

treten der frei gewordenen Säurereste zu einer ungesättigten Dicarbonsäure scheint angesichts der Unmöglichkeit, unter den Producten der Einwirkung des Silbers auf Phenylbromessigsäureester Stilbendicarbonsäure oder das Diphenylmaleinsäureanhydrid aufzufinden, gleichfalls ausgeschlossen zu sein.

Unter allen Umständen bestätigen aber die bei der Einwirkung des Silbers auf Phenylbromessigester erhaltenen Resultate, die in der vorhergehenden Mittheilung ausgesprochene Ansicht, dass die bei den gebromten Säuren der aliphatischen Reihe beobachtete Bildung von Acrylsäurehomologen nichts zur Entstehung der Dicarbonsäuren beitragen kann, und dass daher auch die von V. Meyer und Auwers gemachten Voraussetzungen in Bezug auf die Bildung von Trimethylglutarsäure bei der Einwirkung von Silber auf α -Monobromisobuttersäure nicht ganz zutreffend sein werden.

Stuttgart, September 1895.

Technische Hochschule, Laborat. für allgem. Chemie.

486. A. Pinner: Ueber die Existenz der aus der Blausäure entstehenden Imidoäther.

Bemerkungen zu der Abhandlung von Nef: Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

In der letzten seiner ausführlichen Abhandlungen über das zweiwerthige Kohlenstoffatom beschreibt Hr. J. U. Nef¹⁾ auch eine Wiederholung meiner Angaben über Darstellung des salzsauren Form-

imidoäthers, $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} .\text{HCl}$, und stellt die Behauptung auf,

»salzsaures Formimidoäthyl existirt nicht«. Vielmehr soll das von mir erhaltene Salz ein Gemisch von nicht weniger als fünf Salzen sein, obwohl, wie er selbst hervorhebt, die Krystalle durchsichtige lange Nadeln sind: »sie machen alle den Eindruck eines vollkommen homogenen Körpers«. Es müssen also recht zwingende Gründe sein, welche Hrn. Nef zu seiner so zweifelfrei aufgestellten Behauptung, dass diese so homogen aussehenden Krystalle ein Gemenge von fünf Substanzen darstellen, geführt haben. Aber schon wenn man die Abhandlung etwas sorgfältig durchliest, ist man erstaunt über die schwachen Stützen, welche er für seine Behauptung beizubringen vermag. Wer aber den Chemismus der Bildung der Imido-

¹⁾ Ann. d. Chem. 287, 328.

äther aus den Nitrilen und die Eigenschaften der Salze der Imidoäther genauer kennt, gewinnt sofort die Ueberzeugung, dass Hr. Nef in seinem Bestreben, die Blausäure unter keinen Umständen als Nitril der Ameisensäure gelten zu lassen, den festen Boden verloren hat. Wie auch Hr. Nef angiebt; zeigen die Krystalle schon durch ihr Aussehen ihren einheitlichen Charakter. Hr. Nef hat lediglich den Aethyläther dargestellt. Hätte er auch die Methyl-, Propyl-, Amyl- u. s. w. Aether bereitet (vergl. meine Monographie »Die Imidoäther«, S. 16 u. f.), so würde er beobachtet haben, dass bei den höheren Alkyläthern die Krystallform eine ganz andere, immer aber eine vollkommen einheitliche ist, wenn man von der geringen Menge Salmiak, die sich fast stets bei diesen Reactionen bildet, absieht. Es ist doch aber nicht anzunehmen, dass »in dem Gemenge von fünf Salzen« die Krystallformänderung stets genau in gleichem Sinne verläuft, so dass stets anscheinend einheitliche Krystalle erscheinen.

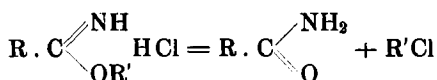
Als Beweise für seine Behauptung führt Hr. Nef folgende an:

