

0.1249 g Sbst.: 0.0893 g AgJ.

$C_{13}H_{20}NOJ$. Ber. J 38.14. Gef. J 38.44.

Was endlich das Verhalten gegen Benzaldehyd betrifft, so ist die Intensität der Grünfärbung, die man beim *m*-Dimethylamino-hydrinden und dem Dimethyl-*p*-toluidin beobachtet, wenn man beide Basen gleich lange mit denselben Mengen Aldehyd und Chlorzink im Wasserbade erwärmt und dann mit alkoholischem Chloranil versetzt, ziemlich dieselbe.

Breslau, Anfang November 1917.

30. L. Spiegel: Über die direkte Umwandlung von Nitrilen in Ester. Nach Versuchen von H. Szydłowsky¹⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin].

(Eingegangen am 26. November 1917.)

Die direkte Überführung von Nitrilen in die Ester der zugehörigen Säuren kann für bestimmte Verbindungen recht zweckmäßig erscheinen. Eine solche, wenn auch in zwei Phasen verlaufend, ist die Darstellung der Imidoäther und deren Zerlegung mittels Wassers nach Pinner²⁾. Noch einfacher sollte eine direkte Alkoholyse der Nitrile sein. Daß diese in Gegenwart von Säure, Salzsäure oder besser noch Schwefelsäure, stattfindet, ist bereits 1876 von Beckurts und Otto³⁾ mitgeteilt worden. Sie haben in dieser Weise aus Acetonitril, Propionitril und Benzonitril die entsprechenden Ester gewonnen. Näheres über die Bedingungen der Reaktion ist in der kurzen Mitteilung nicht enthalten, sollte vielmehr an anderem Orte veröffentlicht werden. Dies ist indessen, wie mir Hr. Geheimrat Beckurts auf meine Anfrage bestätigte, nicht geschehen. Er hat die Liebenswürdigkeit gehabt, in seinem Schreiben hinzuzufügen:

»Aus Aceto-, Propionitril usw. lassen sich Ester leicht gewinnen durch Erwärmen mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (konz.) und dem doppelten Volumen Weingeist. Doch bemerke ich, daß später in meinem Laboratorium Nitrile (namentlich solche komplizierterer Zusammensetzung) dargestellt und untersucht sind, deren Überführung in Ester auf diesem Wege nicht möglich war«.

¹⁾ Vgl. Dissertation, Berlin 1916. Die Versuche wurden bereits 1910—1913 ausgeführt.

²⁾ Die Imidoäther und ihre Derivate. Berlin 1892.

³⁾ B. 9, 1590 [1876].

Unter diesen Verhältnissen habe ich Hrn. Szydłowsky beauftragt, die zweckmäßigsten Bedingungen und die Grenzen der Reaktion möglichst zu erforschen. Sie erscheint nach seinen Versuchen in vielen Fällen recht geeignet zur Darstellung der Ester, deren Reindarstellung allerdings bei den meist sehr naheliegenden Siedepunkten von Ester und Nitril im allgemeinen nur dann leicht gelingt, wenn der Esterkrystallisierbar ist. Um trotzdem die Ausbeute an reinem Ester zu bestimmen, wurde nach einer Reihe von Versuchen die Bestimmung der Verseifungszahl gewählt. Das von anderen Beimengungen befreite Gemisch von Ester und unverändertem Nitril wurde mit gemessenen Mengen alkoholischer Kalilauge 2—3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt; dann wurde das überschüssige KOH zurücktitriert. Versuche mit Gemischen von reinem Essigester und reinem Acetonitril zeigten, daß hierbei die der Estermenge entsprechenden Werte gefunden wurden.

Die Versuche beschränkten sich auf Verwendung von Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure. Als geeignetste Verhältnisse ergaben sich im allgemeinen auf je 1 Mol. Nitril mindestens 2 (zweckmäßig bis 10) Mol. Alkohol und 1 Mol. H_2SO_4 . Erhitzen auf dem Wasserbad führte zu wenig befriedigenden Ergebnissen. Erheblich besser wirkte das Erhitzen über freier Flamme oder im Glycerinbade von 130—135° unter Rückfluß bei möglichst geringem Überschuß von Alkohol. Vergleichende Versuche am Butyronitril ergaben bei der letzten Anordnung eine maximale Ausbeute (Reaktionsprodukt mit ca. 90% Ester) bereits nach etwa 3-stündigem Erhitzen. Weitaus am besten war aber das Erhitzen mit überschüssigem Alkohol (10 Mol.) im geschlossenen Rohr auf ca. 130—140°. Die hierbei sowohl mit Acetonitril wie mit einigen aromatischen Nitrilen erhaltenen Ausbeuten betragen etwa 90—100% der Theorie.

