

wurden sie direkt auf einem Porzellanteller abgepreßt und einige Male mit trockenem Benzol gewaschen. Die rein weißen Schüppchen hatten eine Zusammensetzung CuJ , $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2$.

Die Bestimmung des J ergab folgende Resultate:

0.5273 g Sbst. ergaben 0.3018 g AgJ , d. h. 30.92%, anstatt 31.20% der theoretisch geforderten.

Die Verbindung ist nicht schmelzbar, doch bei ca. 150° fängt sie an, nach der Gleichung:

3CuJ , $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.NH}_2 = 6 \text{C}_6\text{H}_5\text{.NH}_2 + 2 \text{NH}_3 + 2 \text{N}_2 + 3 \text{CuJ}$
zu zerfallen.

Es wurde auch die relative Zersetzungsgeschwindigkeit des Phenylhydrazins unter der Wirkung äquimolekularer Mengen von CuCl , CuBr und CuJ unter sonst gleichen Bedingungen untersucht. Die Zersetzung wurde immer bei $t = 150^\circ$ durchgeführt.

Die Reaktionsgeschwindigkeit konnte nach dem ausgeschiedenen Stickstoff beurteilt werden. Letzterer wurde in einem Meßzylinder gesammelt und das Gasvolumen jede 5 Minuten abgelesen. Obgleich die Untersuchungsmethode eine verhältnismäßig rohe war, wurden dennoch ganz bestimmte Resultate erhalten. Es erwies sich nämlich, daß die stärkste katalytische Wirkung vom Kupferchlorür, die schwächste vom Kupferjodür ausgeübt wird, und das Kupferbromür eine Mittelstellung einnimmt.

Zu Obenstehendem sei noch hinzugefügt, daß, wenn man in einen Probierzylinder 6 g Phenylhydrazin bringt und 1 g CuCl hinzufügt, beim Erhitzen bis zu einer gewissen Temperatur eine so starke Zersetzung des Phenylhydrazins stattfindet, daß eine Explosion entstehen kann, was bei einem unserer Vorversuche auch der Fall war. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin (Rußland), 18. Juni.

364. A. E. Arbusow: Über eine neue Darstellungsmethode von Nitrilen der Fettreihe.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingeg. am 2. Juli 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Obgleich in der Literatur einige allgemeine Darstellungsmethoden von aliphatischen Nitrilen beschrieben sind, so kann doch keine von ihnen als ganz befriedigend bezeichnet werden. Als beste Methode wird die Gewinnung der Nitrile aus Säureamiden durch Destillation mit Phosphorsäureanhydrid anerkannt, doch auch diese ergibt nicht

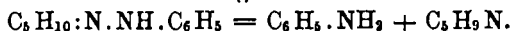
genügend reine Produkte, was aus der Zusammenstellung der Schmelzpunkte und spezifischen Gewichte der beschriebenen Nitrile leicht zu ersehen ist.

Die Ausarbeitung einer in praktischer Beziehung besseren Methode wäre deshalb sehr erwünscht.

Vom theoretischen Standpunkt aus erscheint die Gewinnung der aliphatischen Nitrile aus den Aldehyd-Phenylhydrazonen sehr verlockend. In der Tat sind die Aldehyd-Hydrazone sozusagen Verbindungen von Nitrilen mit Anilinen.

Die Zersetzung der Hydrazone beim Erhitzen über den Siedepunkt findet nicht statt; viele Hydrazone können, wie bekannt, unzersetzt destilliert werden.

Jedoch bemerkte ich bei der Untersuchung der katalytischen Spaltung der Aldehyd-Hydrazone in Gegenwart von Kupferchlorür, Platinchlorür, Zinkchlorid und anderer Salze immer die Bildung von leicht siedenden, beweglichen Stoffen, welche sich bei näherer Untersuchung als Nitrile der Fettsäuren herausstellten. Das genauere Studium der katalytischen Zersetzung der Aldehyd-Hydrazone zeigte, daß in allen Fällen eine Bildung von Nitrilen stattfindet, wobei die Ausbeute der Nitrile in hohem Grade schwankend ist. Hydrazone mit den kleinsten Fettradikalen liefern sehr wenig Nitrile¹⁾; bei Hydrazonen mit größeren Radikalen findet die Zersetzung beinahe ausschließlich, sozusagen nach dem Nitril-Typus statt, wobei neben den Nitrilen auch Aniline gebildet werden. So zersetzt sich das Phenylhydrazon des Isovaleraldehyds fast vollständig in Gegenwart von Kupferchlorür nach der Gleichung:



Weiter unten sind die Resultate der katalytischen Spaltung folgender Hydrazone angeführt: der Phenylhydrazone des Isovaleraldehyds, des Isobutyraldehyds und des Önanthols.

