

III. Rothvioletter Farbstoff aus α_1 -Naphthol- α_2 -sulfosäure; löslich in Wasser mit rothvioletter Farbe; die Lösung in Natronlauge ist purpurroth gefärbt.

Die erhaltenen Farbstoffe färben Baumwolle im alkalischen Bade: I. rothorange, II. gelborange, III. rothviolett. Die Färbungen sind zwar recht lichtbeständig und waschecht, aber wegen ihrer stumpfen Nuance werthlos.

Disazofarbstoffe aus *m*-Diamidodibenzal-cyclopentanon.

In gleicher Weise wurde eine salzsaure Lösung des *m*-Diamidoketons durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure aus der *m*-Dinitroverbindung dargestellt, mit Natriumnitrit diazotirt und in alkalischer Lösung mit den Sulfosäuren gekuppelt. Die Farbstoffe sind den entsprechenden Isomeren aus dem *p*-Amidoketon ähnlich, aber heller und stumpfer in der Nuance.

276. August Klages: Ueber das Methylenamino-acetonitril.

(Eingegangen am 27. April 1903.)

Das Methylenaminoacetonitril, $(\text{CH}_2:\text{N}.\text{CH}_2.\text{CN})_2$, ist im Jahre 1894 von Jay¹⁾ und Curtius aus Formaldehyd und Cyanammonium erhalten worden. Es zeichnet sich aus durch seine leichte Ueberführbarkeit in Derivate des Glykocolls. Aus diesem Grunde ist es auch vielfach als Ausgangsmaterial im Bonner und Heidelberger Institute auf Veranlassung von Hrn. Geheimrath Curtius dargestellt worden. Die damit arbeitenden Herren haben durch Abänderungen der von Curtius ursprünglich gegebenen Vorschrift eine Erhöhung der Ausbeute angestrebt, sind aber im allgemeinen nicht erheblich über die von Curtius erhaltenen 35 pCt. der theoretischen Menge hinausgelangt.

Ich hatte Gelegenheit, mich vor einiger Zeit mit dem Methylenaminoacetonitril²⁾ zu beschäftigen, und habe im Anschluss an diese Untersuchungen mich damit befasst, die besten Bedingungen für die Bildung dieser ausgezeichnet krystallisirenden Substanz aufzufinden. Es ist mir gelungen, die Ausbeute an Methylenaminoacetonitril bei Einhaltung der nachstehenden Vorschrift auf rund 60—62 pCt. der theoretischen Menge zu bringen, sie also so zu steigern, dass das Methylenaminoacetonitril von Curtius und Jay, neben der Chlor-

¹⁾ Diese Berichte 27, 59 [1894].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 65, 192 [1902].

essigsäure¹⁾, seine Bedeutung als wichtigstes Ausgangsmaterial für die Darstellung von salzsaurem Glycinester behält.

Methylenamino-acetonitril, $(\text{CH}_2\text{:N.CH}_2\text{.CN})_2$.

1 kg Formaldehyd wird in einem geräumigen Becherglase mit 360 g fein zerriebenem Salmiak versetzt und mit Eis und Kochsalz auf + 5° abgekühlt. Dazu lässt man unter lebhaftem Turbinieren innerhalb 3 Stdn. eine Lösung von 440 g Cyankalium in 600 g Wasser fließen. Nachdem die Hälfte der Cyankaliumlösung zugetropft ist, lässt man durch einen zweiten Tropftrichter gleichzeitig 250 ccm Eisessig einfließen. Der Salmiak löst sich während der Operation vollständig auf, und aus der klaren Lösung scheidet sich nun allmählich das Methylenaminoacetonitril in blendend weissen, dichten Krystallflocken aus. Man turbinirt noch weitere 2 Stunden, filtrirt die Krystallmasse ab, deckt sie einige Male mit Wasser und trocknet sie auf Thon bei mässiger Wärme. Die Temperatur wird während der Dauer der Reaction zwischen + 10° und 15° gehalten.

