

Dieses Resultat ist um so bemerkenswerther, als die der *d*-Zuckersäure so nahe stehende Glucuronsäure im thierischen Organismus, wie ich feststellen konnte, nicht zur Zuckersäure oxydirt wird.

Ueber diese, sowie die obigen Versuche soll ausführlich an anderer Stelle berichtet werden.

## 75. Franz Sachs: Ueber die Darstellung von Anilen der Säurecyanide.

[Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die Darstellung von Anilen der Constitution  $R.C(:N.C_6H_5).CN$  aus den entsprechenden Säurecyaniden  $R.CO.CN$  ist durch Erhitzen mit Anilin nicht ausführbar, da sich die Säurecyanide dem Anilin gegenüber wie Säurechloride verhalten und demnach als Reactionsproducte nur Anilide  $R.CO.NH.C_6H_5$  erhalten werden.

In meinen früheren Mittheilungen über die Condensation von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten<sup>1)</sup> habe ich bereits mehrere Körper beschrieben, welche Anile von Säurecyaniden darstellen. Diese Condensation geht in der Weise vor sich, dass aus  $.CH_2.$  und  $.NO$  unter Wasseraustritt die Azomethingruppe  $.C:N.$  entsteht, welche ihrerseits durch Mineralsäuren wieder unter Wasseraufnahme in  $.CO.$  und  $.NH_2$  gespalten wird. Durch derartige Synthesen waren aus Nitroso-Monoalphyl- resp. -Dialphyl-Anilinen und Methylenderivaten, welche den Rest  $.CH_2.CN$  enthielten, Condensationsproducte entstanden, die man auch als Derivate der Säurecyanide  $.CO.CN$  auffassen kann. So erhielt ich aus Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid die Verbindung



welche durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Dimethylphenylendiamin und Benzoylcyanid zerlegt wird. Analoge Condensationsproducte wurden aus Cyanessigester  $CO_2R.CH_2.CN$ , Cyanacetamid,  $NH_2.CO.CH_2.CN$ , und Malonitril,  $CN.CH_2.CN$ , erhalten. In diesen Verbindungen war jedoch das *p*-ständige Wasserstoffatom des Phenyls im Anilinrest substituiert. Ersatz des Nitrosodialphylanilins durch Nitrosobenzol musste zu den entsprechenden Anilinderivaten selbst führen. Dies ist in der That gelungen. Da jedoch bei dieser

<sup>1)</sup> P. Ehrlich, F. Sachs, diese Berichte 32, 2341 [1899]; F. Sachs, diese Berichte 33, 959 [1900]; F. Sachs, E. Bry, diese Berichte 34, 120 [1901].

Condensation sich leicht Nebenproducte in grosser Zahl und Menge bilden, lässt die Ausbeute oft zu wünschen übrig, wenn man nicht bestimmte Bedingungen einhält. Ich suchte daher, diese Anile noch auf einem anderen Wege zu erhalten.

Die Reduction der oben erwähnten Condensationsproducte aus Nitrosodialphylanilin und Methylenderivaten war mir bisher nicht gelungen, da bei den gewählten Versuchsbedingungen entweder das Molekül ganz zersprengt wurde, oder doch Theile, wie die Cyangruppe, aus ihm entfernt wurden. Ich habe nunmehr gefunden, dass in neutraler Lösung sich alle bisher von mir beschriebenen Azomethinverbindungen leicht reduciren lassen. Ich wählte als Reduktionsmittel Zinkstaub und Chlorammonium oder Chlorcalcium, welche ich auf die alkoholische oder acetonische Lösung der Farbstoffe einwirken liess. Hierbei werden die Condensationsproducte in der Wärme meist sofort, sonst nach kurzem Kochen, entfärbt. Die Isolirung der entstehenden Reduktionsproducte ist indessen mit grossen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, da dieselben sich durch eine hohe Empfindlichkeit gegen Sauerstoff auszeichnen, die um so grösser ist, je saurer die mit der Nitrosogruppe in Reaction getretene Methylengruppe durch benachbarte negative Radicale war. Die experimentellen Angaben über die Reduction werden daher erst später mitgetheilt werden.

