

Das Chlorid schmilzt bei 72° und bildet gelbliche Nadeln. Es geht bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak in das Amid über. Das 1-Aethoxy-2-methoxy-4-benzolsulfosäureamid bildet, aus Wasser umkrystallisirt, weisse, verfilzte Nadeln, die bei 192° schmelzen.

0.246 g Sbst.: 14.8 ccm N (31° , 741 mm).

$C_9H_{18}O_4JN$. Ber. N 6.06. Gef. N 6.35.

Basel, Laboratorium der chemischen Fabrik F. Hoffmann-La Roche & Cie.

454. Walter Peters: Ueber Reactionen bei tiefer Temperatur.

[I. Mittheilung: Cyanide.]

(Eingegangen am 6. August 1906.)

Angeregt durch Vorländer's Untersuchungen über Salzsäureadditionen an ungesättigte Ketone bei tiefen Temperaturen¹⁾ und die auch durch andere Arbeiten gefundene Regel, dass die Affinität in der Kälte zunimmt, unternahm ich es, das Verhalten organischer Basen gegen Blausäure bei der Temperatur des Aether-Kohlensäure-Gemisches zu studiren.

Die aromatischen Amine, die Phosphine²⁾, Pyrrol, Methylketol, Pyridin, Chinolin, Chinin, Morphin, erwiesen sich als indifferent, solche dagegen, deren Dissociationsconstante 0.047 oder grösser ist (Propylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Dimethylhydrazin, Pentamethylen-diamin, Piperidin, Coniin) gingen mit Cyanwaasserstoff Verbindungen ein, die sich alle schon unter 0° zersetzten. Der Umstand, dass Blausäure in einer Lösung von Triäthylamin einen Niederschlag, in einer von Tripropylamin dagegen keine Fällung hervorruft, dürfte auf verschiedene Löslichkeit der gebildeten Cyanide zurückzuführen sein.

Die Art der Darstellung war bei allen Cyaniden dieselbe. Ich löste 0.5 g (1 Mol.) der Base in ca. 10 ccm absolutem Aether, etwas mehr als 1 Mol. Blausäure in derselben Menge Lösungsmittel, kühlte beide Lösungen auf -70° ab und goss sie danach zusammen. Den ausfallenden Niederschlag rührte ich um und goss ihn sammt dem Lösungsmittel, ohne vorher zu filtriren, auf eine Thonplatte, die auf einem Glasdreifuss über flüssiger Luft in einer versilberten Dewar'schen Schale stand und den Aether in $\frac{1}{2}$ —2 Stunden vollständig aufzog.

¹⁾ Diese Berichte 37, 1647 [1904].

²⁾ Die Hofmann'schen Angaben (diese Berichte 4, 430 [1871]), die ich bei dieser Gelegenheit nacharbeitete, kann ich vollinhaltlich bestätigen.

Die Zusammensetzung eines solchen Cyanids konnte nicht auf dem sonst gebräuchlichen Wege einer Verbrennung ermittelt werden, da eine directe Wägung der dazu benöthigten Substanzmenge bei genügend tiefer Temperatur ausgeschlossen war. Daher musste ich mich darauf beschränken, das molekulare Verhältniss zwischen Blausäure und Base festzustellen. Zu diesem Ende trug ich das getrocknete Salz mittels eines gekühlten, mit Holzgriff versehenen Spatels in 100 ccm fast eiskalten Wassers ein, verstopfste den Messcylinder und schüttelte um. Danach goss ich 50 ccm oder, wenn die eingetragene Analysensubstanz gering war, 100 ccm heraus und ermittelte zunächst durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -n. Silbernitrat den Gehalt an Blausäure. Da letztere in der Hitze in wechselnden Mengen sich zersetzt, fällte ich sie mit einem zweiten Mol.-Gew. $\frac{1}{10}$ n. Silbernitrat aus, trieb die Base aus dem Filtrate im Kjeldahl'schen Apparate über und bestimmte in der vorgelegten $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure den Ueberschuss. Stand die gefundene Menge der Blausäure zu jener desamins im Verhältniss 1:1, so war dadurch die Existenz eines Salzes erwiesen. Es wurde jedoch immer ein Ueberschuss an Base gefunden, da der mit Luft gefüllte Theil des Messcylinders als schädlicher Raum wirkte und die Blausäure stets flüchtiger als das betreffende Amin war.