Die Ausbeute betrug an lufttrocknem Rohproduct aus 1 kg 40-proc. Formalin in 4 Versuchen: 340 g, 315 g, 300 g, 267 g; aus $\frac{1}{2}$ kg Formalin in 3 Versuchen: 150 g, 140 g und 158 g Methylenaminoacetonitril. Die Ausbeuten variiren, weil das Nitril trotz seines tadellosen Aussehens oft durch gleichzeitig ausfallende anorganische Salze beschwert ist²⁾. Bei einer Ausbeute von 340 g betrug z. B. die Menge anorganischer Salze, im Wesentlichen Chlorkalium und Salmiak, 11.57 pCt., was sich durch Extraction einer Probe mit absolutem Alkohol feststellen liess; bei einer Ausbeute von 267 g war das ausfallende Nitril nahezu rein, denn es zeigte guten Schmelzpunkt, kaum Chlorreaction und löste sich in absolutem Alkohol ohne Rückstand. 1 kg Formalin von 40 pCt. liefert also im Mittel aus vielen Versuchen rund 280 g reines Methylenaminoacetonitril oder etwa 60 pCt. der theoretischen Menge.

Bevor die obigen Ergebnisse erlangt wurden, ist der Versuch in Bezug auf Temperatur, die Reihenfolge und die Concentration der Reagentien in der mannigfachsten Weise abgeändert worden, auch wurde der Salmiak durch schwefelsaures und kohlen-saures Ammoniak, der Formaldehyd durch seine Bisulfitverbindung ersetzt, in einem Falle

¹⁾ Diese Berichte 33, 70 [1900].

²⁾ Der Schmelzpunkt ändert sich dabei nur sehr wenig. Ein durch innige Mischung hergestelltes Präparat von reinem Methylenaminoacetonitril mit 10 pCt. Salmiak schmolz bei 128–129° zu einer klaren Flüssigkeit (statt 129°).

jedoch eine höhere Ausbeute als 60 pCt. erreicht. Dagegen kann man mit gleich gutem Erfolge an Stelle von Eisessig Kohlensäure verwenden, wenn man von Anfang an einen lebhaften Strom des Gases in das Reactionsgemisch einleitet. Leitet man dagegen schweflige Säure ein, so verläuft die Reaction in anderer Weise unter Bildung¹⁾ des schon beschriebenen Isomeren des Methylenaminoacetonitrils vom Schmp. 86^o, dessen empirische Zusammensetzung (C₃H₄N₂)_x durch nachstehende Analysen festgelegt wurde:

0.1156 g Sbst.: 0.2227 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1562 g Sbst.: 0.3028 g CO₂, 0.0768 g H₂O. — 0.1279 g Sbst.: 0.2500 g CO₂, 0.064 g H₂O. — 0.0332 g Sbst.: 11.65 ccm N (11^o, 754 mm). — 0.0458 g Sbst.: 16.2 ccm N (14^o, 754 mm).

C₃H₄N₂. Ber. C 52.9, H 5.9, N 41.2.
Gef. » 52.7, 52.9, 53.3, » 5.8, 5.9, 5.6. » 41.5, 41.2.

Einwirkung alkoholischer Salzsäure auf Methylenaminoacetonitril.

Um salzsauren Glycinester, C₂H₅.OOC.CH₂.NH₂.HCl, in grösserer Menge zu gewinnen, verfährt man am besten nach folgenden bewährten Versuchsbedingungen, bei denen Zwischenproducte, wie salzsaures Aminoacetonitril oder salzsaurer Glycinimidoäther nicht auftreten, und der Salmiak in leicht filtrirbarer Form ausfällt.

68 g Methylenaminoacetonitril werden mit 500 ccm kalt gesättigter alkoholischer Salzsäure und 870 ccm Alkohol 1 Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht, die Lösung vom ausgeschiedenen Salmiak abfiltrirt und zur Krystallisation bei Seite gesetzt. Beim Erkalten lieferte die erste Krystallisation 106.5 g, die zweite (nach dem Einengen) 22.7 g, zusammen 129.2 g salzsauren Glycinester (92.6 pCt. der Theorie). In 4 Versuchen wurden erhalten: 86.4, 89.7, 90.3 und 92.6 pCt., durchschnittlich also 90 pCt., Glycinesterchlorhydrat.

Ausser den bereits bekannten Einwirkungsproducten alkoholischer Salzsäure²⁾ auf Methylenaminoacetonitril kann aber durch Einwirkung der alkoholischen Salzsäure bei Gegenwart des abgespaltenen Formaldehyds, bezw. des daraus durch Esterification gebildeten Methylals eine andere Substanz entstehen, deren eingehende Untersuchung ich mir vorbehalten möchte.