Andererseits kann man die Verbindungen, welche Tiemann und Piest<sup>1)</sup> beschrieben haben, als Reduktionsproducte von Azomethinen auffassen. Diese Autoren erhielten nämlich durch Erhitzen von Benzaldehydcyanhydrin und Anilin das Phenylanilidoessigsäurenitril:



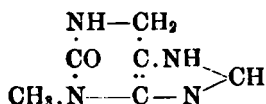
Dieses Nitril lässt sich nun, wie ich feststellen konnte, in der That leicht zu der um zwei Wasserstoffatome ärmeren Verbindung oxydiren. Noch leichter, schon beim Durchleiten von Luft, geht die Oxydation vor sich, wenn man anstatt des Anilins das Dimethyl-*p*-phenylendiamin anwendet. Das hierbei entstehende Oxydationsproduct  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CN})\text{:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  erwies sich identisch mit dem aus Nitrosodimethylanilin und Benzylecyanid erhaltenen Condensationsproduct.

Damit war ein zweiter Weg zur Darstellung von Anilen der Säurecyanide gegeben. Man stellt das Cyanhydrin eines Aldehydes dar, condensirt dieses mit Anilin oder einem anderen aromatischen Amin und oxydirt die entstehende Verbindung. Es hat sich indessen gezeigt, dass diese Oxydation, wenigstens unter den bisher angewendeten Versuchsbedingungen, nicht immer durchführbar ist. Es scheint vielmehr hier eine bestimmte Gesetzmässigkeit vorzuliegen, indem nur

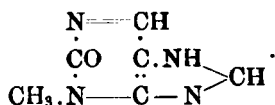
<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2028 [1882].

diejenigen Verbindungen mit der Gruppierung  $\text{CH.NH.}$  im Molekül sich zur Azomethinverbindung mit der Gruppe  $\text{C:N. oxydiren}$  lassen, in denen die Wasserstoffatome durch benachbarte negative Radicale beweglicher gemacht worden sind, und zwar gelingt die Oxydation um so leichter, je negativer diese Radicale sind<sup>1)</sup>, wie dies aus der oben angeführten Thatsache der grossen Empfindlichkeit der Reductionsproducte der Azomethinverbindungen gegen Sauerstoff hervorgeht. Andererseits ist die Oxydation z. B. bei der Verbindung aus Acetaldehydcyanhydrin und Anilin  $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{CN}).\text{NH.C}_6\text{H}_5$  und der entsprechenden Chloralverbindung  $\text{CCl}_3.\text{CH}(\text{CN}).\text{NH.C}_6\text{H}_5$  bisher nicht gelungen, während sie, wie gezeigt, beim Ersatz des Methyls durch das sauerere Phenyl im Benzaldehydderivat leicht ausführbar ist.

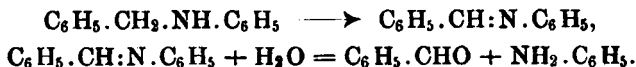
Auch in der Literatur finden sich Beispiele solcher Oxydationen. So erhält Tafel<sup>2)</sup> durch Oxydation von



die Verbindung



Hier wirken als saure Gruppen CO und C:C (vergl. Henrich<sup>3)</sup>). Dann gründet sich ein von den Höchster Farbwerken in zahlreichen Patenten<sup>4)</sup> beschriebenes Verfahren zur Darstellung von Aldehyden auf eine Oxydation der Gruppe  $>\text{CH}_2.\text{NH.}$  zu  $>\text{CH:N.}$  und Spaltung dieser Anilverbindung in Aldehyd und Amin:



Hier wirken als negative Radicale die beiden Phenylgruppen, deren Stärke noch durch eingeführte Nitro- oder Sulfo-Gruppen erhöht wird. (Nach dem Patente 93539 geben Verbindungen, bei welchen bei der Herstellung der Benzylverbindungen anstatt des Anilins Anilinsulfosäuren verwendet wurden, bessere Resultate.)

