

des Waschwassers, im Exsiccator getrocknet und dann aus Methylalkohol krystallisirt wird. So erhält man schöne rothe Nadeln, die indessen immer noch durch eine Jodverbindung verunreinigt sind. Erst durch Umkrystallisiren aus Toluol (in welchem sich der Körper mit blauvioletter Farbe löst) gewinnt man ein jodfreies Präparat, aber in Form unansehnlicher Krusten, die nochmals aus Methylalkohol krystallisirt werden. Bei 160° zersetzt sich der Körper unter starkem Schäumen. Auch in Benzol und in Aether löst sich der Körper mit violetter Farbe.

Schon das Kohlendioxyd der Luft bewirkt die Bildung von Methylchindoliniumsalzen; Jodwasserstoff liefert das Chindolinjodmethylat zurück.

Die bei der Analyse gewonnenen Zahlen sprechen für das Hydroxyd, nicht für den Methyläther.

$C_{16}H_{14}ON_2$ (Methylchindolanol). Ber. C 76.75, H 5.63, N 11.23.
Gef. » 76.97, » 5.91, » 11.14.

$C_{17}H_{16}ON_2$ (Methylchindolanol-methyläther). Ber. » 77.22, » 6.10, » 10.63.

Die Frage soll durch eine Methoxylbestimmung endgültig erledigt werden.

Basel, September 1906. Universitätslaboratorium I.

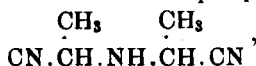
631. Giacomo Ciamician und P. Silber:

Ueber die Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak.

(Eingegangen am 12. November 1906.)

Bezüglich des vorstehenden Themas liegt eine ganze Reihe von Beobachtungen verschiedener Bearbeiter vor, die wir indessen hier nicht alle einzeln anführen wollen; wir beschränken uns darauf, nur kurz diejenigen Arbeiten zu erwähnen, die mit unserer heutigen in Beziehung stehen.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von Adolf Strecker zeigten E. Erlenmeyer und S. Passavant¹⁾, dass durch Einwirkung von 30 pCt. Blausäure auf Aldehydammoniak bei Gegenwart von Salz- oder Schwefel-Säure ausser dem α -Amidopropionitril und anderen Verbindungen das α -Imido-dipropionitril²⁾,



¹⁾ Ann. d. Chem. 200, 120 [1880].

²⁾ Der in der älteren Literatur gebräuchliche Name »Imidopropionitril« ist missverständlich und daher durch »Imido-dipropionitril« ersetzt worden.

entsteht, welches Urech¹⁾ schon aus Aldehydammoniak, Cyankalium und Salzsäure erhalten hatte. Aber schon vor der Erlenmeyer-Passavant'schen Untersuchung hatte W Heintz²⁾ eine krystallinische Säure beschrieben, die er ein Mal zufällig erhalten hatte, und deren Bildung er sich vergebens bemühte zu erklären, die aber zu dem oben erwähnten Nitril in engster Beziehung stehen musste. Von dieser krystallinischen Säure stellte Heintz nun eine ganze Reihe von Salzen dar, aber gab weder von der Ersteren den Schmelzpunkt an, noch beschrieb er sie so eingehend, dass sie genügend charakterisirt gewesen wäre. Als Erlenmeyer und Passavant nun später ihr Nitril verseiften, erhielten sie eine Säure, die nach ihren Angaben amorph war. So entstand jene Unklarheit, die bezüglich der Beziehungen dieser Körper zu einander vorliegt, und die bis zum heutigen Tage in der Literatur sich erhalten hat.

Jüngst beschäftigte sich Marcel Delépine³⁾ nochmals in einer Reihe von Arbeiten mit dem vorstehenden Thema; so werthvoll nun seine Beobachtungen in mancher Hinsicht sind, lassen sie doch gerade den für uns wichtigsten Punkt unerledigt. Indem er nämlich das Imidodipropionitril mit Baryt verseift, erhält er eine krystallinische Säure, giebt aber von ihr weder den Schmelzpunkt noch eine Analyse an und betrachtet sie, nur nach dem Ansehen des Zinksalzes, ohne weiteres als identisch mit der Heintz'schen Säure. So glaubte er, die Frage einfach gelöst zu haben.

Nun ist vor allem zu bemerken, dass das α -Imidodipropionitril, wie die entsprechende α -Imidodipropionsäure, zwei unter einander gleiche asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, die ähnliche Isomerieverhältnisse aufweisen wie die Weinsäuren:



Von den α -Imidodipropionsäuren müssen also zwei existiren: die eine racemisch, spaltbar; die andere inactiv, wie die Mesoweinsäure. Die Frage war daher durchaus nicht so einfach zu beantworten.

So verhielt sich nun die Sache, als wir unsere Beobachtungen begannen. Zweck derselben war von Anfang an, zu sehen, ob das Licht im Stande war, eine Einwirkung auf Aldehyde und Blausäure hervorzurufen, die über die Bildung der einfachen Cyanhydrine hin-

¹⁾ Diese Berichte 6, 1114 [1873].

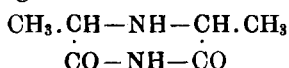
²⁾ Ann. d. Chem. 160, 35 [1871]; 165, 44 [1873].

³⁾ Chem. Centralblatt 1904, I, 157, 353, 360; Bull. soc. chim. [3] 29, 1190 [1903].

ausgeht; da aber Versuche zeigten, dass die Aldehydcyanhydrine in verdünnter wässriger Lösung auch in Gegenwart von organischen Säuren der Einwirkung des Lichtes widerstanden, haben wir die Einwirkung der Blausäure auf Aldehydammoniak-Verbindungen untersucht, und dies um so eher, als schon die alten Versuche von Erlenmeyer-Passavant¹⁾ darauf hinweisen, dass das Licht nicht ohne Wirkung auf das Verhältniss der beiden Körper ist.

Diese Wirkung ist indessen, wie wir zeigen werden, keine spezifische und bezieht sich nur auf den quantitativen Verlauf der Reaction, die sich, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit, auch im Dunkeln vollzieht.

