

die chemische Technologie, die dem Laien meist noch schwerer verständlich zu machen ist, in vorzüglicher Weise nahebringt.

Was ist nun, so fragen wir zum Schluß, die vornehmste Eigenschaft des Gerichtschemikers? Außer der selbstverständlichen, gründlichen Durchbildung in allen in Betracht kommenden Fächern, außer unerschütterlicher Gewissenhaftigkeit und Wahrheitsliebe eine nie erlahmende Geduld, die zumal in ergebnislos verlaufenden Fällen oft auf eine harte Probe gestellt wird.

Aber die Geduld, eine Tugend, ohne die noch niemand sein Ziel erreichte, finden wir bei jedem Chemiker; das darf ich aus der Aufmerksamkeit schließen, womit Sie meinen nicht wenig Nachsicht erfordernden Ausführungen gefolgt sind, ohne bisher Zeichen von Ungeduld zu verraten; gestatten Sie mir, Ihnen für diese Aufmerksamkeit herzlich zu danken.

3. G. Stadnikoff: Über die Umsetzung von Derivaten der Iminosäuren mit den α -Oxy-nitrilen.

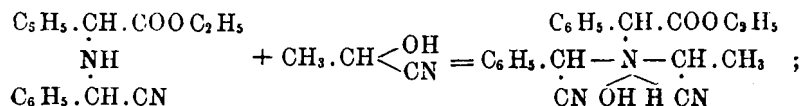
[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1910).

Zu meiner Abhandlung »Über Imino-dicarbonensäuren«¹⁾ habe ich über die Entstehung des Nitrils der *C, C'*-Dimethyl-iminodiessigsäure (Imino-dipropionsäure) bei der Synthese des Nitrilesters der Propioimino-cycloheptan-carbonsäure berichtet und dabei eine Erklärung dieses Prozesses durch die Bildung und darauf folgende Zersetzung einer Verbindung vom Ammoniumtypus gegeben.

Um eine weitere experimentelle Stütze für diese Erklärung zu finden, habe ich die Umsetzung des unbeständigen Nitrilesters der *C*-Diphenyl-iminodiessigsäure²⁾ mit dem Nitril der α -Oxypropionsäure studiert. Ist die Annahme der Bildung einer Verbindung vom Ammoniumtypus richtig, so kann man bei dieser Reaktion folgende Prozesse erwarten:

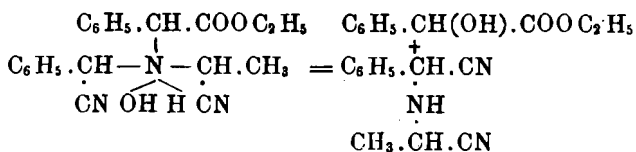
1. Der Nitrilester der *C, C'*-Diphenyl-imino-diessigsäure bildet mit dem Nitril der Oxypropionsäure eine Verbindung vom Ammoniumtypus:



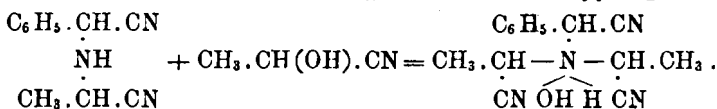
¹⁾ B. 41, 4364 [1908].

²⁾ B. 41, 4368 [1908].

2. diese letzte Verbindung ist unbeständig und zerfällt nach folgendem Schema:

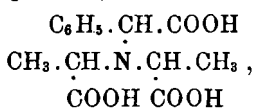


Das bei diesem Prozeß gebildete Nitril¹⁾ der *C*-Phenyl-*C'*-methyliminodiessigsäure muß mit dem Nitril der Oxy-propionsäure weiter reagieren und eine neue Verbindung vom Ammoniumtypus geben:



Ist die dieser letzten Verbindung entsprechende Säure beständig, so muß man als Endprodukt dieser Reaktionen das Nitril der *C*-Dimethyl-*C'*-phenyl-nitrilo-triessigsäure erhalten; bei der Hydrolyse des Nitrils durch Kochen mit Salzsäure wird freie Nitrilo-tricarbonsäure erhalten werden.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben zu positiven Resultaten geführt; es ist mir in der Tat gelungen, bei der Einwirkung von α -Oxy-propionitril auf den Nitrilester der *C*-Diphenylimino-diessigsäure und nach der darauffolgenden Hydrolyse des Reaktionsproduktes durch Kochen mit Salzsäure die *C, C'*-Dimethyl-*C'*-phenyl-nitrilo-triessigsäure,



zu erhalten.

Es wurden 8 g Chlorhydrat des Nitrilesters der *C, C'*-Diphenyliminodiessigsäure, 1.5 g Cyankalium und 1 g Acetaldehyd unter denselben Bedingungen, wie bei der Synthese der Propio-imino-essigsäure (*C*-Methyliminodiessigsäure), in Reaktion gebracht. Das Reaktionsgemisch wurde 15 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt, dann die Ätherschicht abgetrennt, mit Chlorcalcium entwässert und endlich mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Die abgeschiedenen salzsauren Salze habe ich, um die Reaktion womöglich weiter fortzuführen, mit denselben Mengen Cyankalium und Acetaldehyd und unter denselben Bedingungen noch einmal in Reaktion gebracht. Ein Versuch, die aus der Ätherschicht abgeschiedenen salzsauren Salze durch fraktioniertes Krystallisieren zu trennen, blieb resultatlos; deshalb wurde das

¹⁾ l. c.

erhaltene Gemisch durch Kochen mit Salzsäure hydrolysiert. Dabei schied sich ein krystallinischer Niederschlag, der sich bei weiterem Kochen nicht mehr löste, aus. Die überschüssige Salzsäure wurde auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser dreimal gewaschen und endlich aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

Die auf diesem Wege erhaltene *symm.* C, C'-Dimethyl-C''-phenyl-nitrilo-triessigsäure schied sich aus wäßriger Lösung in feinen Nadeln, welche sternförmige Aggregate bildeten, aus; sie ist in heißem Wasser sehr wenig löslich, in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich; im zugeschmolzenen Capillarrohr schmilzt sie unter Zersetzung bei 206—208°.

0.2440 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₄H₁₇NO₆. Ber. N 4.72. Gef. N 4.58.

Durch diesen Versuch ist also die Bildung einer Verbindung vom Ammoniumtypus bei der Umsetzung von Iminonitrilen mit α -Oxynitrilen festgestellt. Solche Vorstellungen kann man nun auf die ganze Streckersche Reaktion ausdehnen, da kein prinzipieller Unterschied zwischen Ammoniak, Amino- und Imino-nitril in Bezug auf die Reaktionsfähigkeit der Amino- und Iminogruppe vorliegt. Man wird dann bei der Einwirkung sowohl von Ammoniak, wie auch von Aminonitril auf ein Oxynitril in erster Phase die Bildung einer Verbindung vom Ammoniumtypus anzunehmen haben; demgemäß muß man den Reaktionsmechanismus der Streckerschen Reaktion durch folgendes Schema ausdrücken:

