H₂O. — 0.1873 g Sbst.: 20.3 ccm N (16°, 747 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. Ber. C 80.28, H 7.19, N 12.53.

Gef. » 79.94, » 7.21, » 12.40.

Seine Entstehung kann nur folgendermaassen erklärt werden. Zunächst wird das Amid I zur Säure II verseift. Diese aber ist, da jetzt an dem Methin die stark saure Carboxylgruppe steht, jedenfalls sehr oxydabel, das entstehende Azomethin III wird aber sofort gespalten in Benzoylameisensäure IV und Amin VI. Die Benzoylameisensäure verliert Kohlensäure und liefert Benzaldehyd V, der sich beim Uebersättigen mit Ammoniak sofort mit dem in Freiheit gesetzten *p*-Amidodimethylanilin verbindet.



Auf diese Weise erklärt sich auch das Auftreten des Geruchs nach Benzaldehyd beim Kochen der sauren Lösung des α -Carbonamidobenzyl-*p*-Dimethylaminoanilins. Eine Zwischenstufe der Reaction festzuhalten, ist allerdings nicht gelungen, dagegen liess sich eine Gasentwicklung (Kohlensäure) nachweisen.

4. α -Cyanobenzyl-*p*-Oxy- und -*p*-Aethoxy-Anilin; Phenyl- μ -Cyanazomethin-4-Oxyphenyl.

Das α -Cyanobenzyl-*p*-Oxyanilin ist sehr wenig beständig. Stellt man es auf die gewöhnliche Weise unter Zusatz von Alkohol dar und krystallisirt zweimal aus verdünntem Alkohol um, so färbt es sich gelblich und ergiebt bei der Analyse 9.9 pCt. Stickstoff, während das α -Cyanobenzyl-*p*-Oxyanilin 12.5 pCt., das Benzyliden-*p*-Amidophenol¹⁾

¹⁾ Diese Berichte 25, 3248 [1893].

aber 9.0 pCt. verlangt. Es ist also fast quantitativ Blausäure abgespalten worden.



Um das α -Cyanobenzyl-*p*-Amidophenol rein zu erhalten, erhitzt man 5 g *p*-Amidophenol mit 6.1 g Mandelsäurenitril und 15 ccm wasserfreiem Aceton im Rohr 2½ Stunden auf 100°, fällt das Product in der Kälte mit Wasser und wäscht es auf Thon mit absolutem Alkohol, bis es völlig farblos ist, worauf man sofort im Vacuum-exsiccator möglichst rasch trocknet. Weisse Blättchen. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, verliert es Blausäure und schmilzt unscharf zwischen 175—180° (Benzylidenamidophenol schmilzt bei 182—183°). Schon beim Erwärmen auf 50—60° tritt allmählich Abspaltung von Blausäure ein.

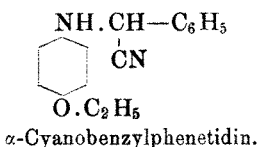
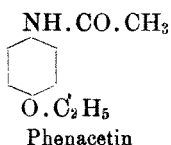
0.1945 g Sbst.: 0.5349 g CO₂, 0.1000 g H₂O.

C₁₄H₁₂ON₂. Ber. C 74.94, H 5.39.

Gef. » 75.00, » 5.75.

Es löst sich in kalter, verdünnter Alkalilauge mit schwach röthlicher Farbe, zersetzt sich aber momentan beim geringsten Erwärmen der Lösung. Benzhydrol lässt sich mit *p*-Amidophenol nicht condensiren, leicht aber mit *p*-Phenetidin. Dementsprechend ist auch das α -Cyanobenzyl-*p*-Phenetidin eine relativ beständige Verbindung.

Zu seiner Darstellung condensirt man gleiche Gewichtstheile *p*-Phenetidin und Benzaldehydecyanhydrin unter Zusatz von Aceton und fällt das Product mit Wasser. Zur Entfernung von Verunreinigungen, die aus dem käuflichen Phenetidin stammen, rührt man die Krystallmasse mit verdünnter Chromsäurelösung zu einem dünnen Brei an und lässt einige Stunden stehen. Hierauf wäscht man sorgfältig mit verdünntem Ammoniak und Wasser aus, trocknet die Krystalle und reinigt sie aus Benzollösung durch Ligroïnzusatz bis zur Trübung. Man erhält schwach gelbliche, rhombenförmige Blättchen vom Schmp. 85°. Der Körper war besonders deshalb interessant, weil er in seiner Constitution dem Phenacetin sehr ähnlich ist:



Er hat aber keine fieberstillende Wirkung, da er in Wasser gänzlich unlöslich ist.

0.1940 g Sbst.: 18.5 ccm N (16°, 764 mm).

C₁₆H₁₆ON₂. Ber. N 11.13. Gef. N 11.17.

Die Oxydation des *p*-Oxy- α -Cyanobenzylanilins musste zu dem von F. Sachs schon im D. R.-P. 121974 beschriebenen Phenyl- μ -Cyanazomethin-4-Oxyphenyl führen, das in jener Vorschrift aus *p*-Nitrosophenol und Benzylecyanid dargestellt wird. Aber das wie gewöhnlich erhaltene Product wich nicht unbeträchtlich von der Beschreibung des Patentes ab. Während nämlich dort die Farbe als braun, der Schmelzpunkt zu 155° angegeben ist, erhielt ich aus verdünntem Alkohol prächtige, rothgelbe, feine Nadeln vom Schmp. 146°. Eine Analyse bewies indessen, dass der dargestellte Körper die erwartete Zusammensetzung habe:

0.1197 g Subst.: 0.3314 g CO₂, 0.0502 g H₂O.

C₁₄H₁₀ON₂. Ber. C 75.64, H 4.54.

Gef. » 75.51, » 4.69.

