

## WALTER RUSKE und EDITH RUSKE

Die Umsetzung von Brommalonsäure-dinitril mit Aminen

## Ein Beitrag zum Polymerisationsmechanismus der Blausäure

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Eingegangen am 12. Mai 1958)

Bei der Umsetzung von Brommalonsäure-dinitril mit Ammoniak entsteht neben Ammoniumbromid ein braunschwarzes Polymeres, dessen IR-Spektrum dem der Azulminsäure ähnlich ist. Mit Diäthylamin, Diphenylamin und Piperidin wurden ebenfalls nur Polymere erhalten, während mit Morpholin Dimorpholino-fumarsäure-dinitril entstand. Auf Grund der Ergebnisse wird ein Bildungsmechanismus der tetrameren Blausäure abgeleitet, der das alleinige Auftreten der *cis*-Form erklärt.

Die alkaliinduzierte Polymerisation der Blausäure führt zu einem braunschwarzen Polymeren, das P. BOULAY<sup>1)</sup> Azulminsäure nannte. Neben diesem höhermolekularen Produkt entsteht in einer Ausbeute von 10–20 % die tetramere Blausäure, das Diaminomaleinsäure-dinitril<sup>2)</sup>, das sich durch erschöpfende Extraktion des Polymerisats mit Äther isolieren läßt. Die Bildung dieser Verbindung erfolgt nach verschiedenen Autoren<sup>3)</sup> wahrscheinlich über eine stufenweise Additionsreaktion über die dimere (Iminoacetonitril, I) und trimere Blausäure (Aminomalonsäure-dinitril, II). TH. VÖLKER<sup>4)</sup> hält eine Dimerisierung des Iminoacetonitrils, über das nach H.-H. HUSTEDT<sup>5)</sup> auch die polymere Blausäure gebildet wird, für näherliegend. Gegen diese Auffassung läßt sich jedoch anführen, daß bei einer reinen Dimerisierung auf Grund der Dipolabstoßung der Nitrilgruppen überwiegend das bisher unbekannte *trans*-Isomere der tetrameren Blausäure (Diaminofumarsäure-dinitril) entstehen sollte. Eine energetische Begünstigung des *cis*-Isomeren, beispielsweise durch Stabilisierung über eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen den beiden Aminogruppen, ist aber auf Grund der guten Löslichkeit dieser Verbindung in Alkohol und ihrer Unlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen oder Chloroform unwahrscheinlich. Wird hingegen die Bildung des Tetrameren ebenso wie die der polymeren Blausäure durch den Katalysator induziert, d. h. erfolgt ein frühzeitiger Abbruch der normalerweise zur Azulminsäure führenden Ionenkette, dann stellen 10–20 % Tetrameres im

<sup>1)</sup> J. Pharmac. Chim. [2] 16, 180 [1830]; Ann. Chim. Physique [2] 43, 282 [1830].

<sup>2)</sup> O. LANGE, Ber. dtsh. chem. Ges. 6, 99 [1873]; R. WIPPERMANN, ebenda 7, 767 [1874]; H. LESCOEUR und A. RIGAUT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 89, 310 [1879]; Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 2162 [1879]; Bull. Soc. chim. France [2] 34, 473 [1880]; Monit. scientif. [3] 10, 338 [1880]; C. BEDEL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 176, 168 [1923]; Bull. Soc. chim. France [4] 35, 339 [1924]; R. L. WEBB, S. FRANK und W. C. SCHNEIDER, J. Amer. chem. Soc. 77, 3491 [1955].

<sup>3)</sup> L. E. HINKEL, G. O. RICHARDS und O. THOMAS, J. chem. Soc. [London] 1937, 1432; vgl. W. RUSKE, Chem. Techn. [Berlin] 6, 489 [1954].

<sup>4)</sup> Hauptversammlung der GDCh, Berlin, 8. 10. 1957, Programmheft S. 89; Angew. Chem. 69, 728 [1957].

<sup>5)</sup> Dissertat. Univ. Marburg 1956, zitiert l. c.<sup>4)</sup>

sicher sehr viel höhermolekularen Polymerisat nach der statistischen Molekulargewichts-Verteilungsfunktion, die im allgemeinen einer Gaußschen Glockenkurve folgt, einen unwahrscheinlich hohen Wert dar.

