

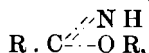
## Mittheilungen.

380. A. Pinner u. Fr. Klein: Umwandlung der Nitrile in Imide.

IV. Mittheilung.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

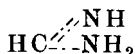
In der Fortsetzung unserer Untersuchung über das Verhalten der Nitrile gegen Salzsäure bei Gegenwart absoluter Alkohole, wobei, wie bereits mehrfach von uns mitgetheilt worden ist, durch Addition von Alkohol und Salzsäure das Salz eines sogenannten Imidäthers



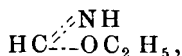
sich bildet, haben wir jetzt die Wirkung von salzsäurehaltigem Alkohol auf Blausäure und auf Cyan zu einem vorläufigen Abschluss gebracht und erlauben uns in nachstehenden Zeilen die Resultate unserer Untersuchung der Gesellschaft vorzulegen.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Blausäure.

Bekanntlich hat bereits Hr. Gautier <sup>1)</sup> die Wirkung von absolutem Weingeist auf die von ihm dargestellte Verbindung von Salzsäure mit Blausäure  $\text{HCN} \cdot \text{HCl}$  studirt und gefunden, dass diese Verbindung durch nicht überschüssigen Weingeist unter Explosion zersetzt wird, dass jedoch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Alkohol und bei guter Kühlung die Explosion vermieden werden kann, und dass hierbei neben wenig Salmiak Chloräthyl, Ameisensäureäther und das salzsaure Salz des Formidamins oder Formimidoamids



entstehen. Wir haben trotzdem die Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Blausäure und Weingeist untersucht, weil wir hoffen durften, unter den veränderten Bedingungen, unter welchen wir arbeiteten, das Salz des Imidoäthers der Ameisensäure



als dessen Zersetzungsprodukt das eben erwähnte Imidoamid betrachtet werden darf, zu gewinnen. Es zeigte sich jedoch bald, dass bei der Blausäure die Reaction in viel verwickelterer Weise erfolgt.

Leitet man in eine gut gekühlte Auflösung absoluter Blausäure in absolutem Weingeist Salzsäuregas, so wird dasselbe anfangs ohne auffallende Erscheinung absorbirt. Nach einiger Zeit jedoch tritt plötzlich eine heftige Detonation ein, womit unter starker Wärmeentwickelung

<sup>1)</sup> Comptes rendus 65; 472.

lung eine reichliche Salmiakausscheidung und theilweises Herausschleudern der Flüssigkeit verbunden ist. Von nun ab wiederholen sich bei fortdauerndem Einleiten von Salzsäuregas in ganz kurzen Intervallen diese Detonationen, die wir bis jetzt nicht haben vermeiden können, trotzdem wir, wenn wir Salzsäure in blausäurehaltigen Weingeist leiteten, den Weingeist in grossem Ueberschusse anwendeten, dann auch in salzsäurehaltigen Weingeist Blausäuredampf leiteten, oder endlich den Weingeist mit Isobutylalkohol vertauschten. Wir haben deshalb schliesslich so lange Salzsäure in blausäurehaltigen Alkohol geleitet, bis die Masse vom ausgeschiedenen Salmiak dick geworden war.

Der flüssig gebliebene Theil wurde vom Salmiak abgesogen, die zuweilen vorhandene freie Blausäure durch Schütteln mit Quecksilberoxyd entfernt und das Filtrat destillirt. Es begann schon bei etwa  $25^{\circ}$  zu sieden und es konnte mit Leichtigkeit in den niedrigst siedenden Fractionen Chloräthyl (durch Ueberführen in ein in Alkohol leicht lösliches Aminsalz), in der zwischen  $50-60^{\circ}$  siedenden Fraction Ameisensäureäther (durch die Reactionen der Ameisensäure nach dem Verseifen mit Natronlauge) constatirt werden. Die Entstehung beider, auch von Gautier bei derselben Reaction nachgewiesenen Verbindungen ist leicht verständlich.

Nachdem dann bei  $78-80^{\circ}$  der überschüssige Weingeist abdestillirt war, siedete der grösste Theil der noch vorhandenen Flüssigkeit zwischen  $190-200^{\circ}$  und es gelang nach wenigen Fractionen ein constant bei  $195-196^{\circ}$  siedendes Produkt abzuschneiden, dessen Erkennung uns anfänglich viele Schwierigkeiten bereitete, weil es trotz seines constanten Siedepunktes nicht rein erhalten werden konnte. Es enthielt etwas Stickstoff, jedoch so wenig, dass seine Zusammensetzung sehr complicirt sein musste, und ausserdem aus den zahlreichen Analysen durchaus keine Formel berechnet werden konnte, falls der Stickstoff ein wesentlicher Bestandtheil desselben war. Endlich gelang es uns, diese hochsiedende Flüssigkeit fast rein zu erhalten, d. h. mit so geringem Stickstoffgehalt, dass aus  $0.3\text{ g}$  nur  $2.5\text{ ccm N}$  gefunden wurden. In der Analyse gaben

$0.3129\text{ g}$  Substanz  $0.2664\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0.6213\text{ g CO}_2$

$0.2863\text{ g}$  Substanz  $0.2404\text{ g H}_2\text{O}$  und  $0.5708\text{ g CO}_2$ .