Hierauf stellten wir auch die in dem Patente beschriebene Verbindung nochmals dar und constatirten, dass auch auf diesem Weg der gleiche Körper erhalten wird, wenn man nur sorgfältig die letzten Spuren des Benzylecyanids entfernt, die allerdings hartnäckig anhaften. Auffällig ist, dass hier die unreine Verbindung höher schmilzt als die reine. Wir fanden den Schmelzpunkt der braunen Substanz jetzt allerdings nur 150—152°, natürlich nicht sehr scharf. Am raschesten erhält man die reine Verbindung auf folgendem Wege:

Je 5 g Nitrosophenol und Benzylecyanid werden in 100 ccm Alkohol zusammen gelöst, in der Siedehitze 10 g 33-procentige Natronlauge zugefügt und durch Kochen die Reaction beendet, was man an der tiefbraunrothen Farbe leicht erkennt. Nun fügt man eine möglichst concentrirte Lösung von 5 g wasserfreiem Chlorcalcium in wenig Wasser unter Umrühren zu. Der dicke, fein krystallinische, gelbe Niederschlag des Calciumsalzes wird abgesaugt und mit Alkohol-Aether bis zum Verschwinden des Geruchs nach Benzylecyanid gewaschen, hierauf in Wasser suspendirt und durch Kochen mit Essigsäure das fast reine Azomethin in röthlichgelben Flocken abgeschieden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmilzt die Verbindung ebenfalls bei 146°. Sehr charakteristisch ist folgende Erscheinung: Löst man das Azomethin in nicht zu wenig Alkohol und giebt allmählich zu der siedenden Lösung heisses Wasser, so scheidet sich plötzlich eine ungemain voluminöse, rothgelbe Gallerte aus, die erst im Verlauf einiger Stunden sich in die feinen Nadeln der gewöhnlichen Form zurückverwandelt. Die Substanz löst sich mit intensiver rother Farbe in Alkali, färbt aber weder in neutraler, noch essigsaurer, noch alkalischer Lösung pflanzliche oder thierische Faser.

5. Bis- α -Cyanobenzyl-*p*-Diaminodiphenyl,

Bis-[Phenyl- μ -Cyanazomethin]-Diphenyl,

[C₆H₅.CH(CN).NH.C₆H₄]₂ und [C₆H₅.C(CN):N.C₆H₄]₂.

Durch Erhitzen der berechneten Mengen (2 Mol.-Gew.) Benzaldehydcyanhydrin und (1 Mol.-Gew.) Benzidin erhält man gelbe Nadel-

chen, beim Umkrystallisiren aus Aceton und Wasser Octaëder vom Schmp. 201—202°.

0.1641 g Sbst.: 19.4 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{28}H_{22}N_4$. Ber. N 13.52. Gef. N 13.32.

Bei der Oxydation fällt das neue Product bereits in der Wärme aus; es wird dem Braunstein durch Benzol oder Essigester entzogen. Kreuzweise gelagerte, intensiv gelbe Nadeln vom Schmp. 252°.

0.1203 g Sbst.: 0.3601 g CO_2 , 0.0509 g H_2O . — 0.0512 g Sbst.: 6.0 ccm N (17°, 766 mm).

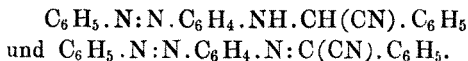
$C_{28}H_{18}N_4$. Ber. C 81.95, H 4.43, N 13.65.

Gef. » 81.63, » 4.70, » 13.71.

Diese beiden Präparate wurden von Hrn. W. Lewin dargestellt und analysirt.

III. Derivate von Amidoazoverbindungen.

1. *p*-Azophenyl- α -Cyanobenzylanilin und Phenyl- μ -Cyanazomethinphenylenazobenzol,



Durch zweistündiges Erhitzen von 10 g *p*-Aminoazobenzol und 6.8 g Benzaldehydcyanhydrin mit 20 ccm Alkohol erhält man das gewünschte α -Cyanobenzylderivat, das, aus Alkohol krystallisirt, sehr schöne, bronzefarbige Nadeln vom Aussehen des Aminoazobenzols, doch ohne dessen charakteristischen, bläulichen Oberflächenschimmer, bildet. Es schmilzt bei 116° zu einer rothen Flüssigkeit. Im Gegensatz zu den anderen α -Cyanobenzylanilinen bildet die Verbindung leicht Salze, wenn man wässrige Säure zu ihrer Lösung in Alkohol oder Aceton setzt, doch löst sie sich nicht direct in wässrigen Säuren. Die Farbe der Salzlösungen ist intensiv roth und unterscheidet sich von der der Aminoazoverbindung durch das Fehlen des bläulichen Schimmers, den diese besitzen. Sogar mit Essigsäure bildet sich ein Salz; doch färbt die Lösung der Salze Wolle und Seide nicht. Setzt man zu der Lösung des salzsauren Salzes Platinchlorid, so fällt ein Platinsalz in grossen, rothen, prächtig metallglänzenden Blättern aus, Goldchlorid degegen wird reducirt.

0.2229 g Sbst.: 33.8 ccm N (19°, 773 mm).

$C_{20}H_{16}N_4$. Ber. N 17.99. Gef. N 17.75.

Die Oxydation der Verbindung verläuft auch bei diesem complicirteren Molekül ganz normal und liefert ca. 60 pCt. Ausbeute an Azomethin. Es wird aus absolutem Alkohol krystallisirt, in welchem es in der Wärme ziemlich schwer, in der Kälte fast unlöslich ist.

Aehnlich sind die Löslichkeitsverhältnisse bei Eisessig, ganz unlöslich ist es in Ligroin und Wasser, leicht in den anderen Solventien. In reinem Zustand stellt die Verbindung ein orangerotes Krystallpulver dar vom Schmp. 138—139°, das aus pfropfenzieherartig gedrehten oder spiralförmig gerollten Gebilden besteht.

0.2051 g Sbst.: 0.5814 g CO₂, 0.0840 g H₂O.

C₂₀H₁₄N₄. Ber. C 77.35, H 4.54.

Gef. » 77.31, » 4.58.

Säuren spalten die Verbindung sehr leicht, was man am Auftreten der intensiven Farbe der Aminoazobenzolsalze erkennt. Für die Vergleichung der μ -Cyanazomethin- mit der Azo-Gruppe in Hinblick auf die relative Stärke ihrer chromophoren Eigenschaften ist folgende Zusammenstellung von Interesse:

C₆H₅.N:N.C₆H₄.N:N.C₆H₅, rothe Blätter;

C₆H₅.N:N.C₆H₄.N:C(CN).C₆H₅, orangeroth;

C₆H₅.C(CN):N.C₆H₄.N:C(CN).C₆H₅, orange gelb (S. 3340).

