

rend die Formel $\text{Ba. C}_8 \text{H}_7 \text{BrO}_2$ 28.72 pCt. Ba verlangt. Aus Wasser erhält man es in undeutlichen Krystallhäuten, die 2 Moleküle Wasser enthalten.

Die Untersuchungen über beide Säuren werden fortgesetzt und ebenso ist eine andere Versuchsreihe in Angriff genommen, die Aufschluss über die Stellung der Bromatome zunächst im Bibromcymol geben soll. — Um irgend wie sichere, theoretische Schlussfolgerungen zu ziehen, dürfte es angezeigt sein, erst noch ähnliche Reaktionen mit andern Benzolderivaten mit kleineren und grösseren Seitenketten zu verfolgen. Und dazu dürften sich besonders auch die, im Vorstehenden beschriebenen, neuen Cymole, wie auch das Isocymol Jacobsen's eignen — durch die verhältnissmässig nicht geringe Leichtigkeit, mit der unsere Bibromphtalsäure aus dem Bibromcymol bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht, dürften vorläufig einige „über den schützenden Einfluss negativer Atome auf die Oxydation von Kohlenwasserstoffresten im Benzolkern“ gemachte Speculationen in ihrer Allgemeinheit ziemlich haltlos geworden sein.

Freiburg i. Br., 24. April 1880.

239. A. Lipp: Ueber einige Derivate des Isobutylaldehyds.

(Eingegangen am 29. April 1880.)

Wird Ammoniak in eine Lösung von reinem, bei 62—63° siedenden Isobutylaldehyd in dem doppelten Gewicht Aether geleitet, so tritt geringe Erwärmung ein und bald trübt sich die Flüssigkeit, indem sich Wasser abscheidet. Giesst man nach vollständiger Sättigung mit Ammoniak die über dem Wasser befindliche Lösung ab und lässt bei niederer Temperatur den Aether verdunsten, so bilden sich ziemlich grosse, stark glänzende Krystalle, welche nach den Mittheilungen des Hrn. Prof. C. Haushofer dem hexagonalen System angehören. Nach dem Befreien von der Mutterlauge und Trocknen über Aetzkalk sind sie vollständig rein.

Da bei der Bildung dieser Verbindung Wasser ausgetreten war, so konnte man vermuthen, dass sie eine dem Hydrobenzamid analoge Zusammensetzung hätte. Die Analyse der Produkte einer grösseren Zahl von Darstellungen führte aber zu der unerwarteten Zusammensetzung $\text{C}_{26} \text{H}_{62} \text{ON}_6$; es war also nicht aller Sauerstoff mit Wasserstoff des Ammoniaks als Wasser ausgetreten. Die Menge des Wassers wurde bestimmt und entsprach der aus der Formelgleichung

$$7 \text{C}_4 \text{H}_8 \text{O} + 6 \text{NH}_3 = (\text{C}_4 \text{H}_8)_7 \text{ON}_6 \text{H}_6 + 6 \text{H}_2 \text{O}$$

berechneten Quantität.

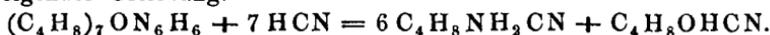
Dieselbe Verbindung bildet sich auch, wenn man den Aldehyd allmählig zu concentrirtem, wässrigem Ammoniak binzusetzt, so dass das letztere beständig im Ueberschuss vorhanden ist.

Die Krystalle schmelzen ohne Zersetzung bei $31 - 32^{\circ}$ zu einer farblosen, klaren Flüssigkeit. In Wasser lösen sie sich sehr schwer zu einer alkalisch reagirenden Lösung, sehr leicht löslich sind sie aber in Aether, Alkohol und Petroleumäther löslich. Von verdünnten Säuren wird die Verbindung in der Kälte rasch gelöst, indem sie dabei in Aldehyd und das betreffende Ammoniak Salz zerfällt.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt dieser Körper bei der trockenen Destillation. Die geschmolzene Masse entwickelt bei 90° Ammoniak, bei 100° destillirt eine trübe, wässrige Flüssigkeit, bis 150° geht eine ammoniakalisch- und scharf riechende Verbindung über, welche nach dem Trocknen grösstentheils zwischen $145 - 147^{\circ}$ unter 715 mm Barometer siedet und eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit darstellt, die sich schwer in Wasser, aber leicht in Säuren auflöst. Ihre Zusammensetzung ist durch die Formel $C_8H_{15}N$ ausgedrückt.

Pfeiffer ¹⁾ theilte im Jahre 1872 mit, ohne inzwischen Näheres zu berichten, dass bei der Einwirkung von Salzsäure und Cyanwasserstoff auf die Verbindung des Isobutylaldehyds mit Ammoniak, die er aber nicht näher untersucht hat, eine Verbindung entstehe, welche wahrscheinlich mit der von Clark und Fittig aus Bromvaleriansäure dargestellten Amidosäure identisch sei. Als Uebergangsprodukte von der Ammoniakverbindung zu der Amidosäure treten hier jedenfalls die entsprechenden Verbindungen auf, wie sie durch die Untersuchungen von Erlenmeyer und Sigel ²⁾ über Oenanthol einerseits und jene von Passavant, mitgetheilt von Erlenmeyer ³⁾, über Aethylaldehyd andererseits bekannt sind.

Gleichzeitig mit der Bildung des Amidoisovaleronitrils muss bei der Einwirkung von Blausäure auf die Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyds auch Hydroxyisovaleronitril entstehen, entsprechend folgender Gleichung:



Und es liess sich erwarten, dass als Zersetzungsprodukt des Amidonitrils das Imidoisovaleronitril auftreten werde. In der That sind auch diese drei Verbindungen die einzigen Reaktionsprodukte von wässriger Cyanwasserstoffsäure auf das neue Aldehydderivat.