Lässt man Aldehydammoniak und verdünnte (3-proc.) Blausäure auf einander einwirken, so entstehen, sowohl im Licht, als auch im Dunkeln, aber in verschiedener Ausbeute, folgende Körper: Zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_3N_2$, von denen die im Wasser weniger lösliche den Schmp. 232° hat, während die löslichere bei 210° schmilzt; ein in Aether löslicher Körper vom Schmp. 186° und der Zusammensetzung $C_5H_{10}O_2N_2$, sowie Alanin. Ausser diesen gut krystallisirenden und leicht zu charakterisirenden Verbindungen bilden sich indessen in beträchtlicher Menge amorphe, gummiartige, nicht direct bestimmbare und fassbare Körper. Die beiden Verbindungen von der Formel $C_6H_{12}O_3N_2$ stellen die Monoamide der beiden α -Imido-dipropionsäuren dar: das bei 232° schmelzende Amid entspricht der weniger löslichen, bei 254 — 255° schmelzenden, das andere Amid vom Schmp. 210° , der anderen bei 234 — 235° schmelzenden Säure. Der Körper von der Formel $C_5H_{10}O_2N_2$ ist das der Säure vom Schmp. 234 — 235° entsprechende Imid; seine Constitution lässt sich daher in folgender Weise ausdrücken:



Nun ist es klar, dass trotz aller bisher gemachten Studien über das Erlenmeyer-Passavant'sche α Imidodipropionitril es nicht möglich war, zu entscheiden, welcher von beiden Säuren es entspricht, oder ob es vielleicht gar ein Gemisch der beiden Isomeren darstellt. Wir haben die Versuche der beiden Forscher von neuem aufnehmen müssen und haben nun gefunden, dass die Verseifung des besagten Nitrils einen complicirteren Process darstellt und dabei Alanin, sowie die bei 255° schmelzende Säure liefert. Letztere ist ohne Zweifel die Verbindung, die Erlenmeyer-Passavant und Delépine unter Händen hatten.

¹⁾ Ann. d. Chem. I. c.

Bezüglich der Heintz'schen Säure lässt sich nichts mit Bestimmtheit aussagen, da die vorliegenden Angaben zu wenig genau sind, um die Frage zu entscheiden.

I. Versuche im Lichte.

Das bei unseren Versuchen beobachtete Verfahren lässt sich kurz in folgender Weise zusammenfassen: Wir verwandten immer eine 3-proc. Blausäure, sowohl bei unseren Versuchen im Lichte, wie auch im Dunkeln, und liessen von derselben einen Liter auf je 70 g Aldehydammoniak im zugeschmolzenen Kolben auf einander einwirken. Im ganzen haben wir so vom Mai bis October-November 420 g Aldehydammoniak zu unseren Lichtversuchen verwandt. Nach beendeter Belichtung stellt der Kolbeninhalt eine braun-schwarze Lösung dar, in der ein wenig kohlige Substanz sich abgeschieden hat. Die Flüssigkeit riecht nach Ammoniak, hingegen nicht nach Blausäure. Von grosser Wichtigkeit ist es, sie mit Thierkohle soweit wie irgend möglich zu entfärben, weil sonst die Krystallisation und Isolirung der einzelnen Producte ungemein erschwert wird. Der Inhalt eines jeden Kolbens wurde daher für sich mit einer stark entfärbenden Blutkohle so lange behandelt, bis das schliesslich erhaltene Filtrat strohfarben abliefe. Concentrirt man es durch Eindunsten unter vermindertem Druck zuerst auf dem Wasserbade und schliesslich über Schwefelsäure, so erhält man einen theilweise krystallisirten, leicht schmutzig-braun gefärbten Rückstand. Dieser wird nun am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol zwecks einer ersten oberflächlichen Trennung behandelt: auf diese Weise gelingt es, einen darin unlöslichen (A) und einen löslichen (B) Antheil zu erhalten.

Der Erstere, unlösliche (A), aus Wasser krystallisirt, liefert als erstes Product das bei 232° schmelzende Amid der α -Imido-dipropionsäure, das sich ohne Schwierigkeit gewinnen lässt; in den Mutterlaugen hiervon finden sich, ausser diesem Körper, auch geringe Mengen des anderen, bei 210° schmelzenden Amids, sowie schliesslich, als am leichtesten löslich, Alanin.

Der in absolutem Alkohol unlösliche Antheil (B), stellt nach Entfernung des Lösungsmittels und dem Trocknen im Vacuum eine braune, leimartige, zerfliessliche Masse dar. Zur Trennung der darin enthaltenen Körper wird die absolut-alkoholische Lösung mit wasserfreiem Aether gefällt; es bildet sich auf diese Weise eine weisse, voluminöse, amorphe, käsige Fällung (a), während die darüber stehende Lösung (b) gelblich gefärbt ist. Die zuerst erwähnte Fällung (a) zieht ungemein leicht Feuchtigkeit an, sodass sie sich nach

Zugabe von einigen Tropfen Wasser sogleich verflüssigt. Ueberlässt man nun den erhaltenen dicken Syrup einige Tage sich selbst, so beginnen langsam Krystalle sich abzuscheiden. Diese stellen, von den braunen, leimartigen Mutterlaugen getrennt, das bei 210° schmelzende Amid dar und sind in diesem Antheil relativ am reichlichsten enthalten. Die oben erwähnte Lösung (b) besteht, nach Entfernung des Lösungsmittels, aus einem dicken Syrup; durch Behandlung mit Benzol lässt sich daraus eine krystallinische Substanz ausziehen, die das bei 186° schmelzende Imid darstellt.

In nebenstehender Tabelle geben wir eine Uebersicht der quantitativen Ausbeutezahlen der bei den verschiedenen Darstellungen erhaltenen einzelnen Producte. Die Zahlen beziehen sich immer auf je 70 g Aldehydammoniak und 1 L 3-proc. Blausäure.

No. der Versuche	Gesamtp _r oduct g	»Antheil A«		»Antheil B«			
		Roh- product g	Amid 232° direct abge- schieden g	Roh- product g	Fraction a		Fraction b Roh- product g
					Amid 210° g	leimartige Masse g	
1	94	22.0	12.7	67.0	7.6	28.7	10.0
2	71	16.6	7.4	52.5	7.0	20.2	10.5
3	76	19.5	11.4	58.5	10.2	25.0	10.8
4	80	16.2	7.2	60.0	8.5	22.0	10.5
5	80.5	17.8	7.7	58.5	10.0	24.0	10.5
6	76.0	19.5	12.8	1)	10.5	21.2	11.1
Mittel	79.6	18.6	9.9	59.3	9.0	23.5	10.6

Die im Antheil (A) enthaltenen Körper.