Es zeigt sich hier sehr schön, dass die Azomethingruppe schwächer ist als die Azogruppe. Noch schwächer gefärbt ist auch hier die entsprechende Benzylidenverbindung¹⁾:

C₆H₅.CH:N.C₆H₄.N:CH.C₆H₅, hellgelb.

Ganz analog dem *p*-Aminoazobenzol verhält sich das 1-Benzol-azo-4-Naphtylamin. Man erhält zunächst die Verbindung:

C₆H₅.N:⁽¹⁾N.C₁₀H₆.NH.⁽⁴⁾CH(CN).C₆H₅,

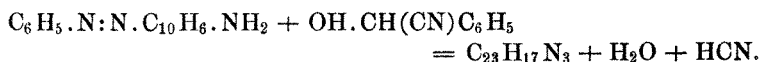
schön rothe, gelb schillernde Blättchen aus Ligroin, Schmp. 142°, mit blauer Farbe löslich in concentrirter Schwefelsäure; durch Oxydation entsteht ein anscheinend in Nadelchen krystallisirendes Azomethin von gelblich-rother Farbe, das sich bei ca. 198° völlig zersetzt. Es löst sich wenig in heissem, fast nicht in kaltem Alkohol und Eisessig. Man krystallisirt es aus einem Gemisch von Alkohol und Essigester.

2. Benzaldehydcyanhydrin und 1-Benzolazo-2-Naphtylamin.

Ganz anders als auf *p*-Aminoazoverbindungen wirkt Mandelsäurenitril auf *o*-Aminoazokörper ein. Erhitzt man, wie gewöhnlich, gleiche Mol.-Gew. Benzolazo- β -Naphtylamin und Benzaldehydcyanhydrin mit Alkohol zwei Stunden auf 100°, so tritt nur sehr geringfügige Reaction ein; besser schliesst man beide Componenten mit wenig Chloroform ein und erhitzt 4 Stunden auf 130—140°.

¹⁾ Möhlau, diese Berichte 31, 2252 [1898].

Im Rohr ist neben einer rothen Schmiere ein helles Pulver abgeschieden. Zur Trennung löst man mit Aether die rothe Masse auf, das Pulver hinterbleibt schwach gelblich gefärbt und wird durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol farblos erhalten. Die Aetherlösung des rothen Körpers wird verdampft, das hinterbleibende Harz in Eisessig aufgenommen, etwas Essigsäureanhydrid zugegeben und zwei Stunden unter Rückfluss gekocht¹⁾. Dabei entweichen grosse Mengen von Blausäure, die Lösung wird hellroth und scheidet auf Zusatz von Wasser einen gelblichen Körper aus, der sich nach öfterem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol mit dem zuerst aus dem gelben Pulver erhaltenen als identisch erweist. Rein isolirt wurden 69 pCt. der Theorie. Die Analyse erwies, dass der Körper unter Austritt von Wasser und Blausäure aus den Componenten entstanden war:



Die Substanz war schwer verbrennlich und wurde mit Bleichromat gemischt.

0.1770 g Sbst.: 0.5315 g CO₂, 0.0837 g H₂O. — 0.1866 g Sbst.: 0.5600 g CO₂, 0.0886 g H₂O. — 0.1975 g Sbst.: 21.1 ccm N (17°, 769 mm).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3$. Ber. C 82.33, H 5.11, N 12.54.
Gef. » 81.90, 81.85, » 5.29, 5.31, » 12.51.

Die Substanz zu Analyse 1 und 2 war gesondert hergestellt.

Dass in dieser Verbindung keine Azogruppe mehr vorhanden sein kann, bewies schon ihre Farblosigkeit. Es zeigte sich, wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde (S. 3326), dass sie mit einer von H. Goldschmidt²⁾ aus Benzaldehyd und Benzolazo-naphtylamin erhaltenen Verbindung der gleichen Zusammensetzung identisch ist. Der Schmelzpunkt wurde von uns zwar um 5° höher, bei 198°, gefunden, indessen stimmen alle übrigen Eigenschaften überein. Auch Goldschmidt fand bei der Analyse die gleichen Werthe (C 81.97, H 5.28, N 12.59).

Das Zwischenproduct II (S. 3326) liegt vielleicht in dem rothen Harz vor, das theils im Rohr, theils beim Kochen mit Eisessig Blausäure abspaltet.

IV. *Derivate secundärer Monamine.*

1. Methyl- α -Cyanobenzylanilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, haben wir die Condensation von Mandelsäurenitril und secundären Anilinen deshalb untersucht, weil die entstehenden Verbindungen als dialkyilirte aromatische Amine Ausgangsmaterial für eine grosse Reihe von Farbstoffen liefern müssten.

¹⁾ cf. Meldola, Journ. Chem. Soc. 57, 239.

²⁾ Diese Berichte 23, 506 [1890].

Thatsächlich hat sich diese Erwartung erfüllt; technischer Verwendung dürfte wohl im Wege stehen, dass die Verbindungen sämtlich unlöslich in Wasser sind.

Das α -Cyanobenzylmethylanilin erhält man in quantitativer Ausbeute durch Condensation von 20 g Monomethylanilin mit 25 g Mandelsäurenitril und 25 ccm Alkohol. Wir bemerken hier, dass sich die Reaction mit Benzaldehydcyanhydrin in manchen Fällen zur Charakterisirung, besonders aromatischer Amine, sehr gut eignen dürfte, da hierbei jedes sauer oder alkalisch reagirende Mittel vermieden wird, die Producte meist ausgezeichnet krystallisiren, und ausserdem die Oxydation mit acetonischem Permanganat sofort eine sichere Unterscheidung bietet, ob ein primäres oder secundäres Amin vorliegt. Tertiäre Amine wirken natürlich überhaupt nicht auf Mandelsäurenitril. Insbesondere, wenn die Baumann-Schotten'sche Benzoylirungsmethode in Folge besonderer Löslichkeitsverhältnisse sich nicht anwenden lässt, dürfte diese Reaction sich zur Charakterisirung von Aminen eignen. Allerdings lassen sich die secundären Amine nur schwer wieder aus ihren α -Cyanobenzylverbindungen zurückgewinnen.