Setzt man zu der Ammoniakverbindung etwas mehr als die berechnete Menge 30 procentiger Blausäure und kühlt mit Wasser, so

¹⁾ Diese Berichte V, 609.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 177, 102.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 200, 120.

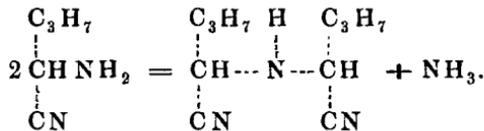
erhält man eine obenauf schwimmende Oelschicht, welcher durch Schütteln mit 5 procentiger Salzsäure das gebildete Amidoisovaleronitril entzogen werden kann, während das Imidovaleronitril und das Hydroxynitril von Salzsäure keine Veränderung erleiden und deshalb mit Aether ausgezogen werden können.

Wird die mit Aether erschöpfte Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, so lässt sich das Amidoisovaleronitril mit Aether ausziehen. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die mit Chlorcalcium entwässerte, ätherische Lösung erhält man dann eine Ausscheidung von salzsaurem Amidoisovaleronitril, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Aether rein ist. Es löst sich sehr leicht in Wasser, sowie in absolutem Alkohol.

Mit Platinchlorid bildet es eine in schönen Blättchen krystallisirende Verbindung von der Zusammensetzung:



Das aus der salzsauren Verbindung mit Ammoniak abgeschiedene und mit Aether ausgezogene, freie Amidoisovaleronitril bildet ein gelblich gefärbtes, alkalisch reagirendes Oel, das beständig Ammoniak verliert und in Imidoisovaleronitril übergeht.



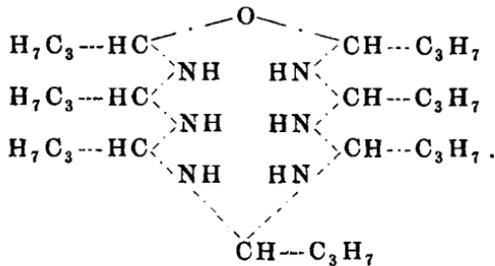
Letzteres erhielt ich auch mit Hydroxyisovaleronitril gemengt, wie oben angegeben. Es lässt sich von diesem trennen, indem man in die mit Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung der beiden Nitrile Chlorwasserstoffgas einleitet, wodurch die salzsaure Verbindung des Imidovaleronitrils sich ausscheidet, während das Hydroxyisovaleronitril in Lösung bleibt. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des salzsauren Imidoisovaleronitrils mit trockenem Aether stellt dieses ein weisses Pulver dar, welches aus salzsäurehaltigem, wasserfreiem Alkohol in glänzenden Kryställchen sich ausscheidet. In Wasser ist es unlöslich, wird aber dadurch in Salzsäure und freies Imidoisovaleronitril zersetzt; auch von feuchtem Aether wird es zersetzt, indem sich das freie Imidoisovaleronitril in dem Aether auflöst; von trockenem Aether wird es nicht verändert.

Versetzt man salzsaures Imidoisovaleronitril mit wässrigem Ammoniak und schüttelt mit Aether aus, so bleibt nach dem Verdunsten des Aethers ein farbloses Oel zurück, aus welchem sich nach längerem Stehen über Schwefelsäure durchsichtige, prismatische Krystalle ausscheiden. Nach dem Absaugen, Pressen und Umkrystallisiren aus Aether werden lange Nadeln erhalten, welche bei 51° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

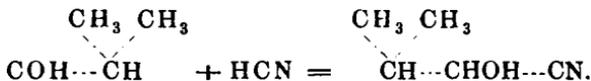
Aus dem von diesen Krystallen getrennten Oel scheidet sich auch nach längerem Stehen keine feste Verbindung mehr aus. Das anscheinend homogene, salzsaure Imidonitril gibt also durch die Behandlung mit Ammoniak zwei verschiedene Verbindungen, eine feste, krystallisirende und eine ölige; beide liefern aber bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel $C_{10}H_{17}N_3$ stimmen, es scheint daher, dass zwei isomere Imidoisovaleronitrile existiren.

Nach dem Abdestilliren des vom salzsauren Imidonitril abfiltrirten Aethers bleibt das Hydroxysovaleronitril in der nach obiger Gleichung berechneten Menge als ein etwas dunkel gefärbtes Oel zurück, das beim Kochen mit Salzsäure in eine Hydroxyvaleriansäure übergeht, die nach äusseren Eigenschaften, sowie nach dem Verhalten und der Zusammensetzung des Zinksalzes mit der von Clark und Fittig¹⁾, sowie von Schmidt und Sachtleben²⁾ dargestellten identisch ist.

Nach der Art der Bildung, nach der analytischen Zusammensetzung und nach dem mitgetheilten Verhalten des krystallisirten Produktes der Einwirkung von Ammoniak auf Isobutylaldehyd kommt demselben sehr wahrscheinlich die folgende Constitution zu:



Zum Schluss will ich noch mittheilen, dass das Hydroxyisovaleronitril auch glatt beim Zusammenbringen von absoluter Blausäure mit reinem Isobutylaldehyd gebildet wird.



Es stellt eine farblose, ölige Flüssigkeit dar, welche leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser löslich ist. Von starker Salzsäure wird sie leicht unter Erwärmung aufgelöst. Beim Erhitzen für sich tritt Zersetzung in Aldehyd und Blausäure ein.

Weitere Mittheilungen werden bald nachfolgen.

München, Erlenmeyer's Laboratorium, d. 26. April 1880.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 199.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 87.