Dampft man nämlich die vom Salmiak abfiltrirte Glycinesterlösung direct über freier Flamme ein, so erhält man, neben sehr wenig Glycinester, als Hauptproduct eine neue Substanz vom Schmp. 235^o,

¹⁾ l. c. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der Substanz aus Methylalkohol stieg der s. Z. zu 83^o angegebene Schmelzpunkt um 3^o.

²⁾ Diese Berichte 27, 59 [1894]; diese Berichte 31, 2489 [1898].

die aus salzsäurehaltigem Wasser gut krystallisirt und sich als Tetrachlorhydrat eines Aminosäureesters (I) erwiesen hat.

0.1306 g Sbst.: 0.1480 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 0.1498 g CO₂, 0.071 g H₂O. — 0.1049 g Sbst.: 8.1 ccm N (17°, 753 mm). — 0.1406 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1522 g Sbst.: 0.1300 g AgCl. — 0.1527 g Sbst.: 0.1313 g AgCl.

I. C₁₇H₄₄N₄O₁₃Cl₄(C₁₇H₄₀N₄O₁₃.4HCl).

Ber. C 31.19, H 6.72, N 8.56, Cl 21.71.

Gef. » 30.90, 30.59, » 6.69, 5.9, » 8.44, 8.48, » 21.40, 21.5.

Mit Natriumnitrit liefert der Ester keine Diazoverbindung, Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. Er enthält daher weder eine freie Aminogruppe, noch gehört er zur Kategorie der Fischer'schen Glycylglycine, die durchweg ein ausgeprägtes Reductionsvermögen zeigen. Durch Wasser wird er unter Abspaltung der Aethylgruppen leicht verseift und liefert dabei das Tetrachlorhydrat einer Säure, C₉H₁₆N₄O₉ + 4HCl, vom Schmp. 156° (II), das sich durch Esterification mit Alkohol und Salzsäure wieder in den Tetraäthylester vom Schmp. 235° zurückverwandeln lässt. Concentrirte Schwefelsäure spaltet in der Kälte Salzsäuregas ab, verdünnte, heisse Säure Formaldehyd. Dementsprechend lässt sich der Ester auch synthetisch durch Erhitzen von salzsaurem Glycinester mit Methylal und alkoholischer Salzsäure darstellen.

0.1638 g Sbst.: 0.1403 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.2325 g Sbst.: 0.1936 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1390 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 748 mm). — 0.3243 g Sbst.: 33.7 ccm N (17°, 754 mm). — 0.3085 g Sbst.: 0.3875 g AgCl. — 0.2103 g Sbst.: 0.2629 g AgCl.

II. C₉H₁₆N₄O₉, 4HCl.

Ber. C 23.00, H 4.25, N 11.92, Cl 30.21.

Gef. » 23.36, 22.72, » 4.78, 4.1, » 12.16, 11.99, » 30.90, 31.0.

Durch Behandeln mit Silber- oder Kupfer-Hydroxyd wird aus dem Tetrachlorhydrat der Säure II die Salzsäure abgespalten. Es entstehen, neben den Halogenmetallen, in Wasser leicht lösliche Salze der freien Aminosäure, C₉H₁₆N₄O₉. Diese Salze können auch direct aus der Substanz vom Schmp. 235° erhalten werden, die dann unter Abspaltung von 4 Mol. Alkohol und Salzsäure reagirt. Das Kupfersalz der Säure bildet in Wasser leicht lösliche, atlasglänzende, lasurblaue Nadeln. Es enthält 2 Mol. Krystallwasser.

0.1378 g Sbst.: 0.1145 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1812 g Sbst.: 0.1544 g CO₂, 0.0516 g H₂O. — 0.2135 g Sbst.: 23 ccm N (21°, 752 mm). — 0.1340 g Sbst.: 14 ccm N (22°, 753 mm). — 0.1402 g Sbst.: 0.0472 g CuO. — 0.201 g Sbst.: 0.0688 g CuO.

C₉H₁₄N₄O₁₀Cu₂.

Ber. C 23.28, H 3.02, N 12.07, Cu 27.15.

Gef. » 22.66, 23.24, » 3.5, 3.16, » 12.13, 11.73, » 26.86, 27.38.

0.3654 g Sbst.: 0.0267 g Wasserverlust bei 118° und 0.1222 g Cu O. —
0.2564 g Sbst.: 0.0188 g Wasserverlust (120°) und 0.0870 g Cu O.

