

zwar die Säure anfänglich durch das Gas zurückgedrängt, aber nach kurzem Stehen verschwindet in Folge eintretender Absorption die trennende Gasschicht wieder und die Flüssigkeit kommt nach wie vor mit dem Chlorkalk in Berührung, diesen allmählich aufzehrend, wobei das Chlorgas in dem Maasse, in welchem es sich entwickelt, von der Säure verschluckt wird. Man erleidet in Folge dessen eine bedeutende Einbusse an Chlor und findet die Füllung des Apparates, wenn man diesen nach einiger Zeit wieder benutzen will, nicht selten gänzlich erschöpft.

Um diesem Uebelstande zu begegnen, mache man es sich zur Regel, in den zur Chlorentwicklung dienenden Kipp'schen Apparat nach jeder Benutzung desselben etwas Luft einzublasen. Diese drängt dann die Säure zurück und bleibt als nichtabsorbirbare Gasschicht zwischen derselben und der Chlorkalkfüllung stehen, die Berührung Beider auch bei wochenlangem Nichtgebrauch des Apparates auf das Vollkommenste verhindernd.

Freiberg (Sachsen), den 27. April 1889.

Laboratorium der Königl. Bergakademie.

223. Eduard Hotter: Ueber das Aconitsäuretriamid.

[Mittheilung aus der pflanzenphysiologischen Versuchsstation Tharand.]

(Eingegangen am 27. April.)

Die Amide der Aconitsäure sind bis jetzt unbekannt geblieben, denn auch die verschiedenen Versuche, welche A. Schneider¹⁾ zur Gewinnung derselben angestellt hatte, waren nicht von dem gewünschten Erfolge begleitet.

Einige Zeit später, als W. Hentschel²⁾ seine vortreffliche Darstellungsweise der Aconitsäure bekannt gegeben hatte, begann ich das Studium der Amide der Aconitsäure. Mittlerweile veröffentlichte Hr. Schneider das Ergebniss seiner Untersuchungen über die Aconitsäureamide, welches aber von dem meinigen so sehr abwich, dass ich genöthigt bin über diesen Gegenstand folgende Mittheilung zu bringen, da ich von einer eingehenderen Untersuchung nach dieser Richtung hin absehen muss.

Hr. Schneider schreibt: »Uebergiesst man 1 Gew.-Theil Aconitsäuremethylether mit sehr starkem, wässrigem Ammoniak

¹⁾ Diese Berichte XXI, 660.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 35, 205.

(4—5 Gew.-Thln.), so geht der Aether nach etwa 24 Stunden mit braunrother Farbe in Lösung. Auf Zusatz verdünnter Säuren scheidet sich ein gelbliches, schwach krystallinisches Pulver aus, welches selbst in siedendem Wasser wenig löslich ist, aber doch noch eben hinreichend, um seine saure Reaction erkennen zu lassen. Die erhaltene Verbindung erwies sich als Citrazinsäure, eine Säure, welche A. Behrmann und A. W. Hofmann¹⁾ aus den Amidn der Citronensäure dargestellt hatten.

Ich benutzte zur Darstellung des Amides den Aconitsäureäthyläther (Sdp. 275°), welchen ich durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Aconitsäure (aus Citronensäure dargestellt nach dem Hentschel'schen Verfahren) erhielt.

1 Gew.-Theil des Aconitsäureäthers wurde sodann mit 5 Gew.-Thln. starker Ammoniakflüssigkeit²⁾ (spec. Gew. 0.834 bei 0°) übergossen und in fest verkorkten Flaschen oder Druckkölbchen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur eine Woche lang stehen gelassen. Während dieser Zeit nimmt die über dem Aether stehende Flüssigkeit eine tief dunkelrothe Farbe an und der ölig flüssige Aether verwandelt sich nach und nach in ein gelbes, krystallinisches, aus sehr feinen Nadeln bestehendes Pulver. Nachdem sich das Krystallpulver vollständig abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Krystallbrei auf ein Saugfilter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Hierbei zeigte sich schon die Löslichkeit der Verbindung in kaltem Wasser, so dass es sich empfehlen würde, zum Auswaschen starke Ammoniakflüssigkeit zu verwenden. Heisses Wasser löst das Amid sehr leicht auf und beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich dasselbe in feinen Nadeln aus. Die hellgelbe, wässrige Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft schnell grün und giebt beim Eindampfen eine amorphe, grüne, schmierige Masse. Das Trocknen des feuchten Krystallkuchens geschah über gebranntem Kalk in einem mit Ammoniakgas erfüllten Raume, worin die Verbindung sich unverändert hält, während beim Stehen über Schwefelsäure der noch feuchte Krystallbrei eine grüne Färbung annimmt. Die tiefdunkelrothe, ammoniakalische, vom Amid abgesaugte Flüssigkeit färbte sich an der Luft schmutzig grün; auf Zusatz von Säuren schied sich eine geringe Menge eines auch in heissem Wasser unlöslichen Körpers (? Citrazinsäure) aus. Das Aconitsäuretriamid ist unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform. Wird es auf 250° erhitzt, so tritt Braunfärbung

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2681.

²⁾ Diese starke Ammoniakflüssigkeit war im Winter durch Einleiten von Ammoniakgas in mittelst Schnee oder Eis gut gekühlte conc. 25 procentige Ammoniaklösung hergestellt und bis zu ihrem Gebrauch im Freien bei strenger Kälte aufbewahrt worden.

des gelben Amids ein; bei Temperaturen über 260° verkohlt es ohne zu schmelzen.

Die Analyse des bei 103° getrockneten Amids ergab:

- I. 0.1885 g Substanz lieferten 0.294 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.
- II. 0.4135 g Substanz gaben nach Kjeldahl 0.10358 g Stickstoff.
- III. 0.24025 g Substanz gaben nach Kjeldahl 0.05992 g Stickstoff.
- IV. 0.224 g Substanz ergaben nach Kjeldahl 0.0560 g Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden				
	für C ₆ H ₉ N ₃ O ₃		I.	II.	III.	IV.	
C ₆	72	42.11	42.52	—	—	—	pCt.
H ₉	9	5.26	5.80	—	—	—	>
N ₃	42	24.56	—	24.94	25.00	25.05	>
O ₃	48	28.07	—	—	—	—	>
	171	100.00					

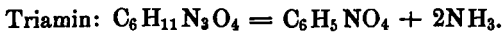
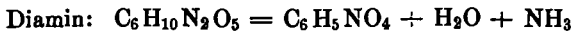
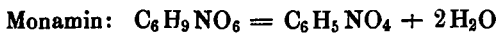
Für das Monamin der Aconitsäure berechnen sich 41.62 pCt. Kohlenstoff, 4.05 pCt. Wasserstoff, 8.09 pCt. Stickstoff; für das Diamin 41.86 pCt. Kohlenstoff, 4.65 pCt. Wasserstoff und 16.28 pCt. Stickstoff. Die Citrazinsäure hat die procentische Zusammensetzung:

C = 46.45 pCt., H = 3.23 pCt., N = 9.03 pCt.

Die Entstehung der Citrazinsäure aus Aconitsäuretriamid könnte durch die Gleichung: C₆H₉N₃O₃ + H₂O = C₆H₅NO₄ + 2NH₃ ausgedrückt werden; es müsste sonach bei dem Aconitsäuretriamid neben der Ammoniakabspaltung zugleich eine Wasseraufnahme eintreten, während beim Diamin bzw. Monamin der 1 Mol. Wasser weniger enthaltenden Aconitsäure nur 1 Mol. Ammoniak resp. Wasser abgespalten werden, was auch mit der Thatsache im Einklang stände, dass bei Anwendung von nicht hinreichend starkem Ammoniak oder bei Ausserachtlassung der Vorsicht — die Ammoniakflüssigkeit während der Dauer ihrer Einwirkung auf den Aether in unverminderter Stärke zu erhalten — nur Citrazinsäure resultirt.

Die Bildung der Citrazinsäure aus den Amiden der Citronen- und Aconitsäure lässt sich durch folgende parallel laufende Gleichungen veranschaulichen:

Citronensäure.



Aconitsäure.

