

Aldehydhydrazin schmilzt bei 60° und ist leicht in kaltem, spielend in heißem Alkohol und Wasser, wenig in Äther und Benzol löslich. Unreine Präparate färben sich beim Aufbewahren leicht gelb. Schon die schwach angesäuerte, wäßrige Lösung liefert, mit Benzaldehyd geschüttelt, Benzalazin. Beim Erwärmen der Krystalle mit verdünnten Säuren ist Acetaldehyd-Geruch deutlich erkennbar; eine vollständige Spaltung in Aldehyd und Hydrazin findet aber auch bei wiederholtem Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure nicht statt, denn die jodometrische Bestimmung des so gebildeten Hydrazinchlorhydrats ergab stets etwas zu geringe Werte (etwa 32 %, statt ber. 34.04 % N_2H_4).

Aldehydhydrazin ist gegen Alkalien recht beständig. Auch beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung mit Amylnitrit und Natriumäthylat wird kein Natriumazid gebildet. In der Kälte entsteht vielmehr das noch näher zu untersuchende Natriumsalz einer offenbar wenig beständigen Verbindung, da schon beim Ansäuern mit Essigsäure Gasentwicklung eintritt.

Aldehydhydrazin liefert in der Kälte in wäßriger und alkoholischer Lösung mit Silbernitrat einen weißen, wenig beständigen Niederschlag der Silbernitrat-Doppelverbindung $C_6H_{13}N_6, 3AgNO_3$, die aber anscheinend auch wasserhaltig ist. Beim Erwärmen tritt sofort Reduktion ein.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

154. N. Schlesinger: Über Äthylen-bis-[imino-isobuttersäure].

[Aus dem Organischen Laboratorium der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 15. April 1911.)

Vor einigen Jahren zeigten N. Zelinsky und G. Stadnikow¹⁾, daß man durch Einwirkung von Cyankalium und Ammoniumchlorid auf Aceton das α -Amino-isobuttersäurenitril erhält, das dann zur Aminosäure selbst verseift werden kann. Indem ich das Ammoniumchlorid durch Äthylendiamin-hydrochlorid ersetzte, erhielt ich das Äthylen-bis-[α -imino-isobuttersäurenitril] und durch dessen Verseifung die entsprechende Säure: $(CH_3)_2(CO_2H)C.NH.CH_2.CH_2.NH.C(CH_3)_2(CO_2H)$.

¹⁾ B. 39, 1722 ff. [1906].

Experimentelles.

Es wurden 6.65 g Äthylendiamin-hydrochlorid und 6.8 g Cyankalium mit 10 ccm Wasser und 6.3 g Aceton versetzt. Das Gemisch erwärmte sich sofort, und es bildete sich eine ölige Schicht des Nitrils. Nach Zusatz von 100 ccm Äther wurde 3 Stunden lang auf der Maschine geschüttelt, dann über Nacht stehen gelassen, der Äther abgegossen, der Salzbrei mehrmals ausgeäthert, die vereinigten ätherischen Lösungen mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und durch Einleiten unter Eiskühlung von trockenem Chlorwasserstoff gefällt.

Das so in einer Ausbeute von 87 % der Theorie (auf Diamin berechnet) erhaltene salzsaure Äthylen-bis-[α -imino-isobuttersäurenitril] bildet ein schneeweißes, krystallinisches Pulver, sintert bei ca. 93° und schmilzt unscharf unter Zersetzung bei 93–96°; es ist in Wasser sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther.

0.1394 g Sbst.: 0.1470 g AgCl.

$C_{10}H_{18}N_4, 2ClH$. Ber. Cl 26.55. Gef. Cl 26.07.

Zur Verseifung wurde das salzsaure Nitril mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure übergossen und stehen gelassen, die resultierende klare Lösung mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und gekocht. Beim Abkühlen krystallisiert der größte Teil der gebildeten salzsauren Äthylen-bis-[α -imino-isobuttersäure] in glänzenden, krystallwasserhaltigen Nadeln aus.