Kocht man das im Vacuum getrocknete Rohproduct mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler (250 ccm auf jeden Kolben), so zerfällt nach und nach die Masse, und es scheidet sich ein krystallinisches, graues Pulver ab, das auf dem Filter abgesaugt wird. Im Filtrat bleibt der »Antheil B«, von dem weiter unten die Rede sein wird. Der krystallinische Filterrückstand liefert, aus Wasser gereinigt, direct das bei 232° schmelzende Amid. Die eingehenden Versuche ergaben uns im ganzen 116.6 g in Alkohol unlösliches Rohproduct,

1) wurde nicht bestimmt.

und hieraus, durch Umkrystallisiren aus Wasser, 59 g reines Amid vom Schmp. 232°.

Das Monamid der α -Imido-dipropionsäure vom Schmp. 232° und der Formel $C_6H_{12}O_3N_2$, von dem wir die entsprechende Analyse schon in einer früheren Mittheilung¹⁾ gaben, krystallisirt aus Wasser, worin es wenig löslich ist, in hexagonalen Tafeln. Die wässrige Lösung reagirt sauer und giebt eine intensive Biuretreaction. In den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln löst es sich nicht. Es entspricht, wie wir schon oben erwähnten, der bei 254—255° schmelzenden Säure, von der weiter unten die Rede sein wird.

Die Mutterlaugen dieses soeben beschriebenen Amids geben bei weiterem Einengen noch weitere geringe Mengen desselben; schliesslich aber geseht beim Abkühlen der Schaleninhalt zu einer weissen, aus feinen Nadelchen bestehenden Masse. Das Gesamtproduct betrug 48 g. Durch sehr häufiges fractionirtes Krystallisiren aus Wasser und verdünntem Alkohol konnten wir nach völliger Abscheidung des bei 232° schmelzenden Amids daraus einen neuen, gut charakterisierten Körper in Gestalt von farblosen Prismen isoliren. Dieser bestand aus dem bei 210° schmelzenden Amid der anderen α -Imido-dipropionsäure und gab, bei 100° getrocknet, Zahlen, die mit der Formel $C_6H_{12}O_3N_2$ im Einklang stehen.

$C_6H_{12}O_3N_2$. Ber. C 45.00, H 7.50, N 17.50.
Gef. » 44.77, » 8.46, » 17.65.

In reichlicherer Menge ist dieser Körper indessen im »Antheil B« enthalten, und wir verweisen auf die dort erfolgende genauere Beschreibung.

Als am leichtesten lösliches Product des »Antheiles A« konnten wir schliesslich Alanin erhalten, das sich in den allerersten Mutterlaugen (7 g) angereichert hatte. Wir erhielten es in Gestalt von weissen, bei 270° schmelzenden und völlig sublimirbaren Warzen.

$C_3H_7O_2N$. Ber. C 40.45, H 7.86.
Gef. » 40.43, » 8.18.

Bevor wir nun an die Beschreibung der im »Antheil B« enthaltenen Körper gehen, möchten wir hier in einem besonderen Kapitel über die dem bei 232° schmelzenden Amid entsprechende Säure eingehender berichten.

α -Imido-dipropionsäure vom Schmp. 255°.

Kocht man das Amid vom Schmp. 232° mit Barythydrat bis zum Aufhören der anfangs starken Ammoniak-Entwicklung, so erhält man, nach der gewohnten Verarbeitung des klaren Filtrats, ein Baryum-

¹⁾ Diese Berichte 37, 1675 [1904].

salz von der Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_4N)_2Ba$, das, anfangs aus verdünntem Alkohol und dann aus Wasser krystallisirt, sich in Gestalt von wawellitartigen, nicht sonderlich löslichen Nadeln abscheidet.

$(C_6H_{10}O_4N)_2Ba$. Ber. Ba 29.98. Gef. Ba 29.76.

Behandelt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit der genau nöthigen Menge von verdünnter Schwefelsäure, um allen Baryt daraus zu entfernen, so erhält man beim Eindampfen des Filtrats vom schwefelsauren Baryum derbe Krystalle vom anfänglichen Schmp. 249—250°. Durch weiteres Umkrystallisiren der Letzteren aus Wasser erhöht sich dieser Schmelzpunkt (Gasentwicklung) bis auf 254—255°. Aus 16 g angewandtem Amid erhielten wir so 15.8 g reiner Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{11}O_4N$.

$C_6H_{11}O_4N$. Ber. C 44.72, H 6.84.

Gef. » 44.74, » 7.31.

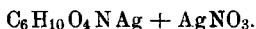
Die Verseifung des Amids lässt sich ebenfalls mit Hülfe von Salzsäure, und zwar sowohl durch Erhitzen im Rohr auf 140°, als auch durch einfaches Kochen am Rückflusskühler ausführen. Gleichzeitig mit Chlorammonium erhält man so das Chlorhydrat der Säure, welches letzteres man von dem Ersteren mittels absoluten Alkohols trennt. Aus dem Chlorhydrat, das sich übrigens leicht hydrolysirt, erhält man dann die freie α -Imidodipropionsäure durch darauf folgende Behandlung mit schwefelsaurem Silber, Schwefelwasserstoff, Baryt und Schwefelsäure. Das so erhaltene Product hatte ebenfalls den Schmp. 249—250°. Die α -Imidodipropionsäure vom Schmp. 254—255° ist nicht sonderlich löslich in Wasser, wenig löslich in verdünntem, fast garnicht in absolutem Alkohol und in den gewöhnlichen anderen Lösungsmitteln. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Mit Benzoylchlorid, nach den Angaben von E. Fischer¹⁾, waren wir nicht im Stande, ein Benzoylderivat zu erhalten; ebensowenig gelang es uns, mit Phenylisocyanat eine Verbindung abzuschneiden. Das Chlorhydrat der Säure ist sehr leicht löslich in Wasser; diese wässrige Lösung giebt weder mit Platinchlorid, noch Goldchlorid, noch auch mit Pikrinsäure Fällungen.

Den Alkalien gegenüber verhält sich die Säure als einbasisch; wendet man als Indicator Phenolphthaleïn an, so erscheint die Färbung schon nach Zugabe von etwas mehr als einer Molekel Kalihydrat; die Lösung enthält dann das saure Kaliumsalz, $C_6H_{10}O_4N.K$, das auf Zugabe von Alkohol zu der concentrirten, wässrigen Lösung sich in Gestalt von farblosen, kleinen Prismen abscheidet.