Noch in einer zweiten Gruppe von Verbindungen ist eine leichte Oxydation von  $\text{CH}_2.\text{NH.}$  zu  $\text{CH:N.}$  beobachtet worden; nämlich bei solchen, welche an den Stickstoff eine zweite Amidogruppe gebunden

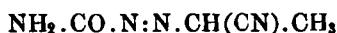
<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 961 [1900] und Henrich, über die negative Natur negativer Radicale. Habilitationsschrift, Erlangen 1900.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 3369 [1900]. <sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 2103 [1898].

<sup>4)</sup> D. R.-P. 91503, 92084, 93539, 97948, 98847, 99542, 104230, 109608, 109581, 110173.

enthalten. So geht z. B. nach Wohl und Oesterlin<sup>1)</sup> Benzylhydrazin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH_2$ , leicht in Benzalhydrazon,  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH_2$ , über. Ferner beschreiben Thiele und Bailey<sup>2)</sup> eine ähnliche Oxydation:

$NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot CH_3$  giebt bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat in der Kälte  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CN) \cdot CH_3$ . Thiele und Bailey nehmen hier an, dass zunächst durch Oxydation der Hydrazogruppe  $NH \cdot NH$  zur Azogruppe ein Zwischenproduct



entsteht, welches sich in die stabilere Form eines Semicarbazonis umlagert. Eine ähnliche Erklärung könnte man auch bei der Wohl-Oesterlin'schen Verbindung annehmen.

Für die Oxydation galt es, eine Methode zu finden, bei der man in Wasser unlösliche Verbindungen auch in der Wärme schnell und in guter Ausbeute oxydiren konnte. Nach einigen Versuchen fand ich, dass es am geeignetsten sei, in Acetonlösung zu arbeiten. Ich stellte ferner die interessante und scheinbar allgemein unbekannte Thatsache fest, dass sich Kaliumpermanganat in Aceton ziemlich leicht (bei 20° ca. 2.4 pCt., bei 40° ca. 4 pCt.) auflöst und es auch beim Sieden nicht merklich angreift. Mit einer Ausnahme ist dies nirgends erwähnt, so steht eine diesbezügliche Bemerkung weder in anorganischen Lehrbüchern, wie V. v. Richter, Krafft, Erdmann, noch in Handbüchern, wie Dammer, Ladenburg u. s. w. Nur in Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie<sup>3)</sup> ist angeführt, dass nach den Untersuchungen von Pean de Saint-Gilles<sup>4)</sup> Aceton Kaliumpermanganat auflöst und nicht von ihm angegriffen wird. Diese Bemerkung scheint aber überall übersehen worden zu sein. So ist auch unter einer grossen Zahl von Lösungsversuchen anorganischer Salze in Aceton, die St. v. Laszynski<sup>5)</sup> gemacht hat, Kaliumpermanganat nicht enthalten. Die Oxydation geht in Acetonlösung glatt von statten, Braunstein scheidet sich ab, man filtrirt von diesem ab und verdampft das Aceton oder fällt mit Wasser, um das Oxydationsproduct so gut wie rein zu erhalten. Eine ähnliche Oxydation, bei der die zu oxydirenden Substanzen ebenfalls in Aceton gelöst werden, aber mit wässrigen Lösungen von Manganaten oder Permanganaten behandelt werden, ist im D. R.-P. 92084 der Höchster Farbwerke beschrieben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 2740 [1900].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 303, 77.

<sup>3)</sup> 1897, II, 2, S. 513.

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. (3) 55, 374 [1858]; Jahresbericht 1858, 58.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 2285 [1894]; cfr. auch Chem. Centralbl. 1892, II, 158.

Auch in Pyridin ist Kaliumpermanganat löslich und wird beim Erhitzen bis zum Siedepunkt nicht reducirt, hingegen scheidet sich aus seiner Lösung in Essigester beim Erwärmen bald Braunstein ab; in Chloroform, Ligoïn, Benzol u. s. w. ist Kaliumpermanganat unlöslich.

Kurz erwähnen will ich noch die interessante Thatsache, dass Entfärbung von Kaliumpermanganat-Lösung, welche sonst als eines der besten Reagentien für das Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gilt, hier bei der Herstellung der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff auftritt. Man hat hier mithin ein schönes Beispiel für die grundsätzliche Verschiedenheit der doppelten Bindungen C:C und C:N.