Aus den gefundenen Zahlen würde sich, wenn der geringe Stickstoffgehalt als unwesentlich ausser Rechnung bliebe als einfachste Formel  $x\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  ergeben:

	Theorie	Versuch
C	54.54 pCt.	54.15 pCt. 54.37 pCt.
H	9.09 -	9.46 - 9.33 -

Die Flüssigkeit selbst besitzt einen an Acetal erinnernden angenehmen Geruch, ist leichter als Wasser und darin unlöslich, siedet

ganz constant zwischen 195—196°. Es war selbstverständlich, dass die Molekulargrösse der Substanz ein Vielfaches der oben erwähnten Formel sein musste.

Da erhielten wir Aufschluss über diesen eigenthümlichen Körper, als wir bei einer Operation, bei welcher das rohe Reactionsprodukt mehrere Tage stehen geblieben war, statt des Oeles nach dem Abdestilliren des Weingeistes einen in grossen Blättern krystallisirenden Körper erhielten.

Der krystallisirte Rückstand, der sich leicht löslich in Alkohol und Aether erwies, wurde aus Aether umkrystallisirt und analysirt.

I.	0.2990 g	Substanz	gaben	0.2390 g	H <sub>2</sub> O	und	0.5339 g	CO <sub>2</sub>
II.	0.2432 g	-	-	0.2047 g	H <sub>2</sub> O	und	0.4391 g	CO <sub>2</sub>
III.	0.3081 g	-	-	25.4 ccm	N	bei	10°	und 759 mm Bar.
IV.	0.2937 g	-	-	25.4 ccm	N	bei	12°	und 757 mm Bar.

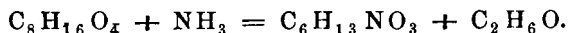
Aus diesen Zahlen berechnet sich die Zusammensetzung der Verbindung zu C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>:

	Theorie	Versuch
C	48.98 pCt.	48.70 pCt. 49.24 pCt.
H	8.84 -	8.88 - 9.35 -
N	9.52 -	9.86 - 10.22 -

Die Krystalle schmelzen bei 81—82°, sind für sich nicht ohne Zersetzung destillirbar, jedoch leicht flüchtig mit anderen hochsiedenden Substanzen. Es lag auf der Hand, dass die bei 195—196° siedende Flüssigkeit mit dieser Verbindung verunreinigt war.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf absolut alkoholische Blausäure schien die feste Verbindung vornehmlich dann zu entstehen, wenn das Reactionsprodukt längere Zeit sich selbst überlassen blieb und wenn dasselbe mit Quecksilberoxyd behandelt worden war. Wir erfuhren jedoch bald, dass dieselbe mit Leichtigkeit aus der bei 195—196° siedenden Flüssigkeit durch Digestion mit Ammoniak gewonnen werden konnte und die Analysen II und IV sind aus einer mit Ammoniak aus dem Oele gewonnenen Substanz ausgeführt worden.

Dieser leichte Uebergang der Verbindung x C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O in C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> fand seine einfachste Erklärung in der Annahme, die flüssige Verbindung sei der Aether und die feste das Amid einer Säure, so dass der flüssigen Verbindung die Formel C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> zukäme:



Die Säure selbst würde die Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> besitzen und es handelte sich darum, dieselbe oder ihre Salze darzustellen.

Der Aether wurde deshalb mit alkoholischer Kalilauge verseift, das überschüssige Kali durch Kohlensäure entfernt und die neutrale

Lösung eingedampft. Es blieb eine farblose, zähe Masse zurück, die über Schwefelsäure selbst nach mehreren Wochen keine Neigung zur Krystallisation zeigte. An der Luft ist das Kaliumsalz äusserst leicht zerfliesslich und es wurde deshalb in das Silbersalz verwandelt. In concentrirter wässriger Lösung mit Silbernitrat versetzt, entstand ein sehr voluminöser, aus sehr feinen, mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag, der in Wasser ziemlich leicht löslich ist, jedoch beim Kochen mit Wasser sich fast vollständig zersetzt, ebenso äusserst lichtempfindlich ist. Wir haben daher bei der Analyse dieses Salzes keine sehr scharfen Zahlen erhalten können, haben jedoch in dem unten zu erwähnenden aus Isobutylalkohol erhaltenen Salze eine Bestätigung dafür gefunden, dass die Säure die Zusammensetzung  $C_6H_{12}O_4$  besitzt und einbasisch ist.