$C_6H_{10}O_4NK$. Ber. K 19.5. Gef. K 19.45.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2453 [1899].

Sättigt man die Lösung der Säure mit Kalihydrat oder Ammoniak, so erhält man auf Zusatz von salpetersaurem Silber eine krystallinische, aus kleinen Warzen bestehende Fällung, die ein Silberdoppelsalz von der Formel:



Ber. C 16.44, H 2.28, Ag 49.31.

Gef. » 16.81, 16.78, » 2.74, 2.80, » 49.19.

darstellt.

Das neutrale Silbersalz, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{NAg}_2$, gewinnt man hingegen in Gestalt einer weissen, gallertartigen Fällung, wenn man vor dem Zusatz des salpetersauren Silbers zu der wässrigen Säurelösung eine zwei Molekeln entsprechende Menge von Kalihydrat oder Ammoniak zusetzt. Getrocknet, stellt es eine graue, beim Erhitzen leicht verpuffende, hornartige Masse dar.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{NAg}_2$. Ber. Ag 57.60. Gef. Ag 57.75.

Den Diäthylester, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, haben wir nach den Angaben von E. Fischer¹⁾ dargestellt. Aus seinem krystallinischen Chlorhydrat wurde er unter Eiskühlung mit kohlelsaurem Kalium in ätherischer Lösung in Freiheit gesetzt. Er stellt ein dickes, unter einem Druck von 15 mm bei 123–124⁰ siedendes Oel dar, das in einem Kältegemisch von Aether und fester Kohlensäure nicht zum Erstarren zu bringen war. Er ist fast geruchlos und löslich in Wasser; die Lösung des Chlorhydrats giebt weder mit Platinchlorid, noch Goldchlorid, noch auch mit Pikrinsäure Fällungen.

Von Wichtigkeit war für uns, sein Verhalten gegenüber salpetriger Säure kennen zu lernen, um so die secundäre Amin-Natur unserer Säure bestätigen zu können.

Die Nitrosoverbindung des Diäthylesters, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{NO}$, stellten wir uns daher dar durch Behandeln der salzsauren oder schwefelsauren Lösung des Esters mit salpetrigsaurem Natrium. Die gelbe, oben schwimmende Oelschicht, entsprechend gereinigt, sott unter 18 mm Druck bei 177⁰ und gab eine starke Liebermannsche Reaction.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$. Ber. C 48.88, H 7.32, N 11.38.

Gef. » 48.92, » 7.46, » 11.80.

Wie wir schon in der Einleitung andeuteten, und wie man dies noch besser weiter unten sehen wird, entspricht die Säure dem Nitril von Erleumeyer-Passavant; ihre Constitution ist zweifellos. Da jedoch keiner der früheren Bearbeiter sie bisher genügend charakterisirt hatte, so kann man behaupten, dass sie erst jetzt, hinreichend studirt, ihren richtigen Platz in der Literatur einnimmt.

¹⁾ Diese Berichte 34, 436 [1901].

Die im »Antheil B« enthaltenen Körper.

Der Antheil des ursprünglichen Products, der nach der oben erwähnten Behandlung mit absolutem Alkohol in dem Letzteren gelöst blieb, stellt nach Entfernen des Lösungsmittels eine leimartige, braune Masse dar. Die Rückstände von den einzelnen Versuchen werden nun, gesondert für sich, nach scharfem Trocknen im Vacuum wieder in absolutem Alkohol (200 ccm) gelöst und die Lösungen mit wasserfreiem Aceton (1000—1200 ccm) gefällt. So erhält man eine weisse, amorphe, käsige Masse (a), während in der darüber stehenden alkoholisch-ätherischen Lösung die Substanzen (b) gelöst bleiben, von denen weiter unten die Rede sein wird.

»Fraction a«. Lässt man die eben erwähnte, von der Lösung soviel wie möglich durch rasches Absaugen und Pressen getrennte, weisse, käsige Fällung an der Luft auch nur kurze Zeit stehen, so zerfliesst sie nach und nach durch Wasseranziehung völlig. In dem schliesslich erhaltenen braunen Syrup, dessen Bildung man durch Zusatz einiger Tropfen Wasser beschleunigen kann, erscheinen nach einigen Tagen Krystalle, die sich durch scharfes Absaugen mit der Pumpe von der braunen, leimartigen Mutterlauge leicht trennen lassen. Um sie von letzterer indessen völlig zu trennen, muss man sie mit absolutem Alkohol am Rückflusskühler auskochen; auf diese Weise einmal von dem braunen Leim getrennt, werden sie ungleich schwerer löslich. Die vereinten wässrigen, sowie alkoholischen Filtrate, zur Trockne gebracht, stellen die in unserer ersten Tabelle erwähnte »leimartige Masse« dar; von ihr wird weiter unten die Rede sein.

Der krystallinische, durch Auskochen mit Alkohol abgeschiedene Körper besteht aus dem bei 210° schmelzenden Amid der α -Imido-dipropionsäure. Der ganzen Menge nach wurden 53.8 g erhalten. Beim Umkrystallisiren aus Wasser änderte sich der Schmp. 210° nicht weiter. Aus nicht zu verdünnten, wässrigen Lösungen scheidet sich das Amid in Form von weissen, langen, sehr feinen, wolligen Nadelchen ab, die der ganzen Masse ein filzartiges Aussehen geben; aus mehr verdünnten Lösungen erscheinen bei ruhigem Stehen grössere, zu Büscheln vereinte Prismen. Im Gegensatz zu dem anderen, bei 232° schmelzenden Amid krystallisirt es — wie schon erörtert, ist es auch in kleinerer Menge im »Antheil A« enthalten — aus Wasser in Form eines Hydrats von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_3N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Bei 100° getrocknet, verliert es das Wasser.

Wasserbestimmung:

$C_6H_{12}O_3N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Ber. H_2O 14.51. Gef. H_2O 14.51.

$C_6H_{12}O_3N_2$. Ber. C 45.00, H 7.50, N 17.50.

Gef. » 44.98, » 7.60, » 17.59.

Es ist löslicher in Wasser als das andere, bei 232° schmelzende Amid. Schwierig löst es sich in der Wärme etwas in Methyl- und Aethyl-Alkohol. In den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Mit Kalihydrat und schwefelsaurem Kupfer giebt es eine stark blaue Färbung. Es entspricht der bei 232° schmelzenden Säure, von der weiter unten die Rede sein wird.