1. Die von mir ausgeführte Analyse des salzsauren Formimidoäthers hat nicht scharf mit der Theorie übereinstimmende Zahlen ergeben. Er selbst hat bei einer, wie er glaubt, recht sorgfältig behandelten Probe Chlor und Stickstoff bestimmt und den Chlorgehalt um 3, den Stickstoffgehalt um 3.7 pCt. zu hoch gefunden. Aber diese That-sachen sind in keiner Weise im Stande, die Existenz der salzsauren Formimidoäther in Frage zu stellen. Sämmtliche Imidoäthersalze gehören zu den sehr leicht zersetzlichen Verbindungen, und die niedrigsten Glieder der Klasse sind überhaupt nur unter besonderen Vorsichtsmaassregeln zu gewinnen. Sie zersetzen sich durch Wasser und schon bei ganz mässigem Erwärmen vollständig. Nun hat Hr. Nef seine Analysesubstanz mit absolutem Aether gewaschen, zerrieben, nochmals mit Aether gewaschen, erst auf Thontellern, dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Es ist für jeden, der die ausserordentliche Labilität der salzsauren Formimidoäther kennt, sofort klar, dass sowohl durch Wasseranziehung beim Waschen mit Aether ein Theil des Salzes in Salmiak und Ameisenäther, als namentlich durch das Liegenlassen der gepulverten Substanz ein viel grösserer Theil in Salmiak, salzsaures Formamidin, Chloräthyl und Ameisenäther (vergl. Pinner, Imidoäther, S. 17) zersetzt worden ist und die von Hrn. Nef analysirte Substanz war nichts anderes als salzsaurer Formimidoäther, welcher in recht erheblichem Maasse Salmiak und salzsaures Formamidin beigemischt enthielt, weshalb auch das Atomverhältniss zwischen Stickstoff und Chlor in der analysirten Substanz nicht genau 1:1, sondern etwas zu Gunsten des Stickstoffs verschoben ist ¹⁾. Hr. Nef bestreitet nicht die Existenz der

¹⁾ Dass die salzsauren Formimidoäther schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Stehen über Schwefelsäure sich zersetzen, habe ich sehr früh-

salzsauren Imidoäther der übrigen Nitrile, trotzdem nur von wenigen (abgesehen von den aromatischen) überhaupt Analysen ausgeführt werden konnten und alle Analysen wenig mit der Theorie übereinstimmende Zahlen ergeben haben. Es ist aber sehr häufig unmöglich, völlig reine trockne aliphatische Imidoäthersalze darzustellen.

Als weiteren Beweis führt Hr. Nef die von mir früher untersuchte eigenthümliche Zersetzung der salzsauren Formimidoäther beim Erwärmen an. Während nämlich die salzsauren Imidoäther ganz allgemein nach der Gleichung



in Alkylchlorid und Säureamid zerfallen, erhält man aus den salzsauren Formimidoäthern neben Alkylchlorid Ameisensäureester, salzsaures Formamidin und Salmiak. Allein auch das ist kein Beweis gegen die Existenz der salzsauren Formimidoäther. Denn abgesehen davon, dass sie in allen übrigen Punkten sich genau so verhalten, wie die Imidoäther der anderen Nitrile, zeigen bekanntlich die Verbindungen der C₁-Reihe häufig ein abweichendes Verhalten gegenüber den homologen Verbindungen. Um nur ein Beispiel anzuführen, gelingt die sonst so ausserordentlich leichte und stets quantitativ erfolgende Umwandlung des Formamidins in die entsprechenden Pyrimidine nicht. Vielmehr findet eine sehr verwickelte Reaction zwischen Formamidin und Acetessigester statt. Ausserdem ist, freilich unter etwas anderen Bedingungen; auch der Zerfall des Benzimidoäthers in Benzoësäureäther und Benzamidin constatirt worden, also vollkommen analog der Zersetzung der Formimidoäther.

Als dritten Beweis für die Nichtexistenz der salzsauren Formimidoäther führt Hr. Nef die Zersetzung mittels Natron an. Ich habe seinerzeit das Salz des Aethyläthers mit Natronlauge zersetzt, aber da die Reaction nicht normal verlief und unter den damals gewählten Bedingungen nur geringe Ausbeute an fassbaren Substanzen möglich schien, die Reaction nicht weiter untersucht. Jetzt hat Hr. Nef statt Natronlauge gepulvertes Natriumhydrat zur Zersetzung angewendet und den Versuch so ausgeführt, wie ich es seinerzeit bei der Darstellung des Oxalimidoäthers gethan habe, und dabei keinen freien Imidoäther erhalten, sondern ein Gemisch mehrerer Substanzen, unter

zeitig zu beobachten Gelegenheit gehabt (vergl. z. B. Imidoäther, S. 16). Uebrigens erleiden, wie ich wiederholt bekannt gegeben habe, die Salze aller aliphatischen Imidoäther, wenn auch nicht so schnell, beim Aufbewahren Zersetzung.

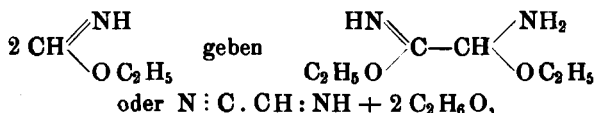
denen mit Sicherheit nur Imidoformylcyanid $\text{CH} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{CN} \end{array}$ nachgewiesen worden ist ¹⁾.