$C_9H_{10}N_4O_{10}Cu_2 + 2H_2O$. Ber. $2H_2O$ 7.31, Cu 27.15.
Gef. » 7.31, 7.33, » 26.69, 27.0.

0.4836 g Sbst. (getrocknet bei 120°): 0.1748 g Cu O. — 0.1352 g Sbst.:
15.2 ccm N (15°, 757 mm).

$C_9H_{10}N_4O_8Cu_2$. Ber. Cu 29.4, N 13.08
Gef. » 28.8, 29.22, » 13.09.

Beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff liefert das Kupfersalz die freie Säure (III), farblose, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol und in Aether unlösliche, sauer schmeckende Krystalle. Schmp. 229° unter Zersetzung. Die Säure $C_9H_{16}N_4O_9$ liefert beim Behandeln mit Kupferhydroxyd das Kupfersalz zurück, mit alkoholischer Salzsäure entsteht der Ausgangskörper (I), Schmp. 235°, dessen Identität durch genaue Analysen bestätigt wurde.

0.1320 g Sbst.: 0.1606 g CO_2 , 0.0486 g H_2O . — 0.1078 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 758 mm).

III. $C_9H_{16}N_4O_9$. Ber. C 33.33, H 4.94, N 17.28.
Gef. » 33.19, » 4.10, » 17.91.

Mit Natriumnitrit in wässriger saurer Lösung liefern I, II und III eine starke, gut krystallisierende, in Aether lösliche, 4-basische Säure, $C_9H_{14}N_4O_{12}$, die kohlensaure Salze zersetzt, leicht Kupfer-, Quecksilber- und Silber-Oxyd unter Bildung der entsprechenden Salze und Eisenfeile unter Wasserstoffentwicklung löst. Derbe, schwach gelblich gefärbte Krystalle, Schmp. 149°, schwer löslich in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroin, löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Zur Analyse wurde die im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwandt.

0.1627 g Sbst.: 0.1745 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1598 g Sbst.: 0.1692 g CO_2 , 0.0586 g H_2O . — 0.1994 g Sbst.: 0.2160 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.1740 g Sbst.: 23.1 ccm N (17°, 762 mm). — 0.1548 g Sbst.: 21.6 ccm N (20.5°, 763 mm).
 $C_9H_{14}N_4O_{12}$. Ber. C 29.19, H 3.78, N 15.13,
Gef. » 29.25, 28.95, 29.46, » 4.14, 4.07, 4.22, » 15.40, 15.9.

Löst man die Säure in der 10-fachen Wassermenge und digerirt die heisse Lösung mit frisch gefälltem Silberhydroxyd, so scheidet sich aus der abfiltrirten klaren Lösung beim Einengen das Silbersalz der Säure in feinen, grauen Nadeln ab, die abgesogen, mit destillirtem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0.1354 g Sbst.: 0.0684 g CO_2 , 0.0152 g H_2O . — 0.1132 g Sbst.: 0.0562 g CO_2 , 0.0116 g H_2O . — 0.0954 g Sbst.: 6.3 ccm N (24°, 754 mm). — 0.0942 g Sbst.: 6.0 ccm N (15°, 750 mm). — 0.1094 g Sbst.: 0.0592 g AgCl. — 0.1467 g Sbst.: 0.0795 g AgCl.



Ber. C 13.35, H 1.25, N 7.01, Ag 54.13.

Gef. » 13.77, 13.54, » 1.25, 1.15, » 7.4, 7.36, » 54.11, 54.19.

Kocht man die wässrige Lösung der Säure mit frisch gefälltem Kupferhydroxyd im Ueberschuss, filtrirt die dunkelblau gefärbte Lösung ab, concentrirt sie stark durch Eindampfen auf dem Wasserbade und lässt sie über Schwefelsäure auskrystallisiren, so erhält man derbe, blaugrüne Krystalle, die in Wasser mässig löslich sind. Zur Analyse wurde das Kupfersalz aus Wasser umkrystallisirt und bei 105° auf Gewichtsconstanz gebracht, wobei sich keine nennenswerthe Gewichtsabnahme zeigte.

0.1914 g Sbst.: 0.0588 g CuO. — 0.1561 g Sbst.: 14.8 ccm N (20°, 753 mm). — 0.1030 g Sbst.: 10.2 ccm N (20°, 756 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Cu}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ber. N 10.98, Cu 24.71.