Methyl- α -Cyanobenzylanilin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, fettglänzenden Blättchen, aus absolutem Alkohol und Ligroin in compacten, durchscheinenden Prismen vom Schmp. 67°. Es ist unlöslich in Wasser, spielend löslich in den meisten organischen Solventien.

0.2189 g Sbst.: 0.6322 g CO, 0.1219 g H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 19.4 ccm N (24°, 763 mm).

C₁₅H₁₄N₂. Ber. C 81.01, H 6.35, N 12.64.

Gef. » 80.60, » 6.38, » 12.64.

10 g der Verbindung wurden mit 5 g Benzaldehyd (bzw. 7 g Benzotrichlorid) und 2 g trockenem Chlorzink 2½ Stunden auf dem Wasserbade unter häufigem Umrühren erhitzt. Die entstandene, grünlich metallglänzende Masse löste sich leicht in Alkohol; der Farbstoff war von prachtvoll kornblumenblauer Farbe mit äusserst intensiver, bluthrother Fluorescenz und färbte Wolle und Seide in alkoholischer Lösung in sehr schönen blauen Tönen. Die Fluorescenz wird erst durch Einführen der sauren Gruppe in die α -Stellung des Benzyls hervorgerufen, die entsprechenden Malachitgründerivate aus Methylbenzylanilin sind zwar auch blau, fluoresciren aber nicht. Auch hier konnten weder Leukobase, noch Farbstoff krystallisirt erhalten werden.

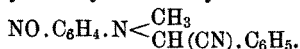
Die alkoholische Lösung des Methyl- α -Cyanobenzylanilins färbt sich, mit Chloranil gekocht, rein und intensiv blau.

Die dem Nitrosodimethylanilin analoge *p*-Nitrosoverbindung des α -Cyanobenzylmethylanilins erwies sich, wie das nach den Erfahrungen bei den Umlagerungsversuchen am Nitrosoamin des α -Cyanbenzylanilins (S. 3330) mit einiger Wahrscheinlichkeit vorausgesehen werden durfte, als äusserst zersetzlich.

10 g des Methyl- α -Cyanobenzylanilins werden in 150 g Eisessig gelöst und bis zum Gefrieren eines Theils des Lösungsmittels abgekühlt. Dazu giebt man die concentrirte Lösung von genau 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in Wasser, so rasch, als ohne nennenswerthe Gasentwicklung möglich ist, und fügt sofort 10 g concentrirte Salzsäure (spec. Gewicht 1.19) hinzu, indem man durch starkes Kühlen stets das völlige Schmelzen des Eisessigs hindert. Die intensiv braunrothe Flüssigkeit wird nach 2—3 Minuten in ihr vierfaches Volumen Eiswasser gegossen und ausgeäthert. Das salzsaure Salz der Nitrosobase zerfällt durch das Wasser sofort, und die freie Base geht mit intensiv und rein grüner Farbe in den Aether. Sollte sich der Aether gelb bis braun färben, so ist nicht genügend gekühlt worden und die Nitrosoverbindung zersetzt; eine weitere Verarbeitung ist dann zwecklos. Die grüne Aetherschicht wird nun bis zur völligen Neutralisation im Scheidetrichter vorsichtig mit ganz verdünnter Natriumbicarbonatlösung durchgeschüttelt, andere Neutralisationsmittel bewirken Verharzung der Substanz. Auch kann man die so neutralisirte Lösung nicht trocknen, denn selbst geglühtes Natriumsulfat bewirkt Zersetzung. Man engt unter ganz schwachem Erwärmen die Lösung durch einen übergesaugten Luftstrom ein; scheidet die concentrirte Flüssigkeit Wasser ab, so filtrirt man durch ein mit Benzol getränktes Filter und wiederholt das eventuell später noch einmal. Beträgt endlich das Volumen noch 30—40 ccm, so versetzt man mit dem fünffachen Volumen Petroläther. Die Flüssigkeit trübt sich und färbt sich gelblich, beim Schütteln setzt sich die Trübung als braunes Harz fest an die Wände des Gefäßes. Man reibt mit einem Glasstab an und beobachtet, wann sich an dieser Stelle grünlich gelbe Krystalle ansetzen. Beginnt dies, so giesst man von dem Harz in ein bereit gestelltes trocknes Gefäß, prüft, ob sich beim starken Schütteln noch Harz absetzt, giesst eventuell in ein drittes Gefäß über und lässt schliesslich unter öfterem Anreiben und Umschütteln mehrere Stunden in der Kälte stehen. Es haben sich dann in einer Ausbeute von 15—20 pCt. des theoretischen Betrages hellgrüne Blättchen der gesuchten Nitrosoverbindung ausgeschieden, die zur Reinigung am besten in trockenem Aether gelöst und mit Petroläther gefällt werden. Dabei wird die Ausbeute noch verschlechtert, da die Fällung nicht vollständig ist; indess ist es unbedingt nöthig, die Verbindung sofort zu reinigen, da sie sich sonst selbst im zu eschmolzenen Rohr schon in wenigen Stunden in ein braunschwarzes Harz verwandelt, das intensiv nach Blausäure und Benzylcyanid riecht, ebenso wie das zuerst durch Petroläther aus der Aetherlösung gefällte Harz.

Die reine Verbindung bildet grünstichig gelbe Blätter, die sich bei 80° verfärben und bei 83°, ohne zu schmelzen, unter Gasentwicklung völlig zersetzen. Ganz rein hält sie sich im Vacuumexsiccator und im Dunkeln einige Wochen, sonst zersetzt sie sich in wenigen Tagen. Es empfiehlt sich daher, zur Analyse frisch bereitete Substanz zu verwenden. Wenn unrein, zersetzt sich die Substanz auch in Lösung beim Erwärmen auf ca. 60° sehr rasch. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, Aceton, etwas weniger in Benzol und Alkohol, schwer in Petroläther.

p-Nitroso-Methyl- α -Cyanobenzylanilin,



1. 0.1602 g Sbst.: 0.4214 g CO₂, 0.0762 g H₂O. — 2. 0.2197 g Sbst.: 32.4 ccm N (23°, 756 mm). — 3. 0.1044 g Sbst.: 14.4 ccm N (18°, 757 mm).