I. 0.4444 g Substanz gaben 0.1765 g  $H_2O$  und 0.4444 g  $CO_2$

II. 0.1788 g Substanz gaben 0.0768 g Ag.

	Theorie	Versuch
$C_6$	28.23 pCt.	27.27 pCt.
$H_{11}$	4.31 -	4.41 -
Ag	42.35 -	42.96 -

Dieses Silbersalz  $C_6H_{11}AgO_4$  krystallisirt aus warmer (nicht heisser) wässriger Lösung in büschelförmigen, feinen Nadeln, es findet jedoch stets eine so bedeutende Zersetzung des Salzes statt, dass die erwähnte Analyse mit nicht umkrystallisirtem, nur wenig ausgewaschenen Salze ausgeführt werden musste.

Es war somit nachgewiesen, dass die bei  $195^\circ$  siedende Flüssigkeit der Aethyläther  $C_6H_{11}O_3(OC_2H_5)$  und der bei  $81^\circ$  schmelzende Körper das Amid  $C_6H_{11}O_3NH_2$  der eben besprochenen Säure  $C_6H_{12}O_4$  sei. Aufschluss über die Natur der Säure gab die parallele Untersuchung der Einwirkung von Salzsäure und Blausäure auf Isobutylalkohol.

Leitet man Salzsäuregas in eine Lösung von Blausäure in Isobutylalkohol, so finden im Allgemeinen dieselben Erscheinungen statt, wie bei gewöhnlichem Alkohol. Wir haben das Rohprodukt hierbei direct mit Wasser behandelt, um den ausgeschiedenen Salmiak zu lösen, und das sich auf der Oberfläche abscheidende Oel fractionirt. Wir erhielten zunächst eine bei  $216-218^\circ$  siedende Flüssigkeit, welche in der Analyse 62 pCt. C, 11.17 pCt. H oder 5.34 pCt. N gab. Da aus diesen Zahlen keine Formel berechnet werden konnte, wurde die Substanz mit Salzsäuregas gesättigt 24 Stunden lang stehen gelassen. Während dieser Zeit schied sich reichlich Salmiak aus und etwa die Hälfte der Flüssigkeit siedete ziemlich niedrig (Chlorbutyl), während der Siedepunkt der anderen Hälfte auf  $250-252^\circ$  erhöht war. Gleichwohl war auch jetzt die Substanz nicht rein, in drei Analysen gab sie 63.14, 63.77 und 64.06 pCt. C, 11.12, 11.03 und 10.70 pCt. H.

Die Stickstoffbestimmung ging verloren und wir haben sie später, als wir die die Natur der Verbindung erkannt hatten, nicht wiederholt. Wird auch hierbei der Stickstoffgehalt unberücksichtigt gelassen, so liesse sich daraus für die Flüssigkeit die Zusammensetzung  $C_7H_{14}O_2$  oder  $C_{14}H_{28}O_4$  berechnen, nach welcher in derselben 64.61 pCt. C und 10.77 pCt. H enthalten sein müssten. Mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit bei  $100^\circ$  digerirt, liess dieselbe nach Verjagung des Ammoniaks deutlich den Geruch nach Isobutylalkohol wahrnehmen. Auf dem Wasserbade abgedampft, dann in Aether gelöst und wieder verdampft, blieb die neu entstandene Verbindung als eine in der Kälte zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrende Substanz zurück, die zwischen  $42 - 45^\circ$  schmolz und in der Analyse folgende Zahlen lieferte.

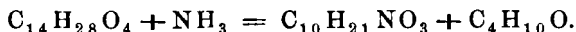
0.5360 g Substanz gaben 1.1605 g  $CO_2$  und 0.4990 g  $H_2O$

0.6037 g Substanz gaben 39.3 ccm N bei  $19^\circ$  und 763.5 mm Bar.

Daraus berechnet sich die Zusammensetzung der Verbindung zu  $C_{10}H_{21}NO_3$ :

	Theorie	Versuch
C	59.11 pCt.	59.05 pCt.
H	10.34 -	10.35 -
N	6.90 -	7.50 -

Sie ist demnach aus dem bei  $250 - 252^\circ$  siedenden Oele nach folgender Reaction entstanden:



Ferner wurde das bei  $250^\circ$  siedende Oel mit concentrirter, wässriger Kalilauge durch Digestion bei  $100^\circ$  im geschlossenen Rohre verseift. Dabei entstand ein Kaliumsalz, welches vollkommen neutral reagirend als ölige Schicht sich auf der überschüssigen Kalilauge abgelagert hatte. Es wurde abgehoben, durch Abdampfen von dem leicht durch den Geruch erkennbaren Isobutylalkohol befreit und im Trockenraume erkalten gelassen. Es krystallisirte hier zu einer warzenförmigen Masse, die an der Luft äusserst schnell zerfloss. Es wurde deshalb in das Silbersalz übergeführt, welches, weit beständiger als das oben besprochene Silbersalz, leicht umkrystallisirt werden konnte. Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kochendem Wasser ziemlich löslich, ohne dass es beim Kochen mit Wasser erhebliche Zersetzung erleidet. Aus kochender Lösung krystallisirt es in sehr voluminösen, aus kleinen, verfilzten Nadelchen bestehenden Flocken. Es ist auch nicht sehr lichtempfindlich.