### Experimenteller Theil.

#### I. Condensationen von Nitrosoarylen mit Benzylcyanid.

[Als vierte Mittheilung über die Condensation von aromatischen Nitrosoverbindungen mit Methylenderivaten.]

(In Gemeinschaft mit Herrn Eduard Bry.)

Im Folgenden beschreiben wir einige Verbindungen, die wir durch Condensation von Benzylcyanid 1. mit Nitrosobenzol, 2. mit *p*-Nitrosotoluol, 3. mit *o*-Nitrosotoluol und 4. von Nitrobenzylcyanid mit Nitrosobenzol erhalten haben. Während die in den Fällen 3 und 4 erhaltenen Producte die erwartete Zusammensetzung besaßen, d. h. aus den Componenten durch Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden waren, gaben die Beispiele 1 und 2 Analysenzahlen, die auf Verbindungen, welche wasserreicher sind, hindeuteten, und zwar betrug der Wasserüberschuss im Falle 1  $\frac{3}{4}$  Mol. Wasser, im Falle 2  $\frac{1}{4}$  Mol. Wasser. Da die Analysenzahlen einigermaßen unter einander übereinstimmten, nahmen wir an, dass einheitliche Körper vorlagen. Mehrere Molekulargewichtsbestimmungen schlossen ein höheres Molekulargewicht und damit eine Condensation von 1 Mol. Benzylcyanid mit 2 Mol. Nitrosoaryl aus. Ferner trat beim Erhitzen mit Mineralsäuren Benzoylcyanid auf, wenn auch nicht in der erwarteten Menge.

Nachdem Hr. Bry das Universitätslaboratorium verlassen hatte, wurden auf anderem Wege (siehe unten) Verbindungen dargestellt, welche mit diesem identisch sein sollten. Dabei ergab sich nun, dass die nach der zweiten Methode dargestellten Körper rein waren und andere Schmelzpunkte besaßen. Der grössere Wassergehalt der von uns dargestellten Verbindungen dürfte wohl auf eine partielle Verseifung der Cyangruppe zur Säureamidgruppe zurückzuführen sein — ein Punkt, der noch durch weitere Untersuchungen aufgeklärt werden soll.

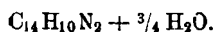
1. Nitrosobenzol und Benzylcyanid, Phenyl- $\mu$ -cyan-azomethinphenyl, Anil des Benzoylcyanides,



4.28 g Nitrosobenzol wurden in 50 ccm Alkohol gelöst und 4.6 g Benzylcyanid hinzugegeben. Darauf wurden in der Hitze 4 ccm 20-procentiger Sodalösung hinzugefügt. Die Condensation ging alsdann ohne weiteres Erwärmen beim Umschütteln vor sich, indem die Farbe der grünen Lösung in braunroth umschlug. Beim Erkalten krystallisirten hellgelbe Nadelchen aus, welche, aus 95-procentigem Alkohol umkrystallisirt, bei  $135^\circ$  schmolzen. Die Verbindung ist löslich in Chloroform, Benzol, Ligroin, Petroläther, schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Wasser. Zur Analyse wurde das Präparat, wie es durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhalten worden war, Schmp.  $135^\circ$ , verwendet. Die Zahlen stimmten jedoch nicht auf das erwartete Condensationsproduct, sondern wiesen auf eine Verbindung hin, die  $\frac{3}{4}$  Mol. Wasser mehr enthielt.

0.1725 g Sbst.: 0.4869 g  $\text{CO}_2$ , 0.0756 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1439 g Sbst.: 0.4046 g  $\text{CO}_2$ , 0.0614 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2015 g Sbst.: 0.5652 g  $\text{CO}_2$ , 0.0857 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2905 g Sbst.: 32,8 ccm N ( $20^\circ$ , 761 mm); — 0.2041 g Sbst.: 22.5 ccm N ( $20^\circ$ , 754 mm); — 0.1856 g Sbst.: 20.2 ccm N ( $20^\circ$ , 760 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2$ . Ber. C 81.55, H 4.85, N 13.59.



Ber. C 76.53, H 5.24, N 12.75.

Gef. » 76.94, 76.70, 76.50, » 4.90, 4.78, 4.76, » 12.99, 12.57, 12.51.