Gef. » 10.74, 11.26, » 24.50.

Weniger complicirt wirkt alkoholische Schwefelsäure auf Methylenaminoacetonitril ein. Es bilden sich unter Abspaltung von Formaldehyd Sulfate des Aminoacetonitrils.

Saures schwefelsaures Aminoacetonitril, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, H_2SO_4 , ist ein Salz des Aminoacetonitrils, das sich durch Krystallisationsvermögen und grosse Beständigkeit auszeichnet. Gegen alkoholische Schwefelsäure ist es wenig empfindlich, sodass es aus stark saurer Lösung umkrystallisirt werden kann, ohne dass eine Verseifung der Nitrilgruppe eintritt.

6.8 g reines Methylenaminoacetonitril werden fein zerrieben und mit einer noch warmen Mischung von 9.6 g concentrirter Schwefelsäure und 25 ccm 96-procentigem Alkohol übergossen. Das Methylenaminoacetonitril geht bei kräftigem Schütteln sehr rasch in Lösung. Beim Abkühlen erstarrt die Reactionsmasse zu einem dicken, weissen Krystallbrei. Nach Hinzufügen von 100 ccm Aether wird die Masse gut durchgeschüttelt, der Krystallbrei an der Pumpe abgesogen und mit Aether nachgewaschen. Ausbeute: 14 g Aminoacetonitrilsulfat, thon- und exsiccator-trocken. (Theorie 15.4 g.)

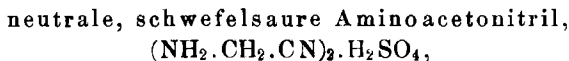
0.243 g Sbst.: 36.8 ccm N (10°, 767 mm).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$. Ber. C 15.58, H 3.89, N 18.18.

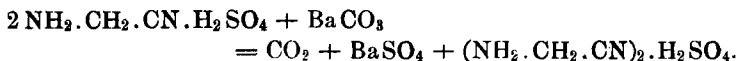
Gef. » 15.70, » 4.20, » 18.31.

Aminoacetonitrilsulfat bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, glänzende Blättchen, die nicht hygroskopisch sind. Es ist in Alkohol mässig, in Aether unlöslich. Bei 101° schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit.

Fällt man die verdünnte, wässrige Lösung des neutralen Sulfates nach einigen Stunden mit Alkohol, so erhält man das



das aus verdünntem Alkohol in langen, flachen Prismen krystallisiert. Es zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen, bei 165°; beim Erhitzen auf dem Platinspatel oder im Reagensglase bläht es sich zu einer kohligen Masse auf. Es entsteht auch beim Eintragen von kohlen-saurem Baryum in die wässrige Lösung des sauren Sulfats:



Aus der abfiltrirten Lösung wird es durch viel Alkohol gefällt, durch Zusatz einer geringeren Menge Alkohol nach einiger Zeit in derben Prismen erhalten. Ferner bildet es sich, wenn man wie bei der Darstellung des sauren Sulfates verfährt, das Reactionsgemisch aber noch einige Zeit auf dem Wasserbade digerirt. Es entstehen dann zwei Schichten: eine dünnflüssige Methylalochicht und ein dunkler gefärbtes, dickes, schweres Oel, das ein Gemisch von saurem und neutralem Sulfat darstellt. Beide Salze lassen sich aus diesem Oele isoliren. — Neutrales wie saures Sulfat geben beim Behandeln mit Alkali an Aether die freie Base, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, ab, die mit ätherischer Pikrinsäure das sehr charakteristische

Pikrat des Aminoacetonitrils, $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, liefert. Dasselbe lässt sich auch direct aus den Sulfaten erhalten, wenn man 5 g Aminoacetonitrilsulfat in wenig Wasser mit einer heissen, wässrigen Lösung von 4 g Pikrinsäure versetzt. Es scheidet sich das Pikrat in langen, intensiv gelb gefärbten Nadeln ab, die aus heissem Wasser ausgezeichnet krystallisiren. Das Pikrat beginnt sich bei 165° zu zersetzen, bei 185° schwärzt es sich; gegen 190° sintert die geschwärzte Masse zusammen.

0.203 g Sbst.: 0.2496 g CO_2 , 0.0466 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_7$. Ber. C 33.63, H 2.45, N 24.56.

Gef. 33.53, » 2.57, » 24.7.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.