Bei der Analyse gab es folgende Zahlen: 0.2110 g Subst. gaben 0.1220 g  $H_2O$  und 0.3010 g  $CO_2$ ; 0.1884 g Subst. gaben 0.0654 g Ag.

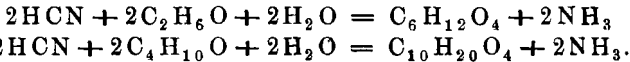
	Theorie	Versuch
C	38.59 pCt.	38.91 pCt.
H	6.11 -	6.42 -
Ag	34.73 -	34.71 -

Das Silbersalz hat demnach die Zusammensetzung  $C_{10}H_{19}AgO_4$ .

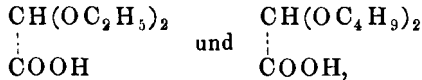
Vergleichen wir jetzt die aus Aethyl- und aus Butylalkohol gewonnenen Resultate mit einander, so finden wir die Zusammensetzung

aus Aethylalkohol	aus Butylalkohol
des Aethers = $C_8H_{16}O_4$	$C_{14}H_{28}O_4$
des Amids = $C_6H_{13}NO_3$	$C_{10}H_{21}NO_3$
der Säure = $C_6H_{12}O_4$	$C_{10}H_{20}O_4$

Die beiden Säuren unterscheiden sich demnach durch  $C_4H_8$ , d. h. während in der ersteren zwei Aethylgruppen vorhanden sind, befinden sich in der letzteren zwei Isobutylgruppen. Beide Säuren sind einbasisch, besitzen also nur ein Carboxyl und es liegt auf der Hand, dass die Bildung derselben, wenn wir die Aether- oder Amidbildung als unwesentlich ausser Rechnung lassen, nach folgenden Gleichungen stattgefunden haben muss:



Den einfachsten Ausdruck für beide Säuren geben die Formeln



es wäre somit die eine die Diäthylglyoxylsäure, die andere die Diisobutylglyoxylsäure.

Das Natriumsalz der Diäthylglyoxylsäure ist bereits von Geuther und Fischer 1864<sup>1)</sup> durch Erhitzen von  $C_2Cl_4$  mit Natriumalkoholat dargestellt worden. Die Entdecker beschreiben das Natriumsalz als ein leicht zerfliessliches, schwierig krystallisirendes Salz, welches mit keinem Metallsalz Niederschläge hervorbringt. Wie oben bemerkt, ist auch das Kaliumsalz kaum zum Krystallisiren zu bringen und das Silbersalz nur in concentrirter Lösung als Niederschlag zu erhalten.

Der etwas auffallende Uebergang der Blausäure in ein Derivat der Dicarbonreihe ist ebenfalls bereits anderweitig nachgewiesen. Bekanntlich hat Hr. Lange<sup>2)</sup> gezeigt, dass in alkalischer Lösung die Blausäure neben Azulmsäure den sogenannten Tricyanwasserstoff bildet, welcher nach Wippermann<sup>3)</sup> durch Basen oder Säuren in Glycocol, Kohlensäure und Ammoniak sich zersetzt.

Es ist uns jedoch nicht gelungen, weder die Bildung des Formimidoäthers, noch die Bildung des von Gautier nachgewiesenen

Formimidoamids  $\text{CH}_2\overset{\text{NH}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}$  zu constatiren.

<sup>1)</sup> Jenaische Zeitschr. 1, 47.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, 99.

<sup>3)</sup> Ebendasselbst VII, 767.

## Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Cyan.

Die Einwirkung von Cyan auf salzsäurehaltigen Alkohol ist bereits von Hrn. Volhard <sup>1)</sup> im Jahre 1871 studirt worden. Hr. Volhard hat in der Meinung, dass man durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Cyan Diäthylloxamid erhalten müsse, weil wässrige Salzsäure nach Schmitt und Glutz <sup>2)</sup> das Cyan in Oxamid überführe, Cyangas in eine Lösung von Salzsäuregas in absolutem Alkohol geleitet und hat hierbei Salmiak, Oxaläther, Ameisensäureäther und Chloräthyl nachweisen können. Da er jedoch in der Weise, wie er bei der Untersuchung der Produkte verfahren ist, etwa vorhandenes Salz des Imidoäthers zersetzt haben musste, schien eine Wiederholung des Versuches geboten.