Es war daher anzunehmen, daß die tetramere Blausäure auf einem besonderen Wege neben der Azulminsäure gebildet wird. Zur Untersuchung dieser Fragestellung erschien uns die Synthese der hypothetischen dimeren und trimeren Blausäure brauchbar. Während sich jedoch das Iminoacetonitril aller Wahrscheinlichkeit nach nicht monomer darstellen läßt (Iminoacetonitril läßt sich als Imid des bisher ebenfalls unbekanntes Cyanformaldehyds auffassen, dessen Darstellung unter anderem von W. STEINKOPF und L. BOHRMANN<sup>6)</sup> vergeblich angestrebt wurde), bestand eventuell die Möglichkeit, das offenkettige Trimere der Blausäure, das Aminomalonsäuredinitril, zu synthetisieren und sein Verhalten, insbesondere im Hinblick auf den Polymerisationsmechanismus der Blausäure, zu untersuchen. Die cyclische Form der trimeren Blausäure, das 1.3.5-Triazin, ist bei der alkaliinduzierten Polymerisation des Cyanwasserstoffs niemals beobachtet worden.

Als Synthesemöglichkeit untersuchten wir die Umsetzung des Brommalonsäure-dinitrils mit zwei Moll. Ammoniak in Methanol bei verschiedenen Temperaturen. Bei 20° fiel Ammoniumbromid aus, die Lösung verfärbte sich jedoch sofort über Orange nach Braun und schied ein braunschwarzes Polymeres ab, das im Aussehen dem von R. P. LINSTEAD, E. G. NOBLE und J. M. WRIGHT<sup>7)</sup> beschriebenen, durch vorsichtige cyanid-induzierte Polymerisation der Blausäure dargestellten Polymeren ähnlich ist. Bei -70 bis -80° entstand neben Ammoniumbromid eine gelbe, bei dieser Temperatur stabile Lösung, deren Auftauen auf Zimmertemperatur aber ebenfalls zu einer Verfärbung über Orange nach Rotbraun und zur Abscheidung des dunkelbraunen Polymerisats führte.

Dieses Ergebnis erinnert an eine alte Beobachtung von O. VON DER PFORDTEN<sup>8)</sup>, nach der Blausäurelösungen eine über Gelb nach Bordeauxrot verlaufende Farbänderung unter Bildung polymerer Blausäure erfahren, wobei der Grad der Verfärbung von der Temperatur und der Konzentration der Lösungen abhängt.

Während sich Chlor- und Brommalonsäure in methanolischer Lösung bei 45° mit Ammoniak glatt in Aminomalonsäure überführen lassen<sup>9)</sup>, legt das Ergebnis der analogen Umsetzung von Brommalonsäure-dinitril nahe, daß Aminomalonsäure-dinitril bei tiefen Temperaturen in Lösung anscheinend stabil ist, bei höheren Temperaturen aber polymerisiert wird.

Da wir für Salze des Aminomalonsäure-dinitrils eine erhöhte Stabilität erwarteten, versuchten wir, durch Einleiten von Chlorwasserstoff bzw. Zugabe einer ätherischen Oxalsäurelösung zur vom Ammoniumbromid befreiten Lösung das Hydrochlorid bzw. das Oxalat zu erhalten. Im ersten Falle zersetzte sich die Lösung jedoch unter Braunfärbung und Bildung von Ammoniumchlorid, im zweiten Falle wurde lediglich Ammoniumoxalat isoliert.

Aminomalonsäure-dinitril scheint damit wie die tetramere Blausäure<sup>10)</sup> nur innerhalb eines relativ geringen  $p_H$ -Bereichs bei tiefen Temperaturen beständig zu sein; sie wird ebenso wie das Tetramere durch starke Säuren zersetzt und ist nicht basisch. Dieses Verhalten

<sup>6)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 1633 [1907].      <sup>7)</sup> J. chem. Soc. [London] 1937, 920.

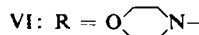
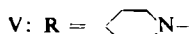
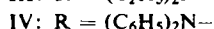
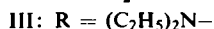
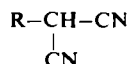
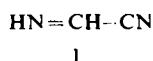
<sup>8)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 18, 1875 [1885].

<sup>9)</sup> O. LUTZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2549 [1902].

<sup>10)</sup> H. BREDERECK, G. SCHMÖTZER und E. OEHLER, Liebigs Ann. Chem. 600, 81 [1956].

findet sich auch bereits beim Aminocyanacetamid, das verharzt, wenn man es in das Hydrochlorid überzuführen versucht, während Aminomalonsäure-diamid ein Hydrochlorid bildet. Der Ersatz der Carbonamid- durch Nitrilgruppen führt damit zu einer starken Herabsetzung der Basizität des Aminostickstoffs.