Die Nichtdarstellbarkeit der freien Formimidoäther in reinem Zustande nach der von Nef benutzten Methode ist durchaus kein Beweis gegen die Existenz der Salze derselben. Auch das freie Formamidin ist nicht darstellbar und Hr. Nef leugnet trotzdem nicht die Existenz der Salze desselben. Bei der äusserst leichten Zersetzbarkeit der Verbindungen der C₁-Reihe, welche hier in Betracht kommen, ist sowohl die Polymerisirung der freien Imidoäther als auch die Entstehung von Imidoformylcyanid leicht zu erklären. Dass gerade bei den Formimidoverbindungen Polymerisationen sehr leicht eintreten, beweist schon der Umstand, dass salzsaurer Formimidoäther mit Aethylamin lediglich das symmetrische Diäthylformamidin

$\text{CH} \begin{array}{l} \text{NC}_2\text{H}_5 \\ \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array}$, dagegen mit Diäthylamin neben dem erwarteten un-

symmetrischen Diäthylformamidin $\text{CH} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$ die Base C₂NH

[N(C₂H₅)₂]₂ entsteht, d. h. dass zwei Moleküle Diäthylformamidin zusammentreten und dann ein Mol. Ammoniak sich abspaltet. Ebenso können zwei Mol. Formimidoäther unter den von Nef innegehaltenen Bedingungen zusammentreten eventuell unter Abspaltung von Alkohol:



so dass im ersten Fall das sogenannte Imidoformylcyaniddialkoholat, im zweiten Fall Imidoformylcyanid entstehen. Dass thatsächlich bei den Formimidoäthern sehr leicht derartige Polymerisationen eintreten, geht ausserdem aus der eigenartigen Wirkung von Salzsäure auf Blausäure und Alkohol bei nicht niederen Temperaturen hervor, da hierbei Glyoxylsäurederivate entstehen. Die Erklärung dieser Reaction habe ich in dem wiederholt erwähnten Buche »Imidoäther« S. 18 gegeben.

Dazu kommt, dass durch Aetzkalkalien die aliphatischen Imidoäther sehr leicht zersetzt werden, so dass zu ihrer Darstellung es sich empfiehlt, eine concentrirte Lösung von Kaliumcarbonat mit Aether zu übergiessen und in diese Flüssigkeit in kleinen Antheilen unter starkem Schütteln und unter Vermeidung jeglicher Erwärmung das salzsaure Salz des Imidoäthers einzutragen.

¹⁾ Die Annahme von Nef, dass das unter 15 mm Druck bei 104° siedende Oel ein Gemisch von Imidoformylcyaniddialkoholat und Diäthoxyorthoamido-glyoxylsäureäther ist, entbehrt der sicheren Begründung.

Endlich ist bekannt, dass der Benzimidoäther, also ein verhältnismässig noch recht beständiger Körper, beim Aufbewahren allmählich in Alkohol und polymeres Benzonitril (Kyanphenin) zerfällt. Warum sollte der Formimidoäther nicht in Alkohol und polymere Blausäure (Imidoformylcyanid) zerfallen? Beiläufig sei erwähnt, dass alle Imidoäther welche ich bisher in freiem Zustande bereitet habe, beim Aufbewahren vollkommen sich zersetzen.

Wenn man sich vergegenwärtigt, dass bei der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Alkohol und Blausäure genau dieselben Erscheinungen eintreten, wie bei dem Einleiten von Salzsäure auf ein Gemisch von Alkohol und Acetonitril, nur dass bei der Blausäure die Reaction eine ungleich energischere ist, dass in beiden Fällen allmählich die Addition der drei Componenten zu einer Verbindung erfolgt, dass ferner die Bildung der salzsauren Imidoäther um so rascher erfolgt, und in gleicher Weise die Zersetzung der salzsauren Imidoäther um so schneller und bei um so weniger hoher Temperatur eintritt, je kleiner das Molekül des Nitrils und des Alkohols ist, so dass die salzsauren Imidoäther der Blausäure die empfindlichsten der ganzen Körperklasse sind, so begreift man, wie wenig fundirt die Gründe sind, welche Hrn. Nef zur Leugnung der Existenz der salzsauren Formimidoäther bestimmt haben.

Hr. Nef glaubt ferner, dass die Heftigkeit der Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Alkohol und Blausäure von der Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser abhängt. Das ist nicht richtig. Wenn die Ingredienzien nicht mit grosser Sorgfalt getrocknet sind, entstehen Salmiak und Ameisensäureester. Die mehr oder minder rasche Bildung der salzsauren Imidoäther aller Nitrile hängt lediglich von der Temperatur ab und erfolgt niemals sofort, sondern stets erst nach einiger Zeit unter Wärmeentwicklung. Wegen der grossen Zersetzlichkeit der aus der Blausäure entstehenden Imidoäther muss die Temperatur möglichst niedrig gehalten und die Reaction verlangsamt werden. All das habe ich bereits früher auseinandergesetzt.

Der von Hrn. Nef mit so grosser Bestimmtheit aufgestellte Satz: »Salzsaures Formimidoäthyl existirt nicht« hat selbst absolut keine Existenzberechtigung.