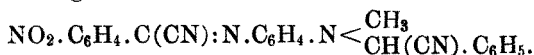
C₁₅H₁₃O₂N₃. Ber. C 71.65, H 5.21, N 16.77.

Gef. » 71.74, » 5.32, » 16.56, 15.86 (No. 3).

Die Substanz zu Analyse 3 war 4 Tage in einem Präparatenrohr mit festschliessendem Kork aufbewahrt gewesen und sah ganz unzersetzt aus. Salze der Nitrosobase konnten wegen der grossen Tendenz zur Verschmierung nicht isolirt werden.

Auch in dieser Verbindung zeigt sich wieder, wie sehr der Eintritt der Cyangruppe die Eigenschaften der Benzylaniline modificirt; denn die *p*-Nitrosobenzylaniline sind ganz beständige und haltbare Körper.

Um die Verbindung als Nitrosoderivat sicher zu kennzeichnen, haben wir sie der Condensation mit Nitrobenzylcyanid nach der Vorschrift von Ehrlich und Sachs¹⁾ unterworfen. Zu diesem Zweck wurden 0.22 g des sehr voluminösen Nitrosokörpers und 0.15 g Nitrobenzylcyanid in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst und die siedende Lösung mit drei Tropfen Piperidin alkalisch gemacht. Sofort trat der charakteristische Farbumschlag von grün nach roth ein; die Condensation wurde durch kurzes Kochen beendet und die Lösung stark abgekühlt. Es fiel ein dunkelrothes Pulver in einer Ausbeute von 0.25 g aus, das einmal aus viel Alkohol umkrystallisirt, bei 174° unter Zersetzung schmolz. Die saure, alkoholische Lösung entfärbt sich beim Erwärmen sofort, indem das Azomethin gespalten wird. Diesem muss folgende Constitution zukommen:



Die Analyse bestätigte diese Formel.

0.1047 g Sbst.: 0.2668 g CO₂, 0.0442 g H₂O.

C₂₃H₁₇O₂N₅. Ber. C 69.81, H 4.33.

Gef. » 69.50, » 4.72.

Den Dialkylanilinen entspricht das Methyl- α -Cyanobenzylanilin auch darin, dass es sich glatt und unter den nämlichen Bedingungen wie jene nitriren lässt, was die α -Cyanobenzylaniline, wie erinnerlich, nicht thun (S. 3329). Man löst es zu diesem Zweck in Eisessig und giebt langsam und unter Kühlung die für 1 Mol. berechnete Menge concentrirter Salpetersäure hinzu²⁾. Die Flüssigkeit färbt sich gelbroth und scheidet bald gelbliche Krystalle ab, die auf Zusatz von Wasser vollständig ausfallen. Sie werden aus verdünntem Alkohol

¹⁾ Diese Berichte 32, 2346 [1899].

²⁾ cf. Weber, diese Berichte 10, 761 [1877].

mehrmals umkrystallisirt und bilden dann schwach gelbliche, büschelförmig vereinigte Prismen vom Schmp. 127°. Es lag ein Mononitroderivat, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{CN}) \end{smallmatrix} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, vor.

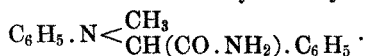
0.1891 g Sbst.: 0.4658 g CO_2 , 0.0844 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 67.36, H 4.90.

Gef. » 67.18, » 4.99.

Auch hier verliefen Versuche, aus der Nitro- oder Nitroso-Verbindung durch Reduction die zugehörige Aminoverbindung zu erhalten, so resultatlos, wie beim *p*-Nitro- α -Cyanobenzylanilin. Es trat Spaltung in Methyl-*p*-Phenylendiamin, Benzaldehyd und Blausäure ein.

2. α -Carbonamidobenzylmethylanilin,



Da zu hoffen war, dass nach Verseifung der Cyangruppe die *p*-Nitrosoverbindungen der Alkyl- α -Cyanobenzylaniline etwas beständiger würden, haben wir auch hier die Verseifung des Nitrils durchgeführt. Am raschesten und besten führt folgende Vorschrift zum Ziel:

36 g Monomethylanilin und 44 g Benzaldehydcyanhydrin werden mit 50 ccm Alkohol drei Stunden erhitzt. Die Substanz wird noch flüssig unter Vermeidung von Temperaturen über $+10^\circ$ in 300 ccm conc., mit Eis-Kochsalz-Mischung gekühlte Schwefelsäure eingetragen. Die tiefrothe Lösung lässt man 24 Stdn. stehen, giesst dann in $1\frac{1}{2}$ L Eiswasser und übersättigt mit Ammoniak. Das Amid fällt zuerst ölig aus und erhärtet rasch zu festen Krusten. Die Ausbeute an dem fast reinen Rohproduct beträgt 76 g, statt 78 g, wie die Theorie fordert. Zur Analyse wird das Präparat aus sehr viel Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Weisse Nadeln, Schmp. 133°, schwer löslich in Wasser, Aether, Ligroin, wenig in Benzol, Chloroform, Essigester, leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig.

0.1715 g Sbst.: 17.9 ccm N (25° , 763 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Ber. N 11.69. Gef. N 11.73.

Die Triphenylmethanfarbstoffe aus diesem Körper sind weniger intensiv als die aus dem Nitril. Die Fluorescenz des Malachitgrün-derivates ist kaum mehr merklich. Sie krystallisiren nicht und färben die thierische Faser nur langsam und schwach an.

Das *p*-Nitrosoderivat ist auf ähnliche Weise herzustellen, wie das oben besprochene, doch ist es beständiger.