Wir haben in mit Salzsäure nicht völlig gesättigten absoluten Weingeist Cyangas unter Abkühlung geleitet und dabei dieselben Erscheinungen beobachtet wie Volhard. Nach kürzester Zeit schon trübt sich der Weingeist, während das Cyan mit Begierde absorbt wird, und es scheidet sich ein feiner, rein weisser Niederschlag aus. Wir wählten die Verhältnisse so, dass wir auf die aus dem Cyanquecksilber zu erwartende Menge Cyan mehr als 2 Mol. HCl anwandten.

Die noch saure alkoholische Lösung wurde gleich nach Beendigung des Versuches vom Niederschlage abgesaugt. Sie liess nach einigen Tagen noch etwas von diesem Niederschlage sich abscheiden, zugleich entstanden jedoch glasglänzende, schon unter der Lupe leicht erkennbare Salmiakkrystalle, ganz verschieden von dem pulverigen Niederschlag, der sich am Boden sammelte.

Die alkoholische Lösung wurde erst aus dem Wasserbade abdestillirt, wobei zwischen 40—75° eine geringere Quantität überging, die sich unschwer als Chloräthyl und Ameisenäther nachweisen liess. Wir haben diese von Volhard genauer studirte Fraction nicht näher untersucht. Der Rückstand (nach Verjagung des Weingeistes aus dem Wasserbade) krystallisirte nach einiger Zeit in breiten, durchsichtigen, bei 43—44° schmelzenden Blättern und erwies sich in der

Analyse als Urethan  $\text{CO}-\overset{\text{NH}_2}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$ .

0.2486 g Substanz gaben 0.1826 g H<sub>2</sub>O und 0.3695 g CO<sub>2</sub>.

0.3516 g Substanz gaben bei 9° C. und 756 mm Druck 45.8 ccm N.

	Berechnet	Gefunden
C <sub>3</sub>	40.45 pCt.	40.53 pCt.
H <sub>7</sub>	7.86 -	8.16 -
N	15.73 -	15.58 -

Der durch das Cyan in der alkoholischen Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag gab, wenn er in noch weingeistig feuchtem Zustande

<sup>1)</sup> Volhard, Ann. 158, 118.

<sup>2)</sup> Diese Berichte I, 66,

mit wenig Wasser übergossen wurde, ein Oel (Oxalsäureäther), mit wässrigem Ammoniak einen weissen Niederschlag (Oxamid). In fast trockenem Zustande löste er sich in Wasser auf und die Lösung zeigte mit Chlorcalcium bedeutenden Gehalt an Oxalsäure.

Dieser Niederschlag, der, wenn unsere Voraussetzung richtig war, das salzsaure Salz des Oximidoäthers enthalten musste, wurde, da er in Weingeist so gut wie unlöslich, durch Wasser zersetzbar und so auf einfachem Wege von etwa beigemengtem Salmiak und Oxamid kaum zu trennen war, nicht weiter analysirt, sondern sogleich zersetzt. Hierbei haben wir es vorgezogen, den freien Imidoäther nicht durch Ammoniak, sondern durch Kaliumhydrat zu erzeugen.

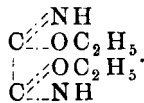
Es wurde deshalb der unter der Luftpumpe einigermaassen getrocknete Niederschlag mit absolutem Aether übergossen, gepulvertes Kaliumhydrat hinzugegeben und tüchtig durchgeschüttelt. Nach einiger Zeit trat kräftige Ammoniakentwicklung ein und als beim weiteren Schütteln nicht mehr  $\text{NH}_3$  sich entwickelte, wurde die Zersetzung als beendet betrachtet und die ätherische Lösung verdunstet. Es hinterblieb nach völligem Verdunsten des Aethers ein in prachtvollen, grossen Krystallen anschliessender Körper, der ursprünglich schwach gelblich gefärbt war, allmählig aber sich an der Oberfläche immer dunkler färbte. Zur Analyse wurden möglichst mittlere Stückchen, die sich wenig gefärbt zeigten, verwendet.

0.3039 g	Substanz	gaben	0.2362 g	$\text{H}_2\text{O}$	und	0.5539 g	$\text{CO}_2$ .
0.2954 g	-	-	0.2252 g	-	-	0.5481 g	-
0.2119 g	-	-	bei $9.7^\circ$	und	764 mm	Druck	41.2 ccm N.
0.2174 g	-	-	-	$9^\circ$	-	763	-

Daraus berechnet sich als wahrscheinlich die Formel  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
$\text{C}_6$	50.00 pCt.	49.78	50.60 pCt.
$\text{H}_{12}$	8.33 -	8.90	8.47 -
$\text{N}_2$	19.44 -	23.40	22.33 -

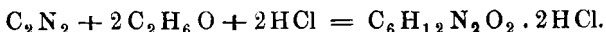
Es wäre demnach diese Verbindung der gesuchte Imidoäther des Cyans, mit der Formel



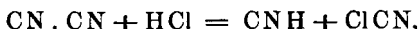
Der Imidoäther krystallisirt in langen, dicken, eigentlich farblosen Prismen, die bei ca.  $25^\circ$  schmelzen und, wie es scheint, ohne erhebliche Zersetzung bei ca.  $170^\circ$  sieden. Bei ihrer Darstellung aus dem Salze wird jedoch höchst wahrscheinlich ein grosser Theil zersetzt, so dass die Ausbeute an freier Base viel zu wünschen übrig lässt. Vielleicht gelingt es uns später, diesen interessanten Körper in grösserer Menge darzustellen, damit wir seine Umsetzungen studiren können.