Die mit Alkohol und Äther gewaschene lufttrockne Substanz wurde analysiert.

0.5458 g Sbst. verloren bei 100° 0.0587 g. — 0.1495 g Sbst.: 0.1253 g AgCl.

$C_{10}H_{20}N_2O_4, ClH + 2H_2O$. Ber. H_2O 10.56, Cl 20.76.

Gef. » 10.75, » 20.72.

Dieses Salz löst sich schwer in Wasser oder Alkohol, schmilzt selbst bei 245° nicht. Ausbeute über 60 % der Theorie (auf Nitril berechnet).

Der Diäthylester der Säure wurde wie üblich nach E. Fischers Methode aus dem bei 100° getrockneten Chlorhydrat bereitet.

Da die Esterifizierung (wohl wegen der geringen Löslichkeit des Chlorhydrats in Alkohol) nur sehr langsam erfolgt, muß nach erfolgter Sättigung mit Chlorwasserstoff noch längere Zeit — etwa 3 Stunden — am Rückflußkühler gekocht werden. Der Ester wird durch Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Nach dreimaliger Vakuum-Destillation war er rein.

0.2179 g Sbst.: 0.4655 g CO_2 , 0.1902 g H_2O .

$C_{14}H_{28}N_2O_4$. Ber. C 58.25, H 9.80.

Gef. » 58.26, » 9.78.

Der Äthylen-bis-[α -imino-isobuttersäure-diäthylester] besitzt folgende Konstanten:

Sdp.₁₅ = 171—172°; d_4^{20} = 0.9934; n_D^{20} = 1.4432.

$C_{14}H_{28}N_2O_4$. Mol.-Ref. Ber. 77.68. Gef. 77.66.

Er ist schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, besitzt einen basischen, charakteristischen Geruch, scheint sich beim Aufbewahren nicht zu verändern und liefert ein krystallinisches Hydrochlorid.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde der Ester mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht; die in theoretischer Menge entstandene Säure fiel hierbei als weißes, krystallinisches Pulver aus, das, mit Alkohol und Äther gewaschen, sofort rein war.

0.1111 g Sbst.: 11.8 ccm N (14°, 732 mm).

$C_{10}H_{20}N_2O_4$. Ber. N 12.06. Gef. N 12.03.

Die Säure ist höchst schwer löslich in kaltem Wasser (ca. 2 g im Liter bei 17°) und nur unbedeutend löslicher in siedendem; in anderen neutralen Lösungsmitteln ist sie unlöslich. Von Säuren und Alkalien wird sie gelöst, fällt aber bei der Neutralisation wieder aus.

Zur Bereitung des Kupfersalzes kochte ich die Säure mit viel Wasser und Kupfercarbonat. Das aus Wasser krystallisierte Salz enthielt Krystallwasser, war indessen nicht rein; durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurde ein blaues, in Wasser sehr leicht lösliches, in absolutem Alkohol unlösliches Salz der Formel $CuC_{10}H_{18}N_2O_4$ gewonnen.

0.1041 g Sbst.: 0.1556 g CO_2 , 0.0591 g H_2O . — 0.1665 g Sbst.: 14.3 ccm N (15.5°, 742 mm). — 0.1661 g Sbst.: 0.0456 g CuO .

$C_{10}H_{18}N_2O_4Cu$. Ber. C 40.84, H 6.19, N 9.55, Cu 21.64.

Gef. > 40.76, > 6.36, > 9.80, > 21.93.

Auch andere Ketone (und Aldehyde) liefern, mit Cyankalium und Äthylendiamin-hydrochlorid zusammengebracht, Äthylen-bis- α -imino-säurenitrile, mit deren Untersuchung ich zurzeit beschäftigt bin.

Es sei mir gestattet, znm Schluß meinem hochgeehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. N. Zelinsky, auf dessen Veranlassung diese Arbeit ausgeführt worden ist, für seine beständige gütige Teilnahme meinen innigsten Dank auszusprechen.