Die beiden Amide $C_8H_{12}O_3N_2$ sind auch isomer mit dem Alanylalanin von E. Fischer. Da zur Zeit, als wir gerade mit diesem Theil der Untersuchung beschäftigt waren, die betreffende Verbindung noch nicht beschrieben war — das Alanylalanin schmilzt bei 276° (siehe E. Fischer und K. Kautzsch, diese Berichte 38, 2375 [1905]) —, so sind wir dem berühmten Entdecker der Polypeptide dafür sehr zu Dank verpflichtet, dass er uns ein Muster des eben dargestellten α -Alanylalanins zur Verfügung stellte, und uns unsere Aufgabe hierdurch sehr erleichterte. So war es möglich, uns sogleich von der Verschiedenheit der beiden Körper von dem Alanylalanin zu überzeugen und uns eine unnöthige Arbeit zu ersparen.

Die »leimartigen Massen«, die im ganzen ungefähr 140 g betragen, wurden nicht direct verarbeitet, da es uns nicht gelang, aus ihnen bemerkenswerthe Mengen gut charakterisirter Körper zu gewinnen. Um nun wenigstens indirect über deren Natur Aufschluss zu erhalten, haben wir einen Theil derselben mit Baryt verseift. Wir fanden, dass dieses Product schon in der Kälte auf Zusatz von Alkali Ammoniak entwickelt; ohne indessen hierauf weiter Rücksicht zu nehmen, haben wir die Hydrolyse in der Wärme unter Kochen am Rückflusskühler ausgeführt. So erhielten wir ein gelatinöses Baryumsalz (aus 34 g »leimartiger Masse«: 46.7 g), aus dem wir mit Schwefelsäure, nach Eindampfen der Filtrate von schwefelsaurem Baryum, ein Product erzielten, das nach und nach zum Theil krystallinisch erstarrte (27 g). Der abgesaugte, fest gewordene Theil, aus Wasser umkrystallisirt, lieferte uns zuerst die bekannten, bei 251° schmelzenden Prismen (3 g) der α -Iamidodipropionsäure, während wir aus den Mutterlaugen Alanin (10 g) abscheiden konnten. Der grössere Theil verharrete indessen immer in seinem syrupösen Zustande. Um nun weitere charakteristische Verbindungen noch daraus zu isoliren, schien es uns von Nutzen, uns der Kupfersalz Reinigung nach der guten, alten Heintz'schen Methode¹⁾ zu bedienen.

Kocht man die Kupfersalze mit absolutem Alkohol, so nimmt letzterer harzartige Verunreinigungen auf, während der Rückstand

¹⁾ Ann. d. Chem. 198, 49,

krystallinische Beschaffenheit annimmt. Durch Zersetzen dieses so gereinigten Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Filtrate vom Schwefelkupfer erhielten wir anfangs Krystalle vom Schmp. 240—244°; dann war es uns möglich, bei Aufarbeitung der Mutterlaugen, auch die andere, bei 235° schmelzende α -Imidodipropionsäure schliesslich zu fassen.

Die »Fraction a« besteht also ausser dem bei 210° schmelzenden Amid aus einer zerfliesslichen, leimartigen Masse, die bei der Verseifung mit Baryt ein Gemisch der beiden α -Imidodipropionsäuren und Alanin liefert. Die »leimartige Masse« könnte möglicher Weise aus den Ammoniumsalzen oder den Diamiden der beiden Säuren und des Alanins bestehen. Mit Sicherheit möchten wir uns indessen hierüber nicht äussern.

α -Imido-dipropionsäure vom Schmp. 235°.

Kocht man das bei 210° schmelzende Amid in nicht zu verdünnter Lösung mit Barythydrat, so erhält man, im Gegensatz zum anderen Amid, einen krystallinischen, die Wände des Kolbens in Gestalt von Krusten bedeckenden Niederschlag, der aus dem neutralen Baryumsalz, $C_6H_9O_4NBa$, besteht.

$C_6H_9O_4NBa$. Ber. C 24.33, H 3.06, Ba 46.28.
Gef. » 24.34, » 3.22, » 46.54.

Gelöst in der Flüssigkeit befindet sich das saure Salz, $(C_6H_{10}O_4N)_2Ba$, das sich aus ersterem leicht durch Behandlung mit Kohlensäure erhalten lässt. Um die Bildung des neutralen Salzes ganz zu vermeiden, das, wenn einmal abgeschieden, nur sehr schwer wieder in Lösung zu bringen ist und somit die weitere Verarbeitung sehr erschwert, empfiehlt es sich, in grösserer Verdünnung (z. B. 5 g Amid, 25 g Barythydrat, 2 L Wasser) die Verseifung vor sich gehen zu lassen. — Das saure Baryumsalz, $(C_6H_{10}O_4N)_2Ba$, erhält man aus Wasser in Gestalt einer gummiartigen Masse, die nach Zusatz von Alkohol fest und spröde wird.

$(C_6H_{10}O_4N)_2Ba$. Ber. Ba 29.98. Gef. Ba 30.36.

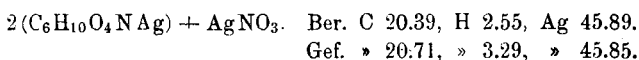
Aus diesem letzteren Salz erhielten wir nun die freie Säure (aus 15 g Amid = 12.8 g Säure) durch Abscheiden mit Schwefelsäure und Eindampfen der Filtrate vom schwefelsauren Baryum. Aus Wasser umkrystallisirt, bekamen wir sie in Gestalt von bei 234—235° unter Gasentwicklung schmelzenden Prismen, welche die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_4N$ aufwiesen.

$C_6H_{11}O_4N$. Ber. C 44.72, H 6.84.
Gef. » 44.89, » 7.12.

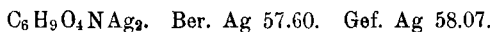
Die Säure ist in Wasser leichter löslich, als die isomere und löst sich ebenfalls in verdünntem Alkohol. Von den übrigen gewöhn-

lichen Lösungsmitteln wird sie nicht aufgenommen. Die salzsaure Lösung giebt weder mit Platinchlorid noch mit Goldchlorid noch mit Pikrinsäure Fällungen. Den Alkalien gegenüber verhält sich die Säure als einbasisch. Ihr sonstiges Verhalten gleicht so sehr dem der anderen Isomeren, dass wir uns bei der weiteren Beschreibung ihrer Derivate möglichst kurz fassen können.