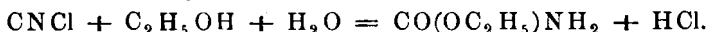
Es erübrigt jetzt noch die Entstehung des Urethans zu erklären. Nach unseren Erfahrungen geht die Hauptreaction beim Zusammen-treffen von Cyan, Alkohol und Salzsäure in der Richtung vor sich, dass ein Additionsprodukt aller drei Agentien entsteht:



Nebenher verläuft jedoch vielleicht in geringerem Maasse eine zweite Reaction, bei welcher für einen Augenblick das Cyan durch die Salzsäure in Chlorcyan und Blausäure zerlegt wird:

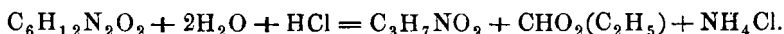


von denen die Blausäure mit dem Alkohol und der Salzsäure sich zu Salmiak und Ameisensäureäther (von Volhard nachgewiesen) sich umsetzt, das Chlorcyan mit dem Alkohol Urethan bildet:



Das Wasser wird durch die Wirkung der Salzsäure auf den Alkohol (es entsteht ja Chloräthyl) in genügendem Maasse gebildet.

Mehr Wahrscheinlichkeit freilich bietet der Zerfall des Oximido-äthers durch HCl und Wasser in Salmiak, Ameisensäureäther und Urethan:



Ausser mit Weingeist haben wir auch mit Isobutylalkohol Versuche angestellt und sind zu genau demselben Resultate gelangt. Beim Einleiten von Cyan in salzsäurehaltigen Isobutylalkohol entsteht ein sehr reichlicher, weisser Niederschlag, welcher vom Isobutylalkohol abfiltrirt und nach dem Trocknen mit gepulvertem Kaliumhydrat unter Aether zersetzt, eine ätherische Lösung lieferte, die nach dem Verdunsten des Aethers einen in breiten Krystallen anschliessenden Körper hinterliess, der schnell sich dunkler färbte. Dieser Oximido-isobutyläther ist noch nicht analysirt worden.

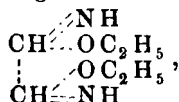
Die vom Niederschlage abfiltrirte alkoholische Lösung lieferte nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade eine in weissen, fettglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, welche bei 67° schmolz und in allen Eigenschaften mit dem bekannten Isobutylurethan identisch sich erwies. Zum Ueberfluss wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht, welche 12.38 pCt. N ergab, das Isobutylurethan enthält 11.97 pCt. N.

Es entstehen somit durch Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Alkohol und Blausäure:

1) Salmiak, 2) Chloräthyl, 3) Ameisensäureäther, 4) Diäthylglyoxylsäureamid, 5) Diäthylglyoxylsäureäther.

Durch die Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol und Cyan entstehen:

1) in hervorragender Menge das salzsaure Salz des Oximidoäthers



in secundärer Reaction Chloräthyl, Ameisensäureäther und Urethan.

Einwirkung von Salzsäure und Alkohol auf Propionitril.

1 Mol. Propionitril wurde mit 1 Mol. Isobutylalkohol vermischt und Salzsäuregas hineingeleitet. Das Propionitril war vorher über Phosphorsäureanhydrid destillirt worden. Die mit Salzsäuregas gesättigte Flüssigkeit war ein dickes Oel, das selbst nach drei Tagen keine Neigung zum Krystallisiren zeigte. Es wurde daher direct ohne weitere Reinigung mit alkoholischem Ammoniak zersetzt. Hierbei fiel es sofort auf, dass sich so wenig Salmiak ausschied. Das Filtrat hinterliess beim Abdampfen unter der Luftpumpe oder im Trockenschrank bei 70—80° eine in langen Prismen krystallisirende Substanz, welche an der Luft schnell zerfliesst und sich als das salzsaure Salz des Propionimidoamid oder Propionamidin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  erwies. Es war demnach schon bei gewöhnlicher Temperatur die Gesamtmenge des Aethers durch Ammoniak in das Amid verwandelt worden.

0.2306 g Subst. gaben 0.3066 g AgCl,  
0.2387 g - - 0.1834 g H<sub>2</sub>O und 0.2873 g CO<sub>2</sub>,  
0.1515 g - - bei 16° u. 754.5 mm Druck 32.8 ccm N.

Das salzsaure Propionimidoamid  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \cdot \text{HCl}$  enthält.