Zum Vergleiche wurde das Verhalten der verwendeten Basen gegenüber zwei mittelstarken Säuren, *o*- und *p*-Nitrophenol, untersucht. Propylamin lieferte mit dem *o*-Körper, Diäthylamin und Piperidin mit beiden, Dimethylhydrazin mit der *p*-Verbindung gelbe Fällungen, die ich bei Zimmertemperatur isoliren konnte; Propylamin gab mit *p*-Nitrophenol, Tripropylamin und Coniin mit beiden, Dimethylhydrazin mit der *o*-Verbindung von Grün gelb bis Orange sich abstufende Färbungen, die auf die Bildung ätherlöslicher Salze hinwiesen und in starker Kälte an Intensität zunahmen. 1.2.4-Dichlorphenol, das seiner Acidität nach ungefähr in der Mitte zwischen Phenol und *o*-Nitrophenol steht¹⁾, geht mit Diäthylamin eine Verbindung ein, die bei -70° aus Aether auskrystallisirt, sich in warmem Aether löst und bei Zimmertemperatur beständig ist. Phenol selbst reagiert hingegen auch bei -70° mit keiner der erwähnten Basen.

Folgende Cyanide konnten isolirt oder wenigstens als existenzfähig erkannt werden.

Propyl-ammoniumcyanid.

Das Salz wurde schon bald nach der Darstellung klebrig und verschwand schnell nach dem Aufgiessen auf die gekühlte Thonplatte.

Diäthyl-ammoniumcyanid

ist weiss, körnig, in Alkohol löslich, in Aether, Petroläther, Aceton und Toluol unlöslich und zersetzt sich erst zwischen -20° und -30° .

¹⁾ Diese Berichte 32, 3072 [1899]

I. 50 ccm Lösung: 22.6 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , 47.25 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , also Verhältniss 1:1.04. — II. 50 ccm Lösung derselben Darstellung, 22.75 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , 52.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , also Verhältniss 1:1.16.

Triäthyl-ammoniumcyanid

krystallisirt in Nadeln und zersetzt sich zwischen -40° und -50° .

I. 50 ccm Lösung: 14.4 ccm $\frac{1}{10}$ n. AgNO_3 , 31.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , also Verhältniss 1:1.08. — II. 50 ccm Lösung derselben Darstellung: 14.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , 31.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , also Verhältniss 1:1.11.

Dimethyl-hydraziniumcyanid

zersetzt sich zwischen 0° und -10° , kann aber nicht durch Zusammengiessen der nur in einem Kochsalz-Eis-Gemisch vorgekühlten Reagentien gewonnen werden; hingegen erhält sich bei tieferer Temperatur gebildetes Salz beim Stehen in einer solchen Kältemischung. Es krystallisirt in schönen Nadeln, die sich leicht an die Gefässwand ansetzen, und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie Diäthyl-ammoniumcyanid.

100 ccm Lösung: 8.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , 18.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , also Verhältniss 1:1.10.

Pentamethyldiaminium-cyanid

wird bald nach der Fällung klebrig und zersetzt sich bei -40° bis -50° .

Piperidinium-cyanid

ist körnig und zersetzt sich zwischen -25° und -35° .

I. 50 ccm Lösung: 17.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , 39.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , Verhältniss 1:1.11. — II. 50 ccm derselben Darstellung: 17.0 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , 38.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , Verhältniss 1:1.13.

Coniinium-cyanid

zersetzt sich zwischen -40° und -50° .

100 ccm Lösung: 4.1 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 , 8.5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , Verhältniss 1:1.04.

Die Untersuchungen über Salzbildung bei tiefer Temperatur werden fortgesetzt; es wurden z. B. bei derselben auch schon Verbindungen schwacher Basen mit Schwefelwasserstoff erhalten, die ebenfalls bei Zimmertemperatur nicht existenzfähig sind.

Hrn. Professor Hantzsch danke ich zum Schluss für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

Leipzig, I. chem. Laboratorium der Universität.