Die Umsetzung von Brommalonsäure-dinitril in Äther mit jeweils zwei Moll. Diäthylamin, Diphenylamin oder Piperidin bei  $-70^\circ$  gestattete nur die Isolierung der entsprechenden Hydrobromide der eingesetzten Amine aus den weitgehend zersetzten Reaktionslösungen. Die analoge Umsetzung mit zwei Moll. Morpholin hin-



gegen gab neben dem Hydrobromid diesesamins eine Verbindung C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O, deren Summenformel gegenüber dem erwarteten Morpholinomalonsäure-dinitril (VI) mit C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O eine Differenz von CHN, d. h. den Mindergehalt eines Mol. Blausäure aufwies. Die Mol.-Gewichtsbestimmung zeigte, daß die Formel zu C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> zu verdoppeln war. Diese Verbindung war also als ein 1.2-Dimorpholino-1.2-dicyanäthylen zu betrachten, wobei wir auf Grund eines Analogieschlusses zu den Arbeiten von Linstead und Mitarbb.<sup>11)</sup> über die Bildung von Diarylfumarsäure-dinitrilen aus  $\alpha$ -Halogen-arylacetonitrilen annahmen, daß auch bei unserer Verbindung die Nitrilgruppen bzw. die Morpholinreste in *trans*-Stellung zueinander stehen, wir also in der isolierten Verbindung das Dimorpholino-fumarsäure-dinitril (VIII) vor uns hatten.

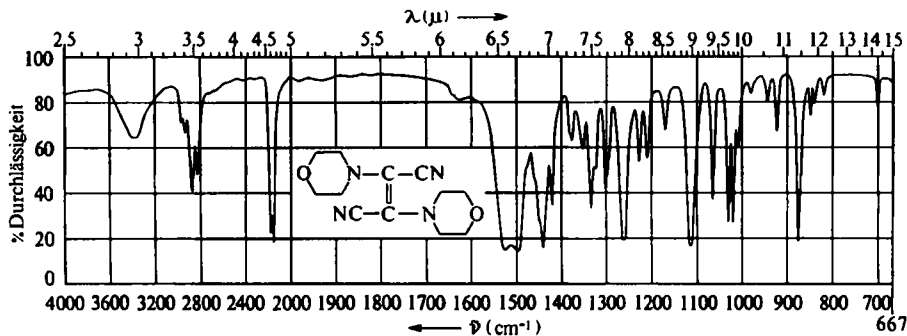
Das UV-Spektrum dieser Verbindung zeigt zwei Maxima bei 286 und 252 m $\mu$ , der Bandenaufbau ähnelt mit einem längerwelligen Maximum höherer und einem kürzerwelligen Maximum niedrigerer Extinktion dem des *trans*-Stilbens<sup>12)</sup> und *trans*- $\alpha$ -Cyan-stilbens<sup>13)</sup>. Das IR-Spektrum (s. Abbild. 1) zeigt im Erwartungsbereich der Valenzschwingung der CC-Doppelbindung um 1660 cm<sup>-1</sup> keine Bande, so daß auch daraus die *trans*-Stellung der Reste folgt, da bei symmetrisch substituierten Äthylenderivaten des Typs RR'C=CRR' bei *trans*-Stellung der Reste R bzw. R' diese Schwingung aus Symmetriegründen verboten ist. Die Valenzschwingung der Nitrilgruppe ist gegenüber der Lage der entsprechenden Bande in dem zum Vergleich aufgenommenen Spektrum des Morpholino-acetonitrils (s. Abbild. 2) bei 2220 cm<sup>-1</sup> auf Grund der Konjugation mit der Äthylendoppelbindung nach kleineren Frequenzen verschoben und weist eine deutlich höhere Intensität auf. Sie ist ferner in ein Bandendublett (2188 und 2164 cm<sup>-1</sup>) aufgespalten. Das könnte nach den Auswahlregeln für das Vorliegen der *cis*-Form sprechen. Jedoch zeigt im Gegensatz dazu das Spektrum der strukturell ähnlich gebauten, jedoch in *cis*-Form vorliegenden tetrameren Blausäure nur eine Nitrilschwingung bei 2222 cm<sup>-1</sup>, was von BREDERECK

11) D. G. COE, M. M. GALE, R. P. Linstead und C. J. TIMMONS, J. chem. Soc. [London] 1957, 123.