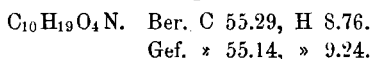
Die Silberdoppelverbindung, $2(C_6H_{10}O_4NAg) + AgNO_3$, erhält man wie das schon S. 3949 beschriebene Doppelsalz; sie besitzt indessen, wie man sieht, eine andere Zusammensetzung und krystallisirt in kleinen Blättchen.



Das neutrale Silbersalz, $C_6H_9O_4NAg_2$, als weisses Pulver sich abscheidend, trocknet über Schwefelsäure zu einer hornartigen Masse ein.

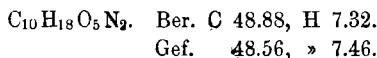


Der Diäthylester, $C_6H_9O_4N(C_2H_5)_2$, stellt eine ölige Flüssigkeit dar, die unter 15 mm Druck bei $121-122^\circ$ siedet; bei starkem Abkühlen erstarrt sie und verflüssigt sich wieder bei -5° .



Nach der Fischer'schen Benzoylirungsmethode gewinnt man ein öliges Benzoylderivat, das mit Pikrinsäure keine feste Verbindung giebt. Mit salpetriger Säure erhielten wir die entsprechende

Nitrosoverbindung, $C_6H_8O_4(C_2H_5)_2N.NO$, in Form eines leicht gelb gefärbten Oeles, das unter 17 mm Druck bei $163-164^\circ$ siedet.



Es giebt eine starke Liebermann'sche Reaction.

Wegen ihres ganzen Verhaltens, welches dem der bei 255° schmelzenden Säure so ähnlich ist, wegen ihrer Bibasicität, und weil sie die Imidgruppe enthält, müssen wir auch diese Säure als eine α -Imidodipropionsäure ansprechen, die von ihrer Isomeren nur durch ihre Configuration sich unterscheidet. Bezüglich der Frage, ob sie schon einmal erhalten, bezw. beschrieben worden ist, ist es schwer, sich ein klares Urtheil zu bilden. Sie könnte möglicher Weise identisch sein mit der Heintz'schen Säure, denn Heintz giebt an, dass seine Säure in Wasser sehr löslich ist, etwas weniger als Alanin¹⁾, und dass sie ein amorphes Baryumsalz giebt, das er leider nicht analysirte²⁾. Da

¹⁾ Ann. d. Chem. 160, 37 [1871].

²⁾ Ibid. 165, 52 [1873].

indessen Heintz bezüglich des Schmelzpunktes keine Angaben macht, und diese Säuren im allgemeinen, wenn sie nicht absolut rein sind, sich leichter lösen und dann Baryumsalze geben, die nur schwer zum Krystallisiren zu bringen sind, so wäre jede Annahme gewagt. In jedem Fall ist sie jetzt erst genauer studirt und eingehend genug beschrieben, um in die Literatur endgültig aufgenommen zu werden.

»Fraction b«: Die in dem alkoholisch-ätherischen Filtrate gelöst gebliebenen Körper stellen, nach Entfernung der Lösungsmittel, einen honiggelben Syrup dar, der bei längerem Verweilen im Vacuum theilweise Neigung zur Krystallisation zeigt. Will man den krystallinischen Bestandtheil daraus entfernen, so empfiehlt es sich, die trockne Masse mit siedendem Benzol zu behandeln. Auf diese Weise bleibt als unlöslich eine harzige Masse zurück. Der Benzol-Auszug krystallisirt nach einiger Zeit theilweise, sodass man die Krystalle daun von einem syrupartig zurückbleibenden Antheil leicht trennen kann. Die Krystalle werden zunächst aus Essigester, dann aus Benzol umgelöst und so in Gestalt von bei 186° schmelzenden, langen Nadeln oder Prismen erhalten, welche die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2N_2$ aufweisen.

$C_6H_{10}O_2N_2$. Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.71.

Gef. » 50.75, » 7.39, » 19.80.

Der neue Körper reagirt neutral, löst sich in Wasser, Aether, Alkohol und in der Wärme auch in Essigester und Benzol. Aus 63.5 g des alkoholisch-ätherischen Rückstandes erhielten wir 4.5 g reines Product. Er stellt das Imid der α -Imido-dipropionsäure vom Schmp. 235° dar: denn durch Verseifung mit Baryt erhält man daraus leicht und in guter Ausbeute die bei 235° schmelzende Säure.

Durch längeres Erhitzen des bei 210° schmelzenden Amids bis auf seine Schmelztemperatur und Ausziehen der Masse mit Essigester konnten wir das bei 186° schmelzende Imid erhalten; der in Essigester unlösliche Antheil amorpher Natur wurde bis jetzt nicht weiter untersucht.

Der oben erwähnte, syrupartig zurückbleibende Antheil, der sich mittels Benzol, gemeinschaftlich mit dem eben erwähnten Imid, aus dem ursprünglichen Product erhalten lässt (40—45 g), wurde auch diesmal wieder mit Baryt verseift, da sich direct daraus keine weiteren Körper abscheiden liessen.

Das vom Baryt befreite Product enthielt in beträchtlicher Menge Essigsäure — vom Aldehydammoniak stammend, das sie vielleicht in Form von essigsauerm Ammonium enthalten hatte — und stellte nach dem Einengen auf dem Wasserbade eine gummiartige Masse dar. Auch hier bedienten wir uns vortheilhaft der Heintz'schen Methode und reinigten die Säure durch Ueberführen in das Kupfersalz. Aus dem mit Alkohol gereinigten Kupfersalz konnten wir eine bei 248°

schmelzende Säure erhalten, die augenscheinlich vorwiegend aus der α -Imidodipropionsäure vom Schmp. 255° bestand. In welcher Form sie indessen in dem oben erwähnten syrupartigen Antheil enthalten war, konnten wir nicht entscheiden.

II. Versuche im Dunkeln.

Wie wir schon in der Einleitung erwähnt haben, wirkt die verdünnte Blausäure auch im Dunkeln auf Aldehydammoniak ein: es bilden sich dieselben Körper, nur ist ihr quantitatives Verhältniss zu einander ein verschiedenes. Zwei Kolben, je 70 g Aldehydammoniak und 1 L verdünnter, 3-procentiger Blausäure enthaltend, haben wir im Dunkeln während ungefähr 6 Monate aufbewahrt. Das Endproduct ist auch in diesem Fall eine braunschwarze Lösung, die etwas kohlige Abscheidung suspendirt enthält und Geruch nach Ammoniak, aber nicht nach Blausäure, aufweist. Die weitere Behandlung war genau wie bei den ersten Versuchen; eine nochmalige Beschreibung ist daher überflüssig. Auch hier erreichten wir eine vorläufige Trennung durch Auskochen des im Vacuum zur Trockne eingedampften, entfärbten Rohproducts mit absolutem Alkohol.