10 g α -Carbonamidobenzylmethylanilin werden in Eisessig gelöst und stark abgekühlt. Man giesst hierauf die concentrirte Lösung von 4 g Natriumnitrit und sofort 15 ccm rauchende Salzsäure ein, doch braucht man nicht so stark zu kühlen, wie bei dem vorstehend beschriebenen Nitrosokörper des

Nitrils. Die tiefrothbraune Lösung beginnt bald, gelbe Nadelchen auszuscheiden: man giesst nach ca. 5 Minuten auf 500 g feingestossenes Eis, wobei sich alles mit gelber Farbe klar auflöst und neutralisirt unter Kühlung mit Ammoniak. Bei einem gewissen Punkt, wo die Säure noch nicht völlig neutralisirt ist, schlägt die Farbe nach grüngelb um; und die Lösung trübt sich durch Ausscheidung des Base; es folgt daraus, dass auch die Salze dieser Nitrosoverbindung von sehr viel Wasser zersetzt werden. Man giebt schliesslich einen Ueberschuss von ca. 10 ccm Ammoniak zu und lässt ein bis zwei Stunden in Eis stehen. Durch Umrühren lässt sich die Abscheidung der Base zwar beschleunigen, doch ballt sie sich dabei leicht zu dunkelgrünen, schleimigen Klumpen zusammen, die erst nach längerer Zeit erstarren und viel Verunreinigungen einschliessen. Ganz vermeiden lässt sich die Bildung solcher Klumpen wohl überhaupt nicht. Abgesehen von ihnen besitzt die ausgeschiedene Nitrosoverbindung hellgelbgrüne Farbe. Die Ausbeute beträgt 7—8 g, einmal stieg sie sogar auf 10 g = 89 pCt. der Theorie. Man krystallisirt die Substanz aus möglichst wenig Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um und erhält so sehr flächenreiche, grasgrüne Krystalle, die keinen festen Schmelzpunkt haben, sondern rasch erhitzt sich bei 183° bräunlich färben und bei 185—186° unter heftigem Aufschäumen sich völlig zersetzen. Aus diesem Grunde muss die Substanz sehr vorsichtig und mit langer Kupferspirale verbrannt werden. Trotzdem fielen die Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff etwas zu hoch aus.

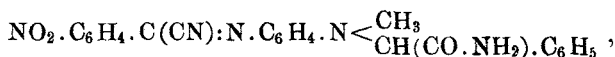
0.2286 g Sbst.: 0.5632 g CO₂, 0.1221 g H₂O. — 0.1789 g Sbst.: 24.2 ccm N (17°, 751 mm).

C₁₅H₁₅O₂N₃. Ber. C 66.86, H 5.61, N 15.65.

Gef. » 67.19, » 5.98, » 15.53.

Die Verbindung ist fast unlöslich in Wasser, Aether, Ligroin, mässig in Benzol und Chloroform, leicht in heissem Eisessig und Alkohol, spielend in Aceton.

2 g der Nitrosoverbindung werden mit 1.2 g Nitrobenzylecyanid in 25 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und mit drei Tropfen Ammoniak versetzt. Momentan tritt heftige Reaction ein, es wird noch kurze Zeit gekocht und dann abgekühlt; die Lösung verwandelt sich in einen dicken Brei von Krystallen des Azomethins. Ausbeute quantitativ. Zwei Mal aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Verbindung dunkelpurpurfarbige kleine Pyramiden mit bläulichem Reflex, die bei 182° etwas zusammensintern, aber erst gegen 200° sich völlig zersetzen. Sie sind mit gelber Farbe in Wasser etwas löslich. Dieser complicirte Körper hat die Constitutionsformel:



wie aus seiner Analyse sich ergibt:

0.1754 g Sbst.: 0.4273 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.1519 g Sbst.: 22.5 ccm N (18°, 757 mm).

C₂₃H₁₉O₃N₅. Ber. C 66.77, H 4.63, N 16.98.

Gef. » 66.44, » 4.67, » 17.03.

Auch diese Verbindung muss vorsichtig verbrannt werden.

Als Analogon des Nitrosodimethylanilins giebt die *p*-Nitroverbindung eine Reihe prächtiger Farbstoffe. Sie ist sehr gut haltbar, sowohl an der Luft als im geschlossenen Gefäss. Von den Farbstoffen führen wir die folgenden an, die durch Erhitzen der Componenten in Eisessiglösung gewonnen werden:

mit α -Naphtylamin: scharlachroth,

mit β -Naphtylamin: fuchsinroth. Beides scheinen Earhodinfarbstoffe zu sein; sie färben thierische Faser nicht und werden durch Alkali sofort zerstört. Die folgenden Verbindungen sind wohl Phenoxazine, Analoga des Meldolablaus und Gallocyanins:

mit β -Naphtol: blauviolet, saure Lösung färbt tannirte Baumwolle blauviolet.

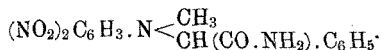
mit Resorein: sehr intensiv violet. Alkalilösung färbt Wolle und Seide, saure Lösung tannirte Baumwolle rothsichtig violet.

mit Gallussäure: blaugrün, färbt in saurem Bade Wolle dunkelgrün bis schwarz, Seide grün.

mit 2,7-Dioxynaphtalin: dunkelblau, färbt in saurem Bade Wolle blaugrün, Seide schön blau.

Zum Theil ziehen die Farbstoffe auch auf die gewöhnlichen Beizen. Sie sind meist gegen das Licht recht beständig.

Die Nitrirung des Methyl- α -Carbonamidobenzylanilins verläuft etwas anders als die des α -Cyanobenzylmethylanilins. Verfährt man nach der dort gegebenen Vorschrift, so erhält man ein Gemisch, das vorwiegend aus einer Dinitroverbindung besteht, die daraus schliesslich durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol rein erhalten wird. Nach der Analogie des Dimethylanilins darf man schliessen, dass es die *o-p*-Dinitroverbindung ist. Die Ausbeute ist natürlich mangelhaft und wird durch Anwendung von mehr Salpetersäure sehr verbessert. Intensiv gelbe, glitzernde Kryställchen, die sich je nach dem Tempo des Erhitzens bei 170—172° heftig zersetzen, daher vorsichtig zu verbrennen sind.



0.1556 g Sbst.: 22.7 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1303 g Sbst.: 18.9 ccm N (18°, 769 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N}_4$. Ber. N 16.95. Gef. N 16.69, 16.95.

Es ist zur Darstellung dieser Verbindung am besten, das Amid in Eisessiglösung mit 2 Mol.-Gew. concentrirter Salpetersäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade gelinde zu erwärmen. Man erhält sie dann fast rein.