Experimenteller Teil.

Die katalytische Spaltung des Isovaleraldehyd-Phenylhydrazons.

Aus dem Isovaleraldehyd wurde auf übliche Weise das Phenylhydrazon mit dem Sdp. 150° (bei 11 mm) gewonnen.

In einen Destillationskolben wurden 54 g Hydrazon und 0.2 g Kupferchlorür gebracht. Beim Erhitzen des Kolbens auf Woodscher

¹⁾ Die Reaktion verläuft in diesen Fällen unter Bildung von substituierten Indolen und einigen anderen, bisher nicht genauer untersuchten Produkten.

Legierung fand zunächst eine Lösung des Kupferchlorürs statt. Dann, als die Temperatur der Flüssigkeit 180—200° erreicht hatte, begann eine Zersetzung des Hydrazons, wobei in die Vorlage eine bewegliche, leicht siedende Flüssigkeit überging. Nach einiger Zeit hatte sich beinahe die Gesamtmenge des Hydrazons zersetzt. In die Vorlage gingen 44 g eines Gemisches mit dem Sdp. 126—200° über. Im Kolben blieb ein harziger Rest. Beim Fraktionieren der Spaltungsprodukte im Vakuum mit einem Dephlegmator wurde bei $p = 18$ mm eine farblose Fraktion überdestilliert, Sdp. 56—58° (15 g), dann bei $p = 18$ mm eine gelbgefärbte Fraktion, Sdp. 82—85° (16 g).

Die nochmals destillierte erste Fraktion siedete unter $p = 50$ mm bei 52.5—53° und erschien als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem für Nitrile charakteristischen, süßlichen Äthergeruch, welcher gleichzeitig an Aceton und Benzaldehyd erinnerte. Unter gewöhnlichem Druck siedete die Flüssigkeit konstant bei 128.5°.

$$D_0^{20} = 0.7884, D_0^0 = 0.8054.$$

0.1427 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.1435 g H₂O.

C₉H₉N. Ber. C 72.29, H 10.84.

Gef. » 72.21, » 11.17.

Die Substanz mit dem Sdp. 128.5° ist also ein Nitril der Isovaleriansäure. Das spezifische Gewicht weicht allerdings von den Angaben Erlenmeyers¹⁾ ab, doch enthielt sein Nitril höchstwahrscheinlich eine Beimischung von Jodür, was sich schon aus seiner Beschreibung ergibt. Die Ausbeute an chemisch reinem Nitril beträgt ca. 56 % der Theorie.

Die zweite, unter gewöhnlichem Druck überdestillierte Fraktion siedete konstant bei 182—183° und erwies sich sowohl nach dem Siedepunkt, als auch nach den qualitativen Reaktionen als Anilin.

Katalytische Spaltung des Isobutyraldehyd-Phenylhydrazons.

Dieses Hydrazon wurde auf übliche Weise gewonnen und siedete bei 145° unter $p = 20$ mm.

In einen Destillationskolben wurden 96 g Hydrazon gebracht und 0.2 g Kupferchlorür zugegeben. Zuerst entstand eine fast schwarze Lösung, doch beim Erhitzen des Kolbens ging die schwarze Farbe zuerst in eine braune und schließlich in eine hellgelbe über. Bei 180° begann eine Zersetzung, welche sich durch die Ausscheidung von Ammoniak und das Erscheinen einer leicht beweglichen Flüssigkeit im Kühler kundgab. Als der Kolbeninhalt

¹⁾ Ann. d. Chem. 160, 266.

eine Temperatur von 240° erreicht hatte, hörte die Zersetzung auf. In die Vorlage ging bis 150° eine leicht bewegliche Fraktion (19 g) über. Beim nachherigen Destillieren der Zersetzungsprodukte im Vakuum wurden noch zwei Fraktionen isoliert: eine vom Sdp. 86—88° unter $p = 20$ mm, die andere vom Sdp. 140—160° unter $p = 20$ mm.

Die leicht bewegliche Fraktion siedete nach mehrmaligem Überdestillieren mit Dephlegmator unter gewöhnlichem Druck konstant bei 103—103.5°. $D_0^{16.25} = 0.7731$.

Obleich der Siedepunkt dem für Isobutyronitril angegebenen nicht entsprach (107—108°), kann die Bildung dieses Nitrils bei der Spaltung des Isobutyraldehyd-Hydrazons doch kaum bezweifelt werden.

Das wird auch durch die Verseifung des Nitrils bestätigt. Eine kleine Menge des Nitrils wurde mit Baryt verseift, und aus dem Bariumsalz das charakteristische Silbersalz der Isobuttersäure erhalten, welches aus heißem Wasser in glänzenden Blättchen auskristallisierte.

