

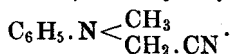
### 394. Theodor St. Warunis und Franz Sachs: Ueber das $\omega$ -Cyan-Dimethylanilin.

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

(Eingegangen am 22. Juni 1904.)

Von den Condensationsproducten, die aus aromatischen Aminen und Aldehydecyanhydrinen unter Wasseraustritt entstehen, waren eine grössere Zahl von F. Sachs und M. Goldmann<sup>1)</sup> und F. Sachs und W. Kraft<sup>2)</sup> dargestellt worden; es fehlte indessen noch das einfachste Derivat dieser Reihe, die Verbindung  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CN$ , das Cyandimethylanilin. Wir konnten diese Substanz nach dem früher beschriebenen Verfahren leicht durch Erhitzen von Monomethylanilin und Formaldehydecyanhydrin erhalten; sie schliesst sich in ihren Eigenschaften den höheren Homologen an.

$\omega$ -Cyan-Dimethylanilin, Methyl-cyanomethyl-Anilin,



20 g reines Monomethylanilin werden mit 20 g Formaldehydecyanhydrinlösung und ca. 10 ccm absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt (10 Stunden); alsdann wird die schwarz aussehende Flüssigkeit der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Zunächst geht Alkohol und das bei der Reaction entstandene Wasser über, dann bei 140° kleine Mengen Methylanilin und schliesslich bei 161—163° (21 mm) das neue Nitril. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Verbindung bei 266°. Ausbeute 20.5 g.

Das Cyandimethylanilin stellt frisch destillirt eine farblose Flüssigkeit von schwachem Blausäuregeruch dar; nach einiger Zeit findet Zersetzung unter Dunkelfärbung statt.

0.2321 g Sbst.: 0.6290 g CO<sub>2</sub>, 0.141 g H<sub>2</sub>O. — 0.2006 g Sbst.: 33.7 ccm N (21°, 758 mm).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3323 [1902].      <sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 757 [1903].

<sup>3)</sup> Als Nebenproduct erhielten wir bei der oben beschriebenen Condensation in einer Ausbeute von 5 pCt. farblose Krystalle eines in Wasser sehr löslichen, in Alkohol schwer löslichen Körpers, der bei 120° schmilzt. Nach Analyse und Eigenschaften liegt in ihm das durch Verseifung des Formaldehydecyanhydrins entstandene Glykolsäureamid, OH.CH<sub>2</sub>.CO.NH<sub>2</sub>, vor. Wir konnten diese bereits bekannte Verbindung in der That leicht durch Erhitzen von Formaldehydecyanhydrin und wenig Wasser auf 100° in guter Ausbeute erhalten und sie durch Kali zur Glykolsäure verseifen.

CH<sub>2</sub>(OH).CO.NH<sub>2</sub>. Ber. C 32.00, H 6.66.

Gef. » 31.85, » 6.67.

$C_9H_{10}N_2$ . Ber. C 73.97, H 6.85, N 19.18.  
Gef. » 73.91, » 6.75, » 19.06.

Dimethylanilin- $\omega$ -carbonsäureamid,  
Methylphenylglykocollamid,  $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.CO.NH_2$ .

Diese Verbindung war bereits von H. Silberstein durch Erhitzen von Phenylbetaïnamid sowie aus Methylanilin und Chloracetamid durch Erhitzen auf 110–120° erhalten worden. Sie entsteht leicht durch Eintragen des eben beschriebenen Nitrils in concentrirte Schwefelsäure (10-fache Menge), Eingiessen in Wasser und Fällen (unter Kühlung) mit Ammoniak. Das Säureamid wurde so in quantitativer Ausbeute erhalten. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in atlasglänzenden, weissen Prismen vom Schmp. 163°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, bei Destillationsversuchen zersetzt es sich aber in Ammoniak, Dimethylanilin und andere Producte. Mit Salzsäure erhält man daraus ein in Alkohol ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat.

0.1550 g Sbst.: 0.3739 g  $CO_2$ , 0.1045 g  $H_2O$ .

$C_9H_{12}ON_2$ . Ber. C 65.85, H 7.32.  
Gef. » 65.79, » 7.46.

Dimethylanilin- $\omega$ -carbonsäure, Methylphenylglycin,  
 $C_6H_5.N(CH_3).CH_2.COOH$ .

Die Säure ist ebenfalls bereits durch Erhitzen von Dimethylanilin Chloressigsäure sowie aus Phenylbetaïnester von H. Silberstein<sup>1)</sup> gewonnen worden. Sie entsteht ferner leicht durch Verseifung des von uns dargestellten Nitrils, sowie aus Methylanilin (21.4 g) und 9.45 g Chloressigsäure durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Es bildet sich hierbei das Chlorhydrat. Dieses lässt sich aus warmer, concentrirter Salzsäure umkrystallisiren und schmilzt dann bei 204° unter Gasentwicklung. Es zerfällt dabei in salzsaures Dimethylanilin und Kohlensäure.

0.1001 g Sbst.: 0.1961 g  $CO_2$ , 0.0531 g  $H_2O$ .

$C_9H_{11}O_2N.HCl$ . Ber. C 53.6, H 5.95.  
Gef. » 53.51, » 5.90.

*p*-Nitroso- $\omega$ -Cyandimethylanilin,  $ON.C_6H_4.N(CH_3).CH_2.CN$ .