Fast ausschliesslich eine Mononitroverbindung entsteht, wenn man zu der Lösung des Methyl- α -Carbonamidobenzylanilins (10 g) in Eisessig zunächst 10 ccm concentrirte Schwefelsäure giebt, möglichst stark abkühlt und nun langsam ein Gemisch von 5 g concentrirter Schwefelsäure und 2.8 g concentrirter Salpetersäure unter Schütteln

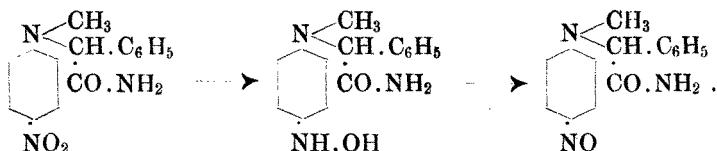
zufließen lässt. Man lässt $\frac{1}{2}$ Stunde in der Kälte stehen, giesst in Eiswasser und krystallisiert aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle. Hellgelbe Blättchen, wenig löslich in Wasser, Aether, Ligroin, nicht leicht in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton, Essigester. Schmp. 210° unter heftiger Zersetzung.

0.1734 g Sbst.: 0.3998 g CO_2 , 0.0845 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$. Ber. C 63.11, H 5.30.

Gef. » 62.88, » 5.45.

Die Ausbeute beträgt 10 g = 80 pCt der Theorie. Die *p*-Stellung der Nitrogruppe wird dadurch bewiesen, dass der Körper sich in wässrig-acetonischer Lösung mit Zinkstaub und Chlorammonium in der Kälte zu einem Hydroxylamin reduciren lässt, das seinerseits durch Oxydation mit verdünnter, essigsaurer Bichromatlösung in das Nitroso-Methyl- α -Carbonamidobenzylanilin übergeht, für dessen Nitrosogruppe die *p*-Stellung wohl als ausgemacht gelten darf. Identificirt wurde dieses durch den Schmp. 185 – 186° und sein Azomethin mit Nitrobenzyleyanid.



Reductionsversuche mit der Nitroso- und der Nitro-Verbindung, die zum Amin führen sollten, schlugen auch hier wegen Spaltung des Moleküls fehl. Man erhält Schmierer, in denen sich Benzaldehyd und ein *p*-Phenylendiamin nachweisen lassen.

Sehr ähnlich den beschriebenen Verbindungen des Methylanilins sind die gleichfalls dargestellten, aber nur flüchtig untersuchten Abkömmlinge des Aethyl- und Benzyl-Anilins. Aethyl- α -Cyanobenzylanilin ist flüssig, erstarrt auch in der Kältemischung nicht und lässt sich, wenigstens bei gewöhnlichem Druck, nicht destilliren. Durch Verseifung liefert es ein schön krystallisirendes Amid vom Schmp. 135° (das entsprechende Methylderivat schmilzt bei 133°).

0.1540 g Sbst.: 0.4251 g CO_2 , 0.0993 g H_2O .

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. C 75.52, H 7.13.

Gef. » 75.28, » 7.21.

Das Benzyl- α -Cyanobenzylanilin ist dagegen fest; weisse Nadeln aus Alkohol, Schmp. 134° .

0.1822 g Sbst.: 15.2 ccm N (17° , 757 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$. Ber. N 9.41. Gef. N 9.64.

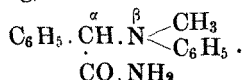
Beide Nitrile und die entsprechenden Amide liefern Triphenylmethanfarbstoffe, die Aethylverbindungen von sehr schön blaugrüner Nuance. Die Nitrosoverbindungen aus den Nitrilen sind gleichfalls ungemein unbeständig, die aus den Amiden sind stabiler, doch spaltet die Aethylverbindung, in feuchtem Zustande erwärmt, quantitativ die Nitrosogruppe wieder ab und bildet das Aethyl- α -Carbonamidobenzylanilin zurück. In reinem Zustand sieht diese Nitrosoverbindung dem Nitrosodiäthylanilin ganz auffallend ähnlich und besitzt auch dessen blauen Oberflächenschimmer. Das Benzyl α -Carbonamidobenzylanilin bildet ein sehr beständiges Nitrosoproduct, und dieses liefert, mit Aminen und Phenolen in Eisessiglösung erhitzt, besonders schöne Farben. Die Condensationsproducte der beiden letztgenannten Nitrosokörper mit Nitrobenzylcyanid sind dem entsprechenden methylirten Product zum Verwechseln ähnlich; rothe, krystallinische Pulver mit blauem Oberflächenschimmer, die ziemlich niedrige Zersetzungspunkte besitzen. Beim Aethylderivat liegt er bei 137—140°, beim Benzylkörper um 119°.

3. Verseifungsversuche mit den Alkyl- α -Carbonamidobenzylanilinen.

Wie schon in der Einleitung kurz angedeutet, gelingt es auf keine Weise, die α -Carbonamidobenzylalkylaniline in die zugehörigen Säuren überzuführen; die Versuche sind besonders mit dem Methyl- und Aethyl-Derivat, weniger eingehend mit dem Benzylkörper, angestellt worden.

Tagelanges Kochen mit verdünnter Mineralsäure veränderte die Amide garnicht, auch Erhitzen mit verdünnten Säuren im Einschlussrohr bis 150°, sogar 8-stündige Einwirkung concentrirter Salzsäure bei 120° brachte keine Veränderung hervor, abgesehen davon, dass durch den Geruch etwas Benzaldehyd nachweisbar war. Mehrstündiges Kochen mit Aetzkali oder Aetzbaryt ist ohne Erfolg, ein über den Kolben gehängtes Lakmuspapier wird nicht im geringsten geläut. Nach 18-stündigem Kochen mit Barytwasser war ein gelbliches, zähes Harz entstanden, aus dem ein krystallisirtes Product nicht zu gewinnen war, von der erwarteten Säure war aber nichts gebildet, denn durch Behandeln des Harzes mit verdünntem Alkali ging nichts in Lösung und aus dem barythaltigen Filtrat fiel beim Neutralisiren nichts aus. Ein Theil des Ausgangsmaterials war unverändert geblieben. Sehr ähnlich war das Resultat beim Erhitzen mit concentrirtem alkoholischem Kali auf 120—130°. Als nach 6 Stunden geöffnet wurde, war deutlicher Ammoniakgeruch zu bemerken, indessen wurde neben wenig gelbem Harz die Hauptmenge unverändert zurück-erhalten. Die bekannte Verseifungsmethode mit Nitrit und concentrirter Schwefelsäure war im vorliegenden Fall nicht anwendbar, da zunächst die beschriebenen Nitrosokörper entstehen und diese durch die Schwefelsäure theils verharzt, theils in Farbstoffe verwandelt werden.

