

**12. R. Jay und Th. Curtius: Ueber Methylenamidoacetonitril,
CH₂:N.CH₂.CN.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Der eine von uns ¹⁾ hat vor Jahresfrist die Entdeckung gemacht, dass, wenn man zu einer wässrigen Lösung von Cyanammonium Formaldehyd fügt, unter Selbsterwärmung sich ein prächtig krystallisirter, farbloser Körper ausscheidet, welcher mit salpetriger Säure behandelt eine gelbe Diazoverbindung liefert.

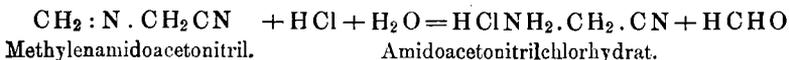
Der andere hat den Körper jetzt genauer untersucht und mit Sicherheit festgestellt, dass demselben die durch die Formel CH₂:N.CH₂.CN ausgedrückte Constitution zukommt. Es ist das Condensationsproduct zwischen äquimolecularen Mengen von Formaldehyd und dem bis dahin unbekanntem Amidoacetonitril H₂N.CH₂.CN und soll als Methylenamidoacetonitril bezeichnet werden.

Methylenamidoacetonitril entsteht aus einem Molekül Cyanammonium und zwei Molekülen Formaldehyd nach der Gleichung:

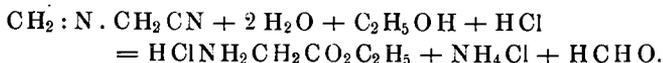


Die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung ist durch die folgenden beiden Reactionen klargelegt.

1. Methylenamidoacetonitril zerfällt in salzsaurer Lösung in der Kälte glatt in Formaldehyd und salzsaures Amidoacetonitril:



2. Methylenamidoacetonitril zerfällt beim Kochen in alkoholischer salzsaurer Lösung glatt in salzsauren Glycinester, Chlorammonium und Formaldehyd:



Methylenamidoacetonitril, CH₂:N.CH₂.CN.

Die Methode zur Darstellung dieses Körpers ist noch nicht durchgearbeitet. Auf folgende Weise wurden bis zu 35 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Aequimoleculare Mengen von reinem Cyankali und Chlorammonium werden in wenig Wasser gelöst und nach und nach zwei Moleküle Formaldehyd in die Mischung eingetragen. Die gelb bis roth gewordene, sich lebhaft erwärmende Flüssigkeit überlässt man 2 bis 3 Stunden sich selbst und säuert dieselbe dann mit Essigsäure ganz schwach an. Nach 12stündigem Stehen ist ein schön krystallisirter

¹⁾ R. Jay.

Bodensatz von Methylenamidoacetonitril entstanden, welcher abgeseugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt wird.

Analyse: Ber. für $C_3H_4N_2$.

Procente: C 52.94, H 5.88, N 41.18.

Gef. » » 53.02, 53.02, » 6.17, 6.57, » 40.78, 41.27.

Methylenamidoacetonitril krystallisirt aus Wasser in zolllangen, glänzenden, farblosen Prismen, welche bei 129.5° schmelzen und unter Zersetzung sieden. In kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist es schwer löslich. In heissem Wasser oder Alkohol lösen sich beträchtliche Mengen. In verdünnten Mineralsäuren, auch in Eisessig löst sich Methylenamidoacetonitril leicht auf, wird aber in der Kälte schon in kurzer Zeit in Formaldehyd und Amidoacetonitrilsalz in der oben angeführten Weise zerlegt.

Auf Grund der beschriebenen Eigenschaften konnte die Moleculargrösse des Körpers nicht unmittelbar festgestellt werden.

Salzsaures Amidoacetonitril, $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2CN$.

Uebergiesst man Methylenamidoacetonitril mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure, so löst sich die Verbindung zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich dann nach wenig Augenblicken fast die berechnete Menge salzsauren Amidoacetonitrils als farbloses Krystallpulver abzuscheiden beginnt. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man ab und wäscht mit Alkohol und Aether aus. Die Substanz ist rein.

Analyse: Ber. $C_3H_5N_2Cl$.

Procente: C 25.93, H 5.47, N 30.25, Cl 38.40.

Gef. » » 26.01, » 5.55, » 30.17, » 38.25. Summa 99.98.

Salzsaures Amidoacetonitril krystallisirt in glänzenden, äusserst hygroskopischen Täfelchen, welche in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren geht es rasch in salzsaures Glycocoll und Chlorammonium über.

Erhalten wurden aus 5 g Methylenamidoacetonitril fast 7 g chlorammoniumfreies salzsaures Amidoacetonitril.

Darstellung von salzsaurem Glycinester aus Methylenamidoacetonitril.

2 g Methylenamidoacetonitril werden in 50 ccm alkoholischer Salzsäure gelöst, und die Flüssigkeit mit dem alsbald ausgeschiedenen salzsauren Amidoacetonitril am Rückflusskühler erwärmt. Das Salz löst sich zunächst wieder klar auf, dann scheidet sich unter heftigem Stossen Chlorammonium aus. Die Operation ist nach kurzem Kochen beendet. Die noch warme Lösung erstarrt nach dem Abgiessen von dem ausgeschiedenen Chlorammonium zu einem Brei von farblosem, salzsaurem Glycocolläther. Die abgesaugte Verbindung enthält noch

etwas Chlorammonium, welches nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vollständig entfernt werden kann. Erhalten wurden 1.4 g Salmiak und 3.5 g salzsaurer Glycinäther vom Schmelzpunkt 144° .

