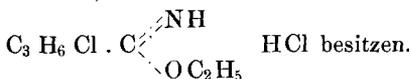


465. A. Pinner: Ueber die aus Acetoncyanhydrin und Allylcyanid entstehenden Imidoäther.

(Eingegangen am 1. August.)

In der Absicht, aus dem Allylcyanid, welches, wie ich früher<sup>1)</sup> nachgewiesen habe, sehr wahrscheinlich  $\text{CH}_2::\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  constituirt ist, die neuerdings<sup>2)</sup> entdeckte der Crotonsäure chemisch isomere Säure  $\text{CH}_2::\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  zu gewinnen, habe ich aus Allylcyanid und der äquivalenten Menge absoluten Alkohols durch Einleiten von Salzsäuregas den salzsauren Imidoäther der Isocrotonsäure darzustellen, und aus diesem durch Zersetzen mit Wasser den Aether der Isocrotonsäure zu bereiten gesucht. Ich bin jedoch, wie ich gleich hier vorausschicken will, nicht zu meinem Ziele gelangt, da die Salzsäure zunächst mit dem Allylcyanid zu  $\beta$ -Chlorpropylcyanid sich vereinigt, welches mit Alkohol und Salzsäure alsdann  $\beta$ -Chlorbutyrimidoäther und bei der Zersetzung durch Wasser den  $\beta$ -Chlorbuttersäureäthyläther liefert. Gleichwohl aber bestätigt auch diese Reaction meine l. c. ausgesprochene Ansicht, das Allylcyanid sei  $\text{CH}_2::\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$  und nicht  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}::\text{CH} \cdot \text{CN}$ , da in letzterem Falle wohl ein Gemisch von  $\alpha$ - und von  $\beta$ -Chlorbuttersäureäther entstehen müsste, was nicht der Fall ist.

Leitet man Salzsäuregas in ein äquimoleculares Gemisch von Allylcyanid und Aethylalkohol, so werden mehr als 2 Mol. HCl auf ein Mol.  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CN}$  absorbirt, was bei gesättigten Cyaniden nicht der Fall ist. Nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure und Natriumhydrat erstarrt das Reactionsproduct zu grossen, dicken, farblosen Prismen, die an der Luft nicht rauchen und die die Zusammensetzung

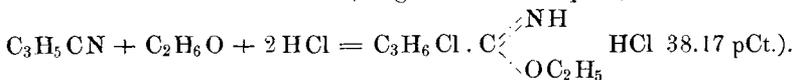


Bei der Bestimmung des Chlorgehaltes dieser Verbindung durch Titration mit Silberlösung wird zuerst nur wenig mehr als die Hälfte des Chlors als Chlorsilber erhalten, nach kurzem Stehen wird aber die durch das Silberchromat roth gewordene Flüssigkeit wieder weiss und erfordert nun abermals mehrere Cubikcentimeter Silberlösung bis zum Eintritt der Rothfärbung, um nach kurzer Zeit wieder weiss zu werden u. s. f. Es wurde daher die Substanz zur Chlorbestimmung mit sehr verdünnter Natronlauge eine Stunde lang gekocht, dann die Lösung mit Salpetersäure neutralisirt und titirt. Dabei zeigte sich, dass die Substanz, trotzdem sie nicht mehr an der Luft rauchte, noch

<sup>1)</sup> Diese Berichte, 2593.

<sup>2)</sup> Fittig und Röder, diese Berichte XVI, 2592.