Auf das Eigenthümliche der hier auftretenden Wirkung eines Substituenten in β -Stellung,



sowie auf die Verseifbarkeit des analogen Methylphenylalanin-amids ist schon in der Einleitung aufmerksam gemacht (S. 3325). Letzteres unterscheidet sich ziemlich stark von den Alkyl- α -Carbonamidobenzylanilinen durch seine leichte Löslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren. Es schmeckt bitter. Schmp. 68–69°. Die Verbindung wird von Hrn. Kraft im hiesigen Laboratorium weiter untersucht werden.

Bei Versuchen, die Verseifung des Amids durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure herbeizuführen, stellte sich ein unerwartetes Ergebniss heraus. Setzt man zur siedenden alkoholischen Lösung des Amids ca. 2 Mol.-Gew. concentrirte Schwefelsäure und kocht eine halbe Stunde, so erstarrt beim Abkühlen die Masse zu einem compacten Kuchen feiner, weisser Nadeln. Diese sind leicht löslich in Wasser und scheiden sich beim Verdunsten in harten, halbkugeligen Körnern aus; ferner sind sie löslich in heissem Alkohol (aber ziemlich schwer), spielend in Pyridin, nicht in Aceton, Benzol, Chloroform, Essigester, Ligroin. In Nitrobenzol löst sich das Product vorübergehend, beim Erwärmen fällt ein Niederschlag aus, der beim längeren Kochen grün wird (Oxydation!). Aus siedendem Amylalkohol lässt sich die Substanz umkrystallisiren, färbt sich aber dabei schwach grün. Sie zer-
setzt sich bei ca 243°, ohne zu schmelzen.

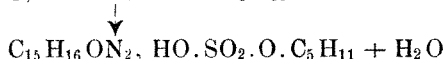
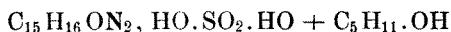
Ammoniak oder Alkalien liefern einen pulvrigen Niederschlag in der wässrigen Lösung dieses Körpers, der sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol durch den Schmp. 133° und die Ueberführung in das Mononitroderivat, Schmp. 210°, als Ausgangsmaterial, d. h. Methyl- α -Carbonamidobenzylanilin erwies. Es wäre demnach die Verbindung als schwefelsaures Salz dieses Anilins anzusprechen; es war aber unmöglich, auf diese Formel stimmende Analysenwerthe zu erhalten. Eine dreimal aus Amylalkohol umkrystallisirte Substanz gab bei der vollständigen Analyse Zahlen, aus denen sich die Bruttoformel $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$, d. h. $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{ON}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ berechnen lässt.

0.1818 g Subst.: 0.3906 g CO_2 , 0.1130 g H_2O . — 0.1824 g Subst.: 0.3913 g CO_2 , 0.1106 g H_2O . — 0.2399 g Subst.: 14.0 ccm N (20°, 739 mm). — 0.1856 g Subst.: 0.1052 g BaSO_4 .

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$. Ber. C 58.77, H 6.91, N 6.88, S 7.85.
Gef. » 58.60, 58.51, » 6.95, 6.78, » 6.50, » 7.78.

Die Substanz ist äusserst schwer verbrennlich und wird daher mit Bleichromat gemischt. Zur Schwefelbestimmung nach Carius muss 18 Stunden auf 280° erhitzt werden, nach 12 Stunden waren noch Theilchen der Verbindung unzersetzt.

Da die Formel des Methyl- α -Carbonamidobenzylanilins $C_{15}H_{16}ON_2$ ist, so ist die Entstehung eines Körpers $C_{20}H_{26}ON_2 + H_2SO_4$ nur zu verstehen, wenn man annimmt, dass bei dem dreimaligen Umkrystallisiren aus Amylalkohol dieser auf das ursprünglich gebildete Sulfat einwirkt und schliesslich ein Salz der Amylschwefelsäure entsteht.



Einem solchen amylschwefelsauren Salz kommt die verlangte Bruttoformel $C_{20}H_{28}O_3N_2S$ zu.

Zu bemerken ist noch, dass die Substanz einen widerwärtigen, lang anhaltenden, bitteren und etwas an Kresse erinnernden Geschmack besitzt. Sie zersetzt sich völlig bei $243-245^\circ$.

Ganz ähnliche Producte entstehen, wenn zu der Lösung irgend eines α -Cyano- oder α -Carbonamido-Benzylanilins in der Kälte absolut-alkoholische Salzsäure gegeben wird. Nach wenigen Minuten beginnt die Anscheidung weisser, wetzsteinförmiger Krystalle, die, wenn man von Methyl- α -Carbonamidobenzylanilin ausgeht, ebenfalls gegen 243° sich zersetzen. Alle diese Verbindungen sind unlöslich in den gebräuchlichen Solventien (daher natürlich auch geschmacklos) und bilden durch Ammoniak oder Alkali die Ausgangsmaterialien zurück. Da die Verbindungen sich nicht umkrystallisiren, noch sonst reinigen lassen, konnten keine constanten Analysenwerthe erhalten werden. Die »Phenylanilidoessigsäure« Tiemann's = α -Carboxylbenzylanilin liefert mit alkoholischer Salzsäure kein solches Product. Dagegen scheiden sie sich aus, wenn man die α -Cyanobenzylaniline durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische, heisse Lösung zu verestern sucht, und verhindern so den Erfolg. Auch dieser Weg, zu den Alkyl- α -Carboxylbenzylanilinen zu gelangen, ist also nicht gangbar.

Berichtigungen.

Jahrg. 35, S. 2513, 135 mm v. o. lies: »100 g« statt »1000 g«.

» 35, » 2589, 39 mm v. o. lies: »Triphenyl...« statt »Triphenanyl...«

» 35, » 2591, 136 mm v. o. lies: »secundär« statt »secundäre«.

» 35, » 2592, 133 mm v. o. lies: »Valenz« statt »Vacanz«.