Die bei 86—88° unter $p = 20$ mm siedende Fraktion konnte unter gewöhnlichem Druck bei 182—184° destilliert werden und erwies sich, wie zu erwarten stand, als Anilin.

Die Fraktion vom Sdp. 140—160° bei $p = 20$ mm ist noch nicht näher untersucht worden.

Auf 96 g Hydrazon wurden 15 g reines Nitril erhalten, was ca. 37% des theoretischen Wertes entspricht.

Die katalytische Spaltung des Önanthol-Phenylhydrazons.

Aus 15 g Önanthol und 14 g Phenylhydrazin wurde ein Hydrazon vom Sdp. 202.5—203° unter $p = 19$ mm bereitet. Es wurden 19 g reines Hydrazon erhalten.

Das Hydrazon wurde in einen Kolben unter Zugabe von 0.1 g Kupferchlorür gebracht. Zuerst löste sich das Kupferchlorür unter Bildung einer schwarzbraunen Lösung. Beim Erhitzen bis auf 180° begann die schwarze Färbung allmählich zu verschwinden, und schließlich, als die Zersetzung begann, nahm der Kolbeninhalt eine citronengelbe Farbe an. Bei der Spaltung wurde die Ausscheidung geringer Ammoniak-Mengen bemerkt. Beim Erhitzen des Bades (Woodsche Legierung) auf 200—210° begann eine leicht bewegliche Flüssigkeit, Sdp. ca. 180°, überzudestillieren. Nach beendigter Zersetzung wurde die weitere Destillation der Reaktionsprodukte im Vakuum vorgenommen, wobei bei $p = 25$ mm und $t = 220^\circ$ einige Gramme einer gelben, dicken, flüssigen Substanz übergingen. Im Destillierkolben blieben ca. 1 g eines rotbraunen Harzes übrig.

Die leichtsiedende Fraktion, Sdp. bis 200°, stellte, wie vorausszusehen war, eine Mischung des Nitrils mit Anilin vor, deshalb wurde sie behufs Trennung des Nitrils vom Anilin mit einer 10-prozentigen Salzsäurelösung bearbeitet unter der Voraussetzung, daß das Anilin die Hälfte der ganzen

Fraktion ausmachte¹⁾. Beim Schütteln ging ein Teil des Öls in Lösung über; das übriggebliebene Öl wurde mit Ligroin verdünnt, zweimal mit reinem Wasser gewaschen, abgegossen und mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Beim Destillieren ging beinahe alles bei 183—183.5° über. Doch war die Fraktion gelblich, und die Bestimmung der spez. Gew. (D_0^{20} : 0.8774) zeigte, daß noch nicht die ganze Anilin-Menge in Lösung übergegangen war. Darauf wurde das Öl wieder mit einer Salzsäurelösung bearbeitet. Nach dem Trocknen wurde eine Fraktion mit Sdp. 183—183.5° und $D_0^{20} = 0.8433$ erhalten. Nach einer weiteren Bearbeitung wurde ein farbloses Öl vom Sdp. 183—183.5° und $D_0^{20} = 0.8107$ erhalten. Nach Henry beträgt das spez. Gew. des Önanthensäurenitrils $D_0^{20} = 0.8153$. Der Geruch des erhaltenen Nitrils erinnerte in konzentriertem Zustande an Wanzen, in verdünntem an Pelargoniumblätter.

Die Analyse ergab folgende Daten:

0.1849 g lieferten 0.5150 g CO_2 , 0.1984 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$. Ber. C 75.67, H 11.71.

Gef. » 75.95, » 11.92.

Die Analyse spricht ebenfalls dafür, daß die erhaltene Verbindung ein Nitril der Önanthsäure ist. Angesichts der zahlreichen Operationen, denen die Reaktionsprodukte unterworfen wurden, konnte die Ausbeute des Nitrils nicht bestimmt werden; zieht man aber die geringe Menge der Nebenprodukte (höhere Fraktion) in Betracht, so läßt sich eine solche von 60% der theoretischen wohl erwarten.

Auf Grund der wenigen, oben beschriebenen Versuche glaube ich den Schluß ziehen zu dürfen, daß durch katalytische Spaltung der Hydrazone mit Erfolg Alkylcyanide der Fettsäuren (besonders solche mit mehr als vier Kohlenstoffatomen im Molekül) dargestellt werden können.

Bei der Ausführung dieser Arbeit war mir der Assistent unseres Instituts, Hr. W. Tichwinsky, behilflich, wofür ich ihm meinen aufrichtigen Dank ausspreche.

Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin, Rußland, 18. Juni.

¹⁾ Die geringe Differenz in den Siedepunkten verhinderte eine Trennung des Nitrils vom Anilin durch Destillation.