	Berechnet	Gefunden
C	33.18 pCt.	32.83 pCt.
H	8.29 -	8.53 -
N	25.81 -	25.06 -
Cl	32.72 -	32.89 -
	100.00 pCt.	99.31 pCt.

Dieses salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es bei ca. 133°, bei weiterem Erhitzen beginnt es bei 230° unter Gasentwicklung sich zu zersetzen und bei etwa 250° scheidet sich aus der bis dahin wasserklaren Flüssigkeit ein fester Körper (Salmiak) ab, während der flüssige Theil fortdauernd Gas entwickelt, wahrscheinlich Propionitril.

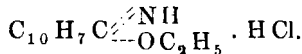
Wird das salzsaure Amidoamid mit concentrirter Kalilauge versetzt, so scheidet sich ein Oel an der Oberfläche aus, ohne dass merklich Ammoniakgeruch auftritt. Dieses Oel, sofort abgeschieden, mit festem Kaliumhydrat getrocknet, bleibt unter der Luftpumpe selbst

nach langer Zeit flüssig. Ist es dagegen nicht getrocknet worden, so entweicht über Schwefelsäure allmählig  $\text{NH}_3$  und nach mehreren Wochen ist es zu einer faserigen Krystallmasse erstarrt, welche sich als Propionamid erwies. Das Oel, welches wir noch nicht ganz rein erhalten haben, ist sehr schwer löslich in Aether und lässt sich daher durch Aether nicht von dem in geringer Menge jedenfalls zugleich entstandenen Propionamid trennen. Es ist aller Wahrscheinlichkeit nach das gesuchte Propionimidoamid. Es würde das erste nicht substituirte Imidoamid (Amidin) der Fettreihe sein. Wir werden es später einer eingehenderen Untersuchung unterwerfen.

Wird 1 Mol. Acetonitril mit 1 Mol. absolutem Weingeist vermischt und unter Abkühlung Salzsäure hindurchgeleitet, so beginnt schon nach mehreren Stunden die Flüssigkeit zu krystallisiren und ist nach 24 Stunden fast vollständig zu einer aus glasglänzenden, durchsichtigen Rhomboëdern bestehenden Krystallmasse erstarrt. Mit alkoholischem Ammoniak zersetzt es sich, wie es scheint, zu salzsaurem Acetimidoamid. Wir haben diese Verbindungen noch nicht weiter untersucht.

Im Anschluss an diese Mittheilung mögen die von Hrn. Paul Lohmann im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über den Imidoäther u. s. w. der  $\beta$ -Naphtoësäure hier einen Platz finden.

Nach dem Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von 2 Th.  $\beta$ -Cyannaphtalin in 1 Th. Weingeist, beginnt schon innerhalb weniger Stunden reichliche Krystallisation und nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit in einen festen Krystallkuchen umgewandelt. Diese feste Masse wurde zerrieben, mit Petroleumäther gewaschen, durch Stehen über festem Natriumhydrat von anhängender Salzsäure befreit und analysirt. Sie war der erwartete salzsaure  $\beta$ -Naphthimidoäthyläther.

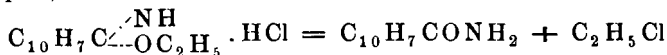


0.2707 g Sbst. gaben 0.1655 g AgCl,  
 0.3145 g - - 0.1737 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.7599 g  $\text{CO}_2$ ,  
 0.5377 g - - 32.6 ccm N bei  $10^0$  und 757 mm Bar.

	Versuch	Theorie
C	66.24 pCt.	65.89 pCt.
H	5.94 -	6.13 -
N	5.94 -	7.23 -
Cl	15.07 -	15.12 -

Beim Erhitzen schmilzt die Verbindung erst bei  $192^0$ , allein schon vorher zersetzt sie sich ohne wahrnehmbare Erscheinung in Chloräthyl und  $\beta$ -Naphtoësäureamid und die Schmelztemperatur  $192^0$  ist gerade die des Amids. Die Zersetzung wurde quantitativ festge-

stellt: 0.6743 g bis zum Schmelzen erhitzt verloren 0.1850 g = 27.39 pCt., nach der Theorie:



sollte der Verlust ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ) 27.28 pCt. betragen.

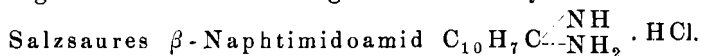
Naphtimidoäthyläther. Die Ueberführung des salzsauren Salzes in den freien Imidoäther geschah mittelst wässerigen Ammoniaks. Das Salz wurde mit überschüssigem Ammoniak längere Zeit geschüttelt. Hierbei schied sich am Boden des Gefässes ein dickes Oel ab, welches mit Aether ausgeschüttelt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, da es anfänglich ölförmig blieb, direct analysirt wurde.

0.2016 g Sbst. gaben 0.1170 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.5789 g  $\text{CO}_2$ .

0.2524 g - - 14.6 ccm N bei  $17^\circ$  und 767 mm Bar.