5 g des Nitrils wurden in 90 ccm 20-procentiger Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung allmählich 2.3 g Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, hinzugefügt. Die Lösung wurde anfangs tiefroth und erstarrte schliesslich zu einem grünlichgelben Brei. Das so erhaltene salzsaure Salz des Nitrosokörpers wurde durch verdünnte Natriumbicarbonatlösung zersetzt (Natriumcarbonat kann Bildung von Azoxy-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 2663 [1884].

körper bewirken) und die ausfallende grüne Nitrosoverbindung aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 114–116°.

0.1140 g Sbst.: 0.2576 g CO<sub>2</sub>, 0.0541 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 61.71, H 5.14, N 24.00.

Gef. » 61.63, » 5.27, » 23.88.

Mit *p*-Nitrobenzylcyanid condensirt sich die Nitrosoverbindung in normaler Weise<sup>1)</sup> unter Wasseraustritt. Die entstehende Verbindung ist hellroth und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 195° (dargestellt von Hrn. L. Lippmann).

0.1743 g Sbst.: 0.4103 g CO<sub>2</sub>, 0.0665 g H<sub>2</sub>O.

NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(CN):N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CN. Ber. C 63.95, H 4.08.

Gef. » 64.20, » 4.24.

### Methyl-*p*-Nitrosophenyl-glykocollamid,

ON.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO.NH<sub>2</sub>.

Aus 2.6 g Amid in 50 ccm 20-procentiger Salzsäure und Natriumnitrit unter starker Kühlung. Die Zersetzung des Chlorhydrats erfolgt nach zweistündigem Stehen durch Natriumcarbonat. Nach dem Umkrystallisiren aus 95° heissem Wasser schmilzt die neue Verbindung bei 179°. Die Ausbeute ist quantitativ. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol.

0.1766 g Sbst.: 32.8 ccm N (20°, 770 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 21.76. Gef. N 21.57.

Vorazomethinderivaten<sup>1)</sup> wurden aus dieser Nitrosoverbindung dargestellt das Condensationsproduct mit Malonitril (Condensationsmittel ein Tropfen Ammoniak). Rothe Krystalle aus Alkohol, Schmp. 211°.

0.1462 g Sbst.: 36.0 ccm N (18°, 770 mm).

(CN)<sub>2</sub>C:N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO.NH<sub>2</sub>. Ber. N 29.04. Gef. N 28.83.

Ferner das Condensationsproduct mit *p*-Nitrobenzylcyanid (Condensationsmittel Soda). Braune Krystalle aus Alkohol. Schmp. 229° (untersucht von Hrn. L. Lippmann).

0.1496 g Sbst.: 0.3305 g CO<sub>2</sub>, 0.0608 g H<sub>2</sub>O.

NO<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(CN):N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.N(CH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CO.NH<sub>2</sub>. Ber. C 60.53, H 4.45.

Gef. » 60.25, » 4.52.

Endlich wurden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das in letzterer Zeit in mehreren Patentschriften vorkommende Anilidoessigsäurenitril und sein Amid Nitrosamine gewonnen, von denen das Erstere nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 51–52° schmilzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 2341 [1899] und 33, 959 [1900].

0.1021 g Sbst.: 0.2225 g CO<sub>2</sub>, 0.0398 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(NO).CH<sub>2</sub>.CN. Ber. C 59.62, H 4.34.

Gef. » 59.35, » 4.21.

Das Nitrosamin des Anilidoessigsäureamides bildet nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 143° schmelzende Krystalle, welche die Nitrosoreaction sehr schön geben.

0.1054 g Sbst.: 21.0 ccm N (15°, 765 mm).

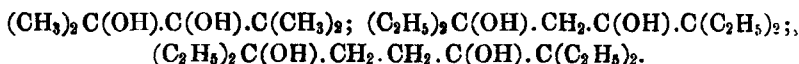
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.N(NO).CH<sub>2</sub>.CO.NH<sub>2</sub>. Ber. N 23.46. Gef. N 23.51.

Aus den oben beschriebenen Substitutionsproducten des Nitrosodimethylanilins sollen nach bekannten Reactionen Farbstoffe dargestellt werden, wobei der Einfluss der Substitution auf die Nuance untersucht werden wird.

### 395. W. Dilthey und E. Last: Ueber die Einwirkung von Arylmagnesiumhalogeniden auf Dicarbonsäuren.

(Eingegangen am 24. Juni 1904.)

A. Valeur<sup>1)</sup> hat gezeigt, dass bei der erschöpfenden Behandlung von Dicarbonsäureestern mit Alkylmagnesiumverbindungen leicht ditertiäre Glykole erhalten werden. Behandelt wurden Oxalsäure-, Malonsäure- und Bernsteinsäure-Ester mit Methyl- oder Aethyl-Magnesiumverbindungen. Die erhaltenen Producte haben die Formeln:



In der Hoffnung, diese Reaction in einem weniger weit fortgeschrittenen Stadium anzubalten und so eventuell zu Ketonen zu gelangen, haben wir aromatische Magnesiumverbindungen auf die erwähnten Ester einwirken lassen.

Da jedoch kürzlich Gattermann und Maffezoli<sup>2)</sup> bereits Resultate in diesem Sinne veröffentlicht haben, beschränken wir uns auf die Untersuchung der Endproducte der Arylirung. Diese entsprechen erst bei Anwendung von Bernsteinsäureester den Erwartungen, indem ein ditertiäres Glykol entsteht, während aus Oxalester  $\beta$ -Benzpinakolin und aus Malonester ein Diphenyl-phenacyl-carbinol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.OH, entsteht. Dieser Körper bietet grösseres Interesse, einerseits weil seine Reactionen denen des Triphenylcarbinols noch ziemlich ähnlich sind, andererseits weil er mit grösster Leichtigkeit beim Er-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 132, 833.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 4152 [1903].