»Antheil A«: Ist der Menge nach nicht geringer als bei den entsprechenden Lichtversuchen: die quantitative Zusammensetzung ist indessen eine wesentlich andere. Wie wir sahen, bestand das Product bei den Versuchen im Lichte hauptsächlich aus dem bei 232° schmelzenden Amid; das im Dunkeln erhaltene Substanzgemisch enthielt nun davon nur eine so geringe Menge, dass wir nicht einmal im Stande waren, ein Gramm daraus durch directe Krystallisation aus Wasser abzuscheiden. Der ganze »Antheil A« zeigt vielmehr in diesem Falle das gleiche Verhalten, wie jener Theil, den wir bei den vorstehenden Lichtversuchen nach Abscheidung des bei 232° schmelzenden Amids in den davon abfallenden Mutterlaugen unter Händen hatten. Er stellt, aus Wasser krystallisirt, eine weisse, aus feinen Nadelchen bestehende Masse dar, aus der wir nur nach sehr langem und geduldigem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol im Stande waren, als am schwersten darin löslich, 7 g des bei 232° schmelzenden Amids abzuscheiden.

In relativ bedeutender Menge war in diesem Fall darin das bei 210° schmelzende andere Amid enthalten, das wir in Form der gewohnten Prismen und der Zusammensetzung $C_4H_{12}O_3N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ wieder erhalten konnten.

In den letzten Mutterlaugen fand sich schliesslich, als am leichtesten löslich, Alanin vor.

»Antheil B« ist der Menge nach geringer, als bei den entsprechenden Lichtversuchen. Es wurde auch hier die absolut-alkoholische

Lösung mit wasserfreiem Aether gefällt und die abgeschiedene, weisse, käsige Fällung derselben Behandlung unterworfen. Das Product enthält ebenfalls das bei 210° schmelzende Amid, das auf dieselbe Weise isolirt wurde (aus beiden Kolben erhielten wir indessen nur 4.2 g); der grössere Theil besteht aus jener »leimartigen Masse«, wie sie gelegentlich der Lichtversuche eingehender beschrieben wurde.

Ohne uns bei dieser weiteren Beschreibung unnöthig aufzuhalten, glauben wir, dass es vortheilbafter und übersichtlicher sei, die bei den Versuchen im Lichte und im Dunkeln erhaltenen Resultate kurz in einer Tabelle gegenüberzustellen. Von den Lichtversuchen führen wir nur das Mittel der betreffenden sechs Versuche an und stellen ihnen vergleichsweise das der beiden Dunkelversuche gegenüber:

Mittel der Versuche	Gesamtproduct g	»Antheil A«		»Antheil B«			
		Rohproduct g	Amid Schmp. 232°, direct abgeschieden g	Rohproduct g	Fraction a		Fraction b g
					Amid v. Schmp. 210° g	leimartige Masse g	
Im Lichte	79.6	18.6	9.9	59.3	9.0	23.5	10.0
» Dunkel	60.7	19.9	—	36.7	2.1	24	8.4

Aus dieser Aufstellung geht nun vor allem hervor, dass bei den Versuchen im Dunkeln die absolute Menge des Products um ein Viertel geringer ist. Die geringere Menge des »Antheils B« ist vielleicht theilweise darin begründet, dass das bei 210° schmelzende Amid in diesem Fall in relativ grösserer Menge im »Antheil A« enthalten war. Auch die geringe Menge an krystallinischen Producten, die man bei den Versuchen im Dunkeln erhält, ist recht auffallend; es scheint ferner, als ob das Licht vorwiegend die Bildung des bei 232° schmelzenden Amids begünstigt.

III. Versuche auf dem Wasserbade.

Nach alledem, was wir kurz schon in der Einleitung angedeutet hatten, schien es unbedingt nöthig, die Erlenmeyer-Passavant'schen Versuche noch ein Mal zu wiederholen. Erlenmeyer-Passavant erhielten aus dem α -Imid-dipropionitril sowohl mit Salzsäure als auch mit Baryt eine amorphe, zerfliessliche Säure, von der sie die gleichfalls amorphen Calciumsalze und Baryumsalze¹⁾ analysirten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 200, 129.

Es ist nun sehr merkwürdig, dass ihre Analysen so gut stimmen, denn bei der Verseifung des Nitrils bildet sich auch Alanin. Die Angaben der beiden Forscher haben daher nur mehr ein historisches Interesse und sind ein für alle Mal aus der Literatur zu streichen.

Zur Darstellung des α -Imidodipropionitrils bedienten wir uns der Strecker'schen Methode, die, wie Erlenmeyer und Passavant¹⁾ zeigten, leicht zu dem gewünschten Product²⁾ führt. Dampft man auf dem Wasserbade gleichmolekulare Mengen von Aldehydammoniak und 12-proc. Blausäure bis zur Syrupconsistenz ein, so erstarrt nach dem Erkalten der Schaleninhalt zum grössten Theil. Wir haben die noch flüssige Masse sogleich mit Aether aufgenommen, dann den zum grössten Theil krystallinischen Aether-Rückstand auf ein Eisfilter geworfen und abgesaugt. So trennten wir das feste Product von einem öligen Antheil, auf den wir weiter unten zurückkommen werden. Die Krystalle, auf dem Filter abgepresst und aus Aether umkrystallisirt, schmolzen sogleich bei 68°.

Da nun die Verseifung mit Salzsäure der mit Baryt durchaus nicht vorzuziehen ist und, wie wir uns überzeugten, dieselben Resultate ergiebt, so haben wir uns der letzteren Methode bedient.

Während des Aufkochens mit Baryt (auf je 10 g Nitril 40 g Baryt in 600 ccm Wasser) bemerkt man gleichzeitig mit Ammoniak einen aldehydartigen Geruch: dies erklärt die Bildung des Alanins und die gelbe Färbung des Kolbeninhalts. Nach der Behandlung mit Kohlensäure — hierbei entwickelt sich Blausäure — erhält man ein gummiartiges Baryumsalz, das augenscheinlich Erlenmeyer und Passavant direct analysirten, indem sie es als einheitliche Substanz auffassten. Es enthält indessen in beträchtlicher Menge Alanin, das durch Ausziehen mit nicht allzu verdünntem Alkohol zum Theil entfernt werden konnte und bei weiterer Reinigung den Schmp. 273° aufwies.