	Theorie	Versuch
C	78.39 pCt.	78.31 pCt.
H	6.53 -	6.44 -
N	7.07 -	6.77 -

Der Naphtimidoäther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, färbt bei Licht- und Luftzutritt sich dunkler und beginnt erst nach monatelangem Stehen zu krystallisiren.



Digerirt man den salzsauren Naphtimidoäther mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit bei  $50\text{--}60^\circ$ , so verschwindet die anfängliche reichliche Salmiakausscheidung immer mehr und man erhält nach dem Abfiltriren und Abdampfen das Salz des Imidoamids in perlmutterglänzenden, sternförmig gruppirten Nadeln, die leicht in Wasser und Weingeist löslich sind, bei  $224\text{--}226^\circ$  schmelzen und bei Licht- und Luftzutritt sich schnell roth färben.

Seine Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$  wurde durch folgende Analyse festgestellt:

0.1457 g Sbst. gaben 0.1006 g AgCl,

0.2568 g - - 0.5923 g  $\text{CO}_2$  und 0.1297 g  $\text{H}_2\text{O}$

0.3342 g - - 39 ccm N bei  $17^\circ$  und 755 mm Bar.

	Theorie	Versuch
C	63.92 pCt.	62.90 pCt.
H	5.33 -	5.22 -
N	13.55 -	13.45 -
Cl	17.19 -	17.07 -

Aus diesem Salz lässt sich das freie Imidoamid mit Leichtigkeit durch Schütteln mit wässriger Natronlauge darstellen. Die freie Base scheidet sich ölförmig ab und krystallisirt im Vacuum zu einer weissen, warzenförmigen Masse, die am Licht sich schnell etwas färbt.

Salzsaurer  $\beta$ -Naphtimidoisobutyläther

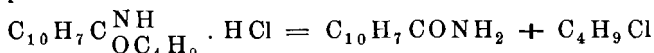


Diese Verbindung wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von  $\beta$ -Cyannaphtalin in Isobutylalkohol erhalten und die nach 24 Stunden entstandene Krystallmasse wie oben angegeben gereinigt.

0.2625 g Sbst. gaben 0.1683 g  $H_2O$  und 0.6537 g  $CO_2$ ,  
 0.2076 g - - 0.1147 g AgCl.

	Theorie	Versuch
C	68.31 pCt.	67.91 pCt.
H	6.83 -	7.12 -
Cl	13.47 -	13.66 -

Beim Erhitzen erweicht das Salz bei ca.  $140^{\circ}$  unter heftiger Gasentwicklung, die bei  $160^{\circ}$  beendet ist, und bei  $192^{\circ}$  schmilzt der Rückstand, der wiederum nichts anderes als  $\beta$ -Naphtamid ist. 0.6356 g verloren beim Erhitzen bis zum völligen Schmelzen 0.2248 g gleich 35.37 pCt. der Theorie nach:



sollte der Verlust ( $C_4H_9Cl$ ) 35.19 pCt. betragen.

Der freie  $\beta$ -Naphtimidobutyläther wurde mit wässrigem Ammoniak wie der Aethyläther dargestellt und krystallisirte aus seiner ätherischen Lösung in langen weissen Nadeln, welche bei  $38^{\circ}$  schmolzen und an Licht und Luft sich dunkler färbten.

0.2256 g Sbst. gaben 0.1623 g  $H_2O$  und 0.6556 g  $CO_2$ .

	Theorie	Versuch
C	79.29 pCt.	79.25 pCt.
H	7.48 -	7.99 -

Mit Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht, wird er in derselben Weise verändert, wie dies von Benzimidoäther (Ber. XI, S. 9) nachgewiesen worden ist. Es wird die Alkylgruppe durch die Acetylgruppe ersetzt und das  $\beta$ -Naphtimidacetat  $C_{10}H_7C \begin{array}{c} NH \\ \diagdown \\ O \end{array} OC_2H_3O$  erzeugt. Das Reactionsprodukt wurde mit etwas Weingeist versetzt und im Vacuum verdunstet. Die zurückbleibende öldurchtränkte Krystallmasse wurde mit wässriger Salzsäure geschüttelt (um unzersetzten Aether zu entfernen) und die erhaltene gelblich weisse Masse aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Beim Erkalten schied sich das Imidoacetat in seideglänzenden, weissen, bei  $150 - 152^{\circ}$  schmelzenden Nadeln ab. Ihre Zusammensetzung wurde durch eine Verbrennung bestätigt.

0.2437 g Sbst. gaben 0.1214 g  $H_2O$  und 0.6563 g  $CO_2$ .

	Theorie	Versuch
C	73.23 pCt.	73.44 pCt.
H	5.15 -	5.53 -

Versuche mit  $\alpha$ -Cyannaphtalin sind augenblicklich im Gange.  
 Berlin, Laborat. der Thierarzneischule.