Analyse: Ber. für $C_4H_{10}NO_2Cl$.

Procente: N 11.0.

Gef. » » 10.89.

Das Chlorammonium wurde als Platinsalz bestimmt.

Analyse: Ber. für $(NH_4Cl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 44.1.

Gef. » » 44.06.

Der erhaltene salzsaure Glycinester wurde durch seine Ueberführung in reinen Diazoessigester charakterisirt.

Amidoacetonitril, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$.

Aus dem salzsauren Salz kann die freie Base durch Schütteln mit Silberoxyd unter Aether abgeschieden werden. Nach dem Trocknen über Baryumoxyd hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers, in welchem der Körper übrigens nicht sehr löslich zu sein scheint, ein schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlichem Geruch, welches auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirt werden kann.

Auf Zusatz von Salzsäuregas erhält man aus ihm das ursprüngliche salzsaure Amidoacetonitril zurück.

Die freie Base konnte noch nicht analysirt werden.

Diazoacetonitril, $N_2 : CH \cdot CN ?$

Löst man Methylenamidoacetonitril in Essigsäure, oder salzsaures Amidoacetonitril in Wasser und giebt 1 Mol. Natriumnitrit zu, so färbt sich die Lösung intensiv gelb. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether, Trocknen über Chlorcalcium und Verdunsten der Flüssigkeit gewinnt man ein goldgelbes Oel von eigentbümlichem, cyanartigem Geruch, welches in einer gewöhnlichen Kältemischung nicht erstarrt.

Die Verbindung scheint nur unter theilweiser Zersetzung im Vacuum destillirt werden zu können. Die noch nicht rein dargestellte Verbindung ist aus nachstehenden Gründen sehr wahrscheinlich Diazoacetonitril, $N_2 : CHCN$.

Auf Zusatz von Jod erfolgt unter heftiger Stickstoffentwicklung in kalter, ätherischer Lösung scharfer Farbenumschlag¹⁾. Durch Mineralsäuren wird die Verbindung unter Aufbrausen entfärbt.

Reducirt man das gelbe Oel in der für Diazoessigester angegebenen Weise durch Eisenvitriol und Natronlauge²⁾, so gewinnt man eine Lösung, welche nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure reichliche Mengen von schwefelsaurem Hydrazin enthält.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 38, 422.

²⁾ D. R.-P. 58751.

Die Untersuchungen über Condensationsproducte zwischen Aldehyden und Amidonitrilen und über Azonitrile werden fortgesetzt.

Hr. Dr. von Rothenburg hat uns bei diesen Untersuchungen unterstützt, wofür wir demselben hierfür unseren besten Dank aussprechen.

Leipzig und Kiel, im August 1893.

13. E. Schulze und S. Frankfurt: Ueber die Verbreitung des Rohrzuckers in den Pflanzensamen.

(Eingegangen am 8. Januar.)

Vor einigen Jahren hat der Eine von uns ein Verfahren beschrieben¹⁾, welches den Rohrzucker auch dann aus vegetabilischen Substanzen abzuseiden und zu isoliren gestattet, wenn er sich darin nur in geringer Menge vorfindet. Es besteht im Wesentlichen darin, dass man den Rohrzucker aus den weingeistigen Pflanzenextracten als Strontianverbindung ausfällt, den Niederschlag mit Kohlensäure zerlegt, nachdem man ihn zuvor durch Kochen mit wässriger Strontianhydratlösung von gewissen Beimengungen befreit hat, und aus den dabei resultirenden Flüssigkeiten durch zweckentsprechende Operationen²⁾ den Zucker isolirt. In vielen Fällen wird seine Isolirung dadurch etwas erschwert, dass auch andere Kohlenhydrate in den Strontianniederschlag eingehen.

Die Vermuthung, dass der Rohrzucker sich in den Pflanzen in weit grösserer Verbreitung vorfindet, als auf Grund der bisher bekannten Thatsachen angenommen werden konnte, veranlasste uns, mit Hülfe jenes Verfahrens eine Anzahl vegetabilischer Objecte auf Rohrzucker zu untersuchen. Dabei hat sich zunächst herausgestellt, dass die genannte Zuckerart in vielen Pflanzensamen vorkommt.

In unseren Versuchen wurde der Rohrzucker stets in Krystallform dargestellt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt. Zu seiner Identificirung diente ausser dem Aussehen und dem süssen Geschmack der Krystalle das speci-

¹⁾ E. Schulze, »über den Nachweis von Rohrzucker in den vegetabilischen Substanzen« Landw. Versuchsstationen 34, 408. Die crsten Versuche mit diesem Verfahren sind von E. Schulze und Th. Seliwanoff (ebendasselbst, S. 403) ausgeführt worden.

²⁾ In Betreff dieser Operationen verweisen wir auf die in der vorstehenden Anmerkung citirten Abhandlungen sowie auf eine demnächst erfolgende ausführliche Publication unserer Arbeit.