Molekulargewichtsbestimmungen I und II nach Landsberger, III kryoskopisch.

I. 0.2309 g Sbst. in 14.22 g Benzol: 0.210 $^\circ$ ; II. 0.3737 g Sbst. in 12.52 g Benzol: 0.337 $^\circ$ ; III. 0.2238 g Sbst. in 17.02 g Benzol: 0.320 $^\circ$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Ber. 206. Gef. 206, 236, 205.

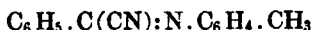
Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure.

0.5 g des eben beschriebenen Condensationsproductes wurden in 5 ccm concentrirter Schwefelsäure in der Kälte aufgelöst und die erhaltene gelbbraune Lösung in 200 g Wasser gegossen, nach Wiederholung der gleichen Operation erhielten wir sehr kleine weisse Nadeln, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $141^\circ$  schmolzen; Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, dass ein Anil des Benzoylcyanides + 1  $\text{H}_2\text{O}$  vorlag. Unter der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure ist also, ebenso wie aus Benzylcyanid Phenylacetamid entsteht, auch hier das entsprechende Säureamid entstanden. Die Verbindung ist demnach das Anil des Amides der Benzoylameisensäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .

0.1845 g Sbst.: 0.5098 g CO<sub>2</sub>, 0.0764 g H<sub>2</sub>O. — 0.1328 g Sbst.: 14.2 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1584 g Sbst. in 12.44 g Benzol: 0.163° Siedepunkterhöhung (nach Landsberger).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, N 5.35, H 12.50, Mol.-Gew. 224.  
Gef. » 75.37, » 4.63, » 12.36, » » 209.

2. *p*-Nitrosotoluol und Benzylcyanid, *p*-Tolil des Benzoylcyanids, 4-Methylphenyl- $\mu$ -cyan-azomethinphenyl,

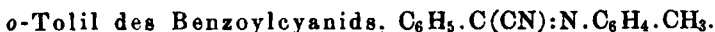


Zur Condensation wurden 4.5 g *p*-Nitrosotoluol mit 4.5 g Benzylcyanid in 20 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt und mit 2 ccm 2-procentiger Sodalösung versetzt. Nach kurzem Erwärmen trat der charakteristische Farbumschlag ein; beim Erkalten schied sich ein gelbbraunes Oel aus, welches bei längerem Stehen zu centimeterlangen, gelben Nadeln erstarrte. Mehrfach aus heissem Alkohol umkrystallirt, schmolzen sie bei 93–94°. Auch hier wurden unrichtige Analysen erhalten, da der später dargestellte reine Körper erst bei 96° schmilzt.

0.1961 g Sbst.: 0.5766 g CO<sub>2</sub>, 0.0953 g H<sub>2</sub>O. — 0.1672 g Sbst.: 17.6 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.73.  
C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub> + 1/4 H<sub>2</sub>O. Ber. C 80.18, H 5.57, N 12.47.  
Gef. » 80.20, » 5.44, » 12.10.

3. *o*-Nitrosotoluol und Benzylcyanid, 2-Methylphenyl- $\mu$ -cyan-Azomethinphenyl,

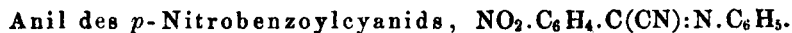


Die in der gleichen Weise dargestellte Verbindung wurde in diesem Falle wasserfrei erhalten und gab stimmende Zahlen. Gelbe Nadeln aus 95-procentigem Alkohol, Schmp. 85°.

0.1615 g Sbst.: 0.4831 g CO<sub>2</sub>, 0.0791 g H<sub>2</sub>O. — 0.1522 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 760 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.73,  
Gef. » 81.60, » 5.47, » 12.72.