In der aliphatischen Reihe scheint Verlängerung der Kette bis C_4 und auch einfache Verzweigung (Isobutyronitril) ohne wesentlichen Einfluß. Malonitril lieferte im Glycerinbade ein Produkt, das zu etwa 25% aus Malonsäurediäthylester, zu etwa 75% aus Cyan-essigsäureester bestand. In der aromatischen Reihe wurden, namentlich im Bombenrohr, recht gute Ausbeuten erhalten. Dabei ist eine Nitrogruppe in *p*-Stellung (*p*-Nitro-benzonitril), eine Doppelbindung oder eine Hydroxylgruppe in der Seitenkette (Zimtsäure- und Mandelsäurenitril) ohne störenden Einfluß. Nur CH_3 in *o*-Stellung erwies sich, wie so oft, hinderlich. Aus *o*-Tolunitril konnten trotz langen Erhitzens im Bombenrohr nur etwa 60% der Theorie an Ester erhalten werden. Wurde dieses Nitril mit zwei Mol. Alkohol und H_2SO_4 im Glycerinbade unter Rückfluß erhitzt, so entstand in erheblicher Menge *o*-To-

luylsäure-amid (Schmp. 138°); dieses konnte durch Erhitzen mit überschüssigem Alkohol und H_2SO_4 im Einschlußrohr fast vollständig in den Ester übergeführt werden.

Nicht verwendbar ist die Methode bei Harnstoff-Derivaten. Sowohl aus Cyan-diäthylacetyl-harnstoff, als aus Cyanacetyl-harnstoff wurden lediglich unter Abspaltung von Harnstoff die Ester der entsprechenden Nitrilsäuren gewonnen. Die leichte Abspaltung des Harnstoffs in diesen Verbindungen bei dem Esterifizierungsversuch steht in Einklang mit der von Stieglitz¹⁾ festgestellten Spaltung salzsaurer Harnstoffäther durch Wasser.

31. Emil Fischer und Max Bergmann:
Über neue Galloylderivate des Traubenzuckers und ihren
Vergleich mit der Chebulinsäure²⁾.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1917.)

Die Methoden der teilweisen Acylierung des Traubenzuckers, die vor 2 Jahren beschrieben wurden³⁾, lassen sich auch auf die Gallussäure anwenden. Aus der Monoaceton-glucose entsteht zuerst Trigalloyl-aceton-glucose und durch nachfolgende Hydrolyse die Trigalloyl-glucose selbst. Beide Körper verhalten sich im wesentlichen wie Gerbstoffe der Tanninklasse.

Die Einführung der Galloylgruppe kann mit Hilfe des Chlorids der Tricarbomethoxy-gallussäure in der früher für die Synthese der Pentagalloyl-glucose beschriebenen Weise ausgeführt werden⁴⁾. Noch bessere Resultate erhält man aber mit dem Chlorid der Triacetyl-gallussäure. Wird dieses mit Aceton-glucose und Chinolin zusammengebracht, so entsteht mit recht befriedigender Ausbeute eine Tri-(triacetyl-galloyl)-aceton-glucose. Durch vorsichtige Behandlung mit Alkali lassen sich dann die Acetylgruppen abspalten, und zwar geht das überraschenderweise ebenso leicht und in diesem Falle sogar wegen der größeren Löslichkeit bequemer als die Abspaltung der Carbo-

¹⁾ Am. 21, 105 [1899].

²⁾ Vorgelegt der Akad. d. Wissenschaft. Berlin am 11. Mai 1916. Siehe Sitzungsberichte 1916, 570. Vergl. C. 1916, II 132.

³⁾ E. Fischer und Ch. Rund, B. 49, 88 [1916].

⁴⁾ E. Fischer und K. Freudenberg, B. 45, 926 [1912] und 47, 2502 [1914].