etwas freie Salzsäure enthielt (Cl gefunden 40.61 pCt., berechnet für



Wird der salzsaure Chlorbutyrimidoäther mit Wasser übergossen, so löst er sich schnell auf. Bald aber beginnt auf der Oberfläche der Lösung ein Oel sich abzuscheiden, welches nach 24 Stunden abgehoben und destillirt constant bei 164—166° siedete und durch die Analyse als Chlorbuttersäureäther sich charakterisirte, (gefunden 48.25 pCt. C und 7.41 pCt. H, berechnet 47.84 pCt. C und 7.30 pCt. H). Bringt man den Aether mit alkoholischer Kalilauge zusammen, so scheidet sich sofort unter starkem Erwärmen Chlorkalium ab. Ich habe den Aether durch alkoholische Kalilauge verseift, indem ich ihn damit bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Wochen stehen liess, in der Hoffnung, dadurch zur Oxybuttersäure zu gelangen. Die Lösung wurde vom Chlorkalium abfiltrirt, das überschüssige Kali durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure in das Bicarbonat verwandelt und die von dem Bicarbonat getrennte alkoholische Lösung im Vacuum verdunstet. So erhielt ich grosse, durchsichtige Platten eines in Wasser und Alkohol leicht löslichen Kalisalzes, welches in der Analyse folgende Zahlen gab: C = 46.26 pCt., H = 5.94 pCt., K = 18.16, 18.2, 18.6 und 18.5 pCt. Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{KO}_4$  berechnen, welche für C = 45.71, H = 5.24, K = 18.6 pCt. verlangt, d. h. für ein saures crotonsaures Kalium,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{K O}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ . Wird dieses Salz mit Schwefelsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgezogen, so erhält man eine krystallisirende Säure, wahrscheinlich Crotonsäure, welche ich jedoch aus Mangel an Substanz bis jetzt nicht mit Sicherheit als solche identificiren konnte.

Der bei 164—166° siedende Chlorbuttersäureäther kann aber nichts anderes als der  $\beta$ -Chlorbuttersäureäther sein,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , dessen Siedepunkt von den verschiedenen Autoren (Brühl, Balbiano) zu 168—169° angegeben wird.

Lässt man das salzsaure Salz des Chlorbutyrimidoäthers längere Zeit stehen, so zerfliesst es selbst im Trockenraume, und bei der Destillation des Oels erhält man  $\beta$ -Chlorbuttersäureäther neben einem Amid, welches zum grössten Theil im Destillationsrückstand sich befindet und daraus durch Ausziehen mit Aether usw. gewonnen werden kann. Es bildet farblose, dünne, bei 149—152° langsam schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol und Benzol löslich sind und wahrscheinlich Crotonamid sind (gefunden wurden C = 57.18 und 57.11 pCt., H = 9.3 und 8.49 pCt., N = 16.15 pCt., in  $\text{C}_3\text{H}_5\text{CONH}_2$  sind enthalten: C = 56.47 pCt., H = 8.24 pCt., N = 16.47 pCt.). Ich habe diese Verbindung bis jetzt mit dem noch nicht dargestellten Crotonamid noch nicht vergleichen können.

Das durch Einwirkung von Ammoniak auf salzsauren  $\beta$ -Chlorbutyrimidoäther sich bildende salzsaure Amidin, wahrscheinlich

$\beta$ -Amidobutyramidin:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \text{HCl}$  habe ich

nur als nicht krystallisirende Harzmasse erhalten können und auch das sehr leicht lösliche Platinsalz desselben trocknet zu einem gelben Harze ein. Beide Salze sind daher nicht analysirt worden.

Ferner habe ich durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Acetoncyanhydrin und Alkohol den salzsauren Oxy-

isobutyrimidoäther,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{HCl}$ , bereitet.

Das Acetoncyanhydrin wurde durch mehrmonatliches Zusammenstehenlassen von Aceton mit wasserfreier Blausäure dargestellt. Bei der Bildung dieser Verbindung aus ihren Componenten findet eine beträchtliche Contraction statt, jedoch bleiben auch nach langer Zeit Aceton und Blausäure in kleinerer Menge unverbunden neben einander. Da bei der Destillation der Verbindung eine Zersetzung eintrat, habe ich dieselbe im Trockenraume verdunsten lassen, bis sie weder nach Blausäure, noch nach Aceton mehr roch und dann zur Bereitung des Imidoäthers verwendet. Die mit Alkohol vermischte und mit Salzsäuregas gesättigte Verbindung bleibt dickflüssig und kann nur durch längeres Stehenlassen in einer Schale über Schwefelsäure und Natriumhydrat krystallisirt erhalten werden. Die Krystalle zerfliessen, sobald Salzsäuredämpfe hinzukommen. Sie besitzen die oben angegebene

Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COH} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{O C}_2\text{H}_5 \end{array} \cdot \text{HCl}$  (Cl gefunden

21.15 pCt., berechnet 21.2 pCt.). Sie sind durch Ammoniak in das

salzsaure Oxyisobutyramidin,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \text{HCl}$  über-

geführt worden, welches sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich, in grossen, dicken, durchsichtigen, nicht zerfliesslichen Platten krystallisirt (gefunden 20.01 pCt. N, 25.51 pCt. Cl, berechnet 20.21 pCt. N und 25.62 pCt. Cl). Der Imidoäther soll jedoch später eingehender studirt werden.

Sehr interessante, schön krystallisirende Condensationsproducte entstehen, wenn man in Acetoncyanhydrin (ohne Zusatz von Alkohol) Salzsäuregas direct einleitet. Diese Reaction soll in einer späteren Mittheilung näher beschrieben werden.

Endlich habe ich das bis jetzt noch nicht bekannte Zimmtaldehyd-  
cyanhydrin,  $C_9H_8O \cdot HCN$ , behufs Darstellung des Imidoäthers der  
Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure bereitet, indem ich käufliches, rohes Zimmtöl  
mit absoluter Blausäure zusammenstehen liess. Nach etwa 4 Wochen  
begann ein fester Körper in kleinen, farblosen Warzen sich abzuscheiden,  
der allmählich sich so vermehrte, dass schliesslich fast die gesammte  
Flüssigkeit erstarrt war. Der feste Körper wurde abgesaugt,  
mit etwas Aether gewaschen, in warmem Benzol gelöst und aus dieser  
Lösung durch Petroleumäther gefällt. Die Substanz bildet weisse,  
körnige, bei  $80-81^\circ$  schmelzende Krystalle, die leicht in Alkohol und  
Benzol, sehr wenig in Petroleumäther löslich sind und auch nach  
wiederholtem Umkrystallisiren nach Zimmtöl riechen. In der Analyse  
lieferten sie folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{10}H_9NO$	Gefunden	
C	75.47	74.65	74.84 pCt.
H	5.66	5.28	6.00 »
N	10.07	10.06	10.61 »

Mit Alkohol und Salzsäure liefert das Cyanid einen leicht kry-  
stallisirenden Imidoäther, über den später berichtet werden soll.

Im Anschluss an diese Mittheilung möchte ich erwähnen, dass  
ich bei der Darstellung einer grösseren Menge von Benzylcyanid aus  
Benzylchlorid und Cyankalium in alkoholischer Flüssigkeit eine kleine  
Quantität Kyanbenzin,  $(C_7H_7N)_3$ , zu isoliren vermochte. Frank-  
land, der diese Verbindung aus Benzylcyanid mittelst Zinkäthyl dar-  
gestellt hat, hat sie nur in sehr unreinem Zustande in Händen gehabt.  
Ich habe sie nach dem Abdestilliren des Alkohols vom rohen Cyanid  
sich abscheiden sehen, habe sie mit Wasser und Alkohol gewaschen  
und dann zweimal aus Eisessig, worin sie schwer in der Kälte, leicht  
in der Hitze löslich ist, umkrystallisirt. In Alkohol ist sie sehr  
schwer löslich. Sie bildet feine, verfilzte, bei  $221^\circ$  schmelzende  
Nadeln. Frankland giebt den Schmelzpunkt zu  $170^\circ$  an.

	Ber. für $C_7H_7N$	Gefunden
C	82.05	82.19 pCt.
H	5.98	5.79 »
N	11.97	11.78 »

Bei Ausführung der vorstehenden Untersuchungen bin ich in  
dankenswerther Weise von den Herren Bissinger und Albrecht  
unterstützt worden.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.