4. Nitrosobenzol und *p*-Nitrobenzylcyanid, Phenyl- $\mu$ -cyan-azomethin-4'-Nitrophenyl,



Dieser Körper entsteht beim Erwärmen einer Lösung von 2.14 g Nitrosobenzol in 30 ccm Alkohol bis zum Sieden und Hinzufügen von 3.2 g *p*-Nitrobenzylcyanid in 20 ccm Alkohol und 1 ccm gesättigter wässriger Sodalösung, unter heftigem Aufschäumen. Beim Erkalten fällt eine gelbbraune Substanz aus, welche abfiltrirt und mit 50-procentigem Alkohol nachgewaschen wird. Aus 95-procentigem

Alkohol krystallisirt sie in hellgelben Rhomben vom Schmp. 130°. Sie ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther, schwer löslich in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser.

0.1890 g Sbst.: 20 ccm N(21°, 761 mm). — 0.2805 g Sbst.: 0.5635 g CO<sub>2</sub>, 0.0777 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 66.93, H 3.58, N 16.73,  
Gef. » 66.70, » 3.77, » 16.48.

In derselben Weise bilden sich aus *p*- oder *o*-Nitrosotoluol mit Nitrobenzylcyanid Condensationsproducte, welche orangefarbene Prismen darstellen und beide bei 121—122° schmelzen.

## II. Ueber die Oxydation von Phenylanilidoacetonitril und seinen Homologen.

(In Gemeinschaft mit Hrn. C. Meredith Whittaker.)

### Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton.

Die Oxydation wurde in den folgenden Fällen stets mit einer Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 125 ccm Aceton vorgenommen. Um das Aceton möglichst von oxydablen Substanzen zu befreien, destillirt man es mehrere Male über Kaliumpermanganat und trocknet es dann mit Kaliumcarbonat. Dieses Aceton nimmt dann bei 1-stündigem Schütteln 2.4 g Kaliumpermanganat auf 100 g bei 20° auf, bei 40° steigt die Menge des gelösten Permanganates auf 4 g, während die siedende Lösung noch mehr zu lösen vermag. Man kann mit einer solchen Lösung, die sich in der Kälte sehr gut hält, auch beim Siedepunkt des Acetons oxydiren, wenn man die Oxydation innerhalb einer Stunde beendigt, nach dieser Zeit wird auch das Aceton spurenweise vom Permanganat angegriffen.

### Anil des Benzoylcyanids C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(CN):N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Das durch Condensation von Benzaldehydcyanhydrin und Anilin nebst etwas Alkohol (Erhitzen bei 100° nach Tiemann-Piest<sup>1)</sup>) erhaltene Phenylanilidoacetonitril wurde in Aceton gelöst und eine 1-procentige Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton allmählich in die siedende Lösung unter Rückflussskühlung eingetropft. Nachdem dauernde Röthung eingetreten war, versetzt man mit wenigen Tropfen schwefliger Säure, um den Ueberschuss von Permanganat zu entfernen und dampft das Aceton ab, nachdem man vom Braunstein abfiltrirt hat. Den Verdampfungsrückstand nimmt man mit Alkohol auf, setzt Wasser bis zur Trübung zu und krystallisirt die sich ausscheidenden sechsseitigen Blättchen mehrere Male aus verdünntem Alkohol um. Gelbe Blätter Schmp. 72°. Nach der Analyse liegt hier:

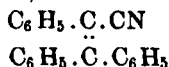
<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2028 [1882].



das reine Anil des Benzoylcyanids vor. Diese Verbindung verhält sich jedoch gegen concentrirte Schwefelsäure anders als die durch Condensation von Benzylecyanid mit Nitrosobenzol erhaltene. Während sich diese sehr leicht in das Säureamid verwandeln lässt (siehe oben), findet hier die Verseifung überhaupt nicht statt. Giesst man die Lösung des Anils in concentrirter Schwefelsäure auf Eis, so fällt die angewandte Substanz quantitativ und unverändert wieder aus. Giesst man in Wasser, sodass Erwärmung stattfindet, so tritt Spaltung in Benzoylcyanid und Anilin ein. Möglicherweise liegen hier zwei isomere Verbindungen (Syn- und Anti-Form) vor. Solche sind leicht denkbar:  $\text{C}_6\text{H}_5.\ddot{\text{C}}.\text{CN}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}.\text{CN}$



Von diesen müsste sich die erste leicht verseifen lassen, während bei der zweiten sterische Verhinderung eintreten kann. Ein Fall von solcher sterischer Hinderung ist von Heyl und V. Meyer<sup>1)</sup> beschrieben worden; sie fanden, dass die Verseifung des Nitrils



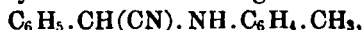
die grössten Schwierigkeiten bietet.

0.1836 g Subst.: 0.5474 g  $\text{CO}_2$ , 0.0825 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2$ . Ber. C 81.55, H 4.85.

Gef. » 81.33, » 5.03.

Phenyl-*o*-Toluidoessigsäurenitril,



wurde durch Erhitzen von 10 g Benzaldehydcyanhydrin und 8 g *o*-Toluidin mit 5 ccm Alkohol auf 100° im Rohr erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 71°. Weisse, krystallinische Masse.

0.1359 g Subst.: 13.8 ccm N (14°, 772 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$ . Ber. N 12.60. Gef. N 12.06.

*o*-Tolil des Benzoylcyanides,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CN})\text{:N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3$ .

In derselben Weise wie die Anilverbindung dargestellt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 84—85°, die mit der aus *o*-Nitrosotoluol und Benzylecyanid erhaltenen Verbindung identisch sind.

0.254 g Subst.: 0.7581 g  $\text{CO}_2$ , 0.1228 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2$ . Ber. C 81.81, H 5.45.

Gef. » 81.39, » 5.41.

Phenyl-*p*-dimethylamidoanilido-essigsäurenitril,



Durch Erhitzen von Benzaldehydcyanhydrin mit der berechneten Menge Dimethyl-*p*-phenylendiamin wird ein braunrothes Oel erhalten,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1798 [1895].

welches beim Erkalten erstarrt. Durch Umkrystallisiren erhält man ein rothes, krystallinisches Pulver, welches sich in Alkohol mit gelber Farbe löst. Es schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol bei  $104^{\circ}$ .

0.1378 g Sbst.: 0.3842 g  $\text{CO}_2$ , 0.0858 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3$ . Ber. C 76.49, H 6.77.

Gef. » 76.03, » 6.92.

Oxydation zu  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CN})\text{:N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (4-Dimethylamidophenyl- $\mu$ -cyan-azomethinphenyl).

Die Oxydation wurde in der üblichen Weise vorgenommen, das acetonische Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Aether aufgenommen, dieser verdunstet und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Oxydationsproduct ist ein schön krystallisirter, orangegelber Körper, der sich in allen Beziehungen mit dem aus Nitrosodimethylanilin und Benzylcyanid erhaltenen Condensationsproduct<sup>1)</sup> als identisch erwies; so im Schmp.  $90^{\circ}$ , im Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren beim Erhitzen (Spaltung in Benzoylcyanid und Dimethyl-*p*-phenylendiamin) u. s. w.

Die Oxydationsfähigkeit der aus Benzaldehydcyanhydrin und Dimethylphenylendiamin entstandenen Base ist so gross, dass sie schon unter folgenden Bedingungen in ihr Oxydationsproduct übergeht. Man erhitzt die Lösung der Base in einem Kolben zum Sieden, der mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen versehen ist. Durch die eine Bohrung geht ein Rohr in die Flüssigkeit, durch die andere wird ein Rückflusskühler gesteckt, durch welchen man eine Stunde lang einen Luftstrom saugt.

In ähnlicher Weise wurden Condensationsproducte aus Benzaldehydcyanhydrin und Aminophenol, *p*-Phenylendiamin und anderen aromatischen Aminen dargestellt, über die später berichtet werden soll.

Ein Versuch, aus Benzaldehydcyanhydrin und Phenylhydrazin die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{CN}).\text{NH}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5$  darzustellen, misslang, da nur eine Verbindung vom Schmp.  $156^{\circ}$  isolirt werden konnte, die sich als Benzaldehydphenylhydrazon erwies.

Ebenso ist es bisher nicht gelungen, die aus Acetaldehydcyanhydrin, resp. Chloraldehydcyanhydrin mit Anilin entstehenden Condensationsproducte vom Schmp.  $92^{\circ}$  resp.  $117.5^{\circ}$  zu oxydiren. In beiden Fällen wurden wieder die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2344 [1899].