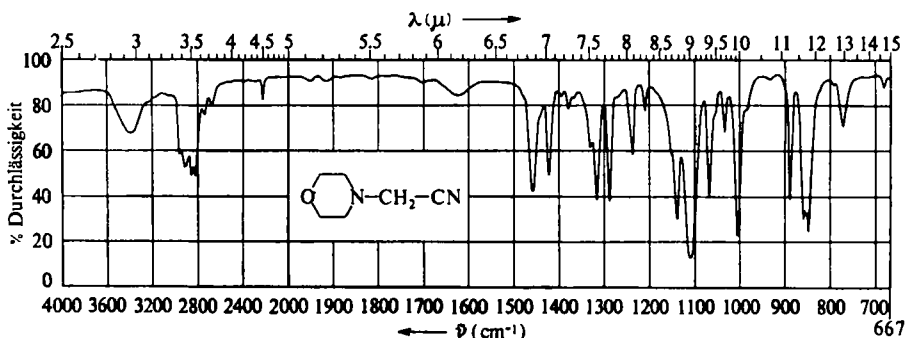
12) A. SMAKULA und A. WASSERMANN, Z. physik. Chem., Abt. A 155, 353 [1931]; R. N. BEALE und E. M. F. ROE, J. chem. Soc. [London] 1953, 2755.

13) J. F. CODINGTON und E. MOSETTIG, J. org. Chemistry 17, 1027 [1952].

und Mitarbb.<sup>14)</sup> mit der symmetrischen Mesomerie dieses Moleküls erklärt wurde, da im Monohydrochlorid, in dem die Elektronenverschiebung nur noch nach einer Richtung erfolgen kann, eine Bandenaufspaltung ( $2265$  und  $2207\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet wird. Wie die Untersuchungen von D. G. I. FELTON und S. F. D. ORR<sup>15)</sup> an



Abbild. 1. IR-Spektrum des Dimorpholino-fumarsäure-dinitrils (VIII), in KBr



Abbild. 2. IR-Spektrum des Morpholino-acetonitrils, in KBr

substituierten Fumarsäure- und Maleinsäure-dinitrilen zeigten, ist es ferner durchaus möglich, daß beispielsweise bei der *cis*- und der *trans*-Form nur je eine Nitrilbande auftreten (Dimethylderivat) oder daß die *trans*-Form zwei Banden, die *cis*-Form jedoch nur eine Bande aufweist (Monophenylderivat). Die Bandenaufspaltung allein kann also bei VIII nicht als Kriterium für die *cis*-Form gelten, vielmehr ist das Fehlen der CC-Doppelbindungsschwingung als ausschlaggebend für die *trans*-Form zu bewerten.

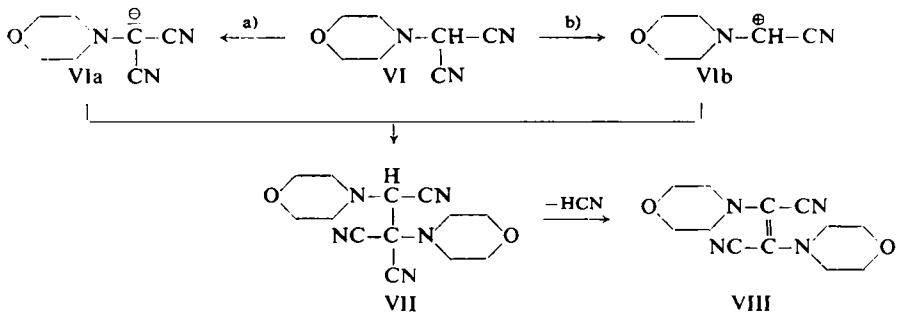
Die in beiden Spektren vorliegenden unscharfen Banden bei  $3390$  und  $1626\text{ cm}^{-1}$  sind auf einen geringen Wassergehalt der Präparate zurückzuführen (OH-Valenz- und HOH-Deformationsschwingung). Der größte Teil der im Wellenlängenbereich  $1540$  bis  $830\text{ cm}^{-1}$  auftretenden Banden findet sich mit geringen Abweichungen ihrer Lage auch im Spektrum des Morpholins<sup>16)</sup>.

<sup>14)</sup> H. BREDERECK, G. SCHMÖTZER und H.-J. BECHER, Liebigs Ann. Chem. **600**, 87 [1956].

<sup>15)</sup> J. chem. Soc. [London] **1955**, 2170.

<sup>16)</sup> R. A. FRIEDEL und D. S. MCKINNEY, J. Amer. chem. Soc. **69**, 604 [1947].

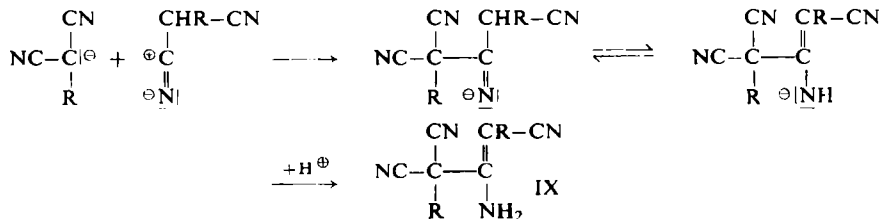
Die Bildung von VIII läßt sich nach dem von LINSTeAD vorgeschlagenen Mechanismus erklären:



Im primär gebildeten Morpholino-malonsäure-dinitril (VI) üben die beiden Nitrilgruppen einen starken Elektronenzug auf das mittelständige Kohlenstoffatom aus, so daß nach a) sehr leicht ein Proton unter Bildung des Anions VIa abgespalten wird. Daneben kann nach b) auch die Abspaltung eines Cyanidions zum Kation VIb erfolgen. Die Vereinigung von VIa und VIb führt zum Bernsteinsäurederivat VII, für das auf Grund sterischer Behinderung der Morpholinringe und elektrostatischer Abstoßung der Nitrilgruppen eine *threo*-Konstellation wahrscheinlich ist, die nach Abspaltung von HCN zu VIII führt.

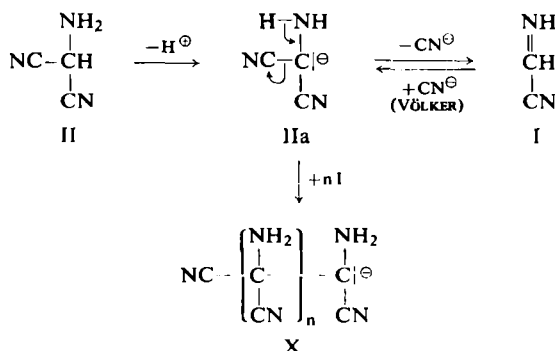
Es wäre auch daran zu denken, daß die Bildung von VIII über das Carben  $\text{NC}-\text{C}=\text{N}$  verläuft, für dessen Dimerisierung zu VIII aber die gleichen Gesichtspunkte gelten würden.

Möglicherweise erfolgt bei den übrigen substituierten Aminomalonsäure-dinitrilen (III bis V), deren primäre Entstehung auf Grund der Bildung der Aminhydrobromide anzunehmen ist, nur eine Abspaltung des Protons gemäß a), während die Abspaltung eines Cyanidions nach b) auf Grund elektronischer, durch den Substituenten R bedingter Faktoren nicht eintritt, so daß die Bildung VIII entsprechender substituiertes Fumarsäure-dinitrile nicht möglich ist. Die gebildeten Anionen des Typs IIIa bis Va können dann, beispielsweise nach dem Muster der Thorpe-Reaktion, zu den allein gebildeten braunen bis braunschwarzen amorphen Polymeren weiterreagieren. Als erster Schritt wäre dabei an die Bildung von Anionen eines Dimeren des Typs IX (R wie in III bis V) zu denken. Eine derartige Verbindung wurde beispielsweise im Falle des unsubstituierten Malonsäure-dinitrils mit dem 1.3.3-Tricyan-2-amino-propen-(1) (IX, R=H) von P. STEINAU<sup>17)</sup> erhalten.

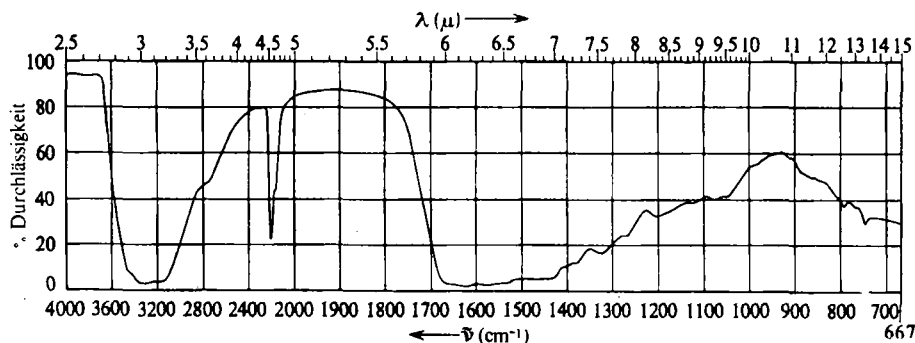


<sup>17)</sup> Dissertat. Techn. Hochschule München 1954, zit. bei M. STRELL und K. ROST, Chem. Ber. 90, 1905 [1957].