Aus dem so behandelten Roh-Baryumsalz, das jetzt eine krystallinische Beschaffenheit angenommen hatte, wurde mittels Schwefelsäure die Säure in Freiheit gesetzt. Die beim Eindampfen der Flüssigkeit sich ausscheidenden Krystalle hatten zuerst den Schmp. 240°. Aus Wasser weiter gereinigt, wurde die α -Imido-dipropionsäure vom Schmp. 254—255° erhalten.

Um zu untersuchen, ob in den Mutterlaugen, ausser Alanin und obiger Säure, vielleicht auch noch die andere isomere, bei 235° schmelzende Säure enthalten war, haben wir eine recht mühsame Arbeit

¹⁾ Ann. d. Chem. 200, 129.

²⁾ Ibid. 137.

ausführen müssen. Wir entfernten zuerst daraus, durch Behandlung mit Benzoylchlorid nach der E. Fischer'schen Methode, das Alanin in Gestalt seiner Benzoylverbindung. Da unsere Säuren keine Benzoylderivate geben, so blieben sie in der salzsauren Lösung, von der sie in schon beschriebener Weise mittels Silberoxyd getrennt wurden. Die schliesslich erhaltene Säure war indessen flüssig; auf dem Wege der Kupfersalz-Reinigung erhielten wir jedoch Krystalle, die anfangs bei 240° schmolzen, deren Schmelzpunkt durch einiges Umkrystallisiren aus Wasser sich aber sogleich auf $254-255^{\circ}$ erhöhte.

Das Erlenmeyer-Passavant'sche α -Imidodipropionitril giebt also bei der Verseifung nur Alanin und α -Imidodipropionsäure vom Schmp. 255° ; es ist mithin aufzufassen als das letzterer Säure entsprechende Nitril.

Schliesslich haben wir uns auch noch überzeugen wollen, ob vielleicht in dem bei der Darstellung des α -Imidodipropionitrils abfallenden öligen Filtrat, das der bei 235° schmelzenden Säure entsprechende Nitril enthalten sei. Bei dieser Gelegenheit kamen uns die Versuche von M. Delépine sehr zu Statten. Das ganze Filtrat wurde im Vacuum fractionirt und die höheren Fractionen mit Baryt verseift. Indem wir so den langen, oben beschriebenen Weg nochmals durchmachten, gelang es uns, ausser Alanin nur die bei $254-255^{\circ}$ schmelzende Säure zu erhalten. Die Möglichkeit, namentlich bei einem Versuch in noch grösserem Maassstabe, aus Aldehydammoniak und Blausäure beim Eindampfen auf dem Wasserbade in geringer Menge auch die bei 235° schmelzende α -Imidodipropionsäure zu erhalten, wollen wir nicht ganz ausschliessen, doch lässt sie sich auf diese Weise jedenfalls nicht mit Vortheil darstellen.

IV. Schluss.

Die in den vorigen Absätzen beschriebenen Versuche zeigen, dass durch langsames Einwirken von verdünnter (3-proc.) Blausäure auf Aldehydammoniak wesentlich andere Resultate erhalten werden, als beim raschen Arbeiten in der Wärme und in concentrirterer Lösung. Das wichtigste Resultat ist, dass wir auf diese Weise die beiden isomeren α -Imidodipropionsäuren erhalten haben; wir wollen sie, solange ihre Configuration noch nicht aufgeklärt ist, dem Beispiel E. Fischer's folgend, mit den Buchstaben A und B bezeichnen und nennen daher die bei 255° schmelzende Säure A- α -Imido-dipropionsäure, die bei 235° schmelzende B- α -Imido-dipropionsäure. Die hauptsächlichsten Unterschiede beider Säuren und ihrer Derivate ergeben sich aus der nachfolgenden Zusammenstellung:

Verbindungen	A- α -Imidodipropionsäure	B- α -Imidodipropionsäure
Säure	Schmp. 254—255° büschelförmige Nadeln	Schmp. 234—235° gummiartig
Baryumsalz, sauer	löslich in kaltem Wasser	unlöslich in kaltem Wasser
Baryumsalz, neutral	$C_6H_{10}O_4NAg + AgNO_3$	$2 C_6H_{10}O_4NAg + AgNO_3$
Silberverbindungen	gelatinöse amorphe Fällung	amorphe pulverige Fällung
neutrales Silbersalz	Sdp. 123—124° bei 15 mm	Sdp. 121—122° bei 15 mm; Schmp. -5°
Diäthylester		
Nitroverbindung des Diäthylesters	Sdp. 177° bei 18 mm	Sdp. 163—164° bei 17 mm
Monamid	$C_6H_{12}O_3N_2$; Schmp. 232°	$C_6H_{12}O_3N_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$; Schmp. 210°
Imid	—	Schmp. 186°
Nitril	Schmp. 68°	—

Die Isomerie dieser beiden Säuren entspricht, wie wir das schon oben sagten, der der racemischen und Meso-Weinsäure; um indessen endgültig diese Frage zu entscheiden, sind weitere Versuche nöthig, die wir unter Anwendung der von E. Fischer für die Amidosäuren angegebenen Methoden später ausführen werden. Vorläufig ist es wahrscheinlich, dass die bei 255° schmelzende, die racemische und die Säure mit dem niedrigeren Schmelzpunkt die inactive Form darstellt.

Nachträglich wollen wir hier noch anführen, dass wir auch Versuche über das Verhalten von Isovaleraldehyd-Ammoniak zu verdünnter 3-procentiger Blausäure ausgeführt haben. Während eines ganzen Jahres setzten wir ein Gemisch von 150 g ersterer Verbindung und 1300 ccm 3-procentiger Blausäure dem Lichte aus. Trotz einer so langen Belichtung blieb die erstere Verbindung zum Theil unverändert. Aus dem ziemlich verharzten Product konnten wir nur etwa 2 g einer krystallinischen Verbindung erhalten.

Es bleibt uns noch übrig, auch an dieser Stelle der eifrigen Antheilnahme und Hülfe, die uns Hr. Dr. Egisto Pavirani während dieser langen und mühsamen Arbeit zu Theil werden liess, dankend zu gedenken.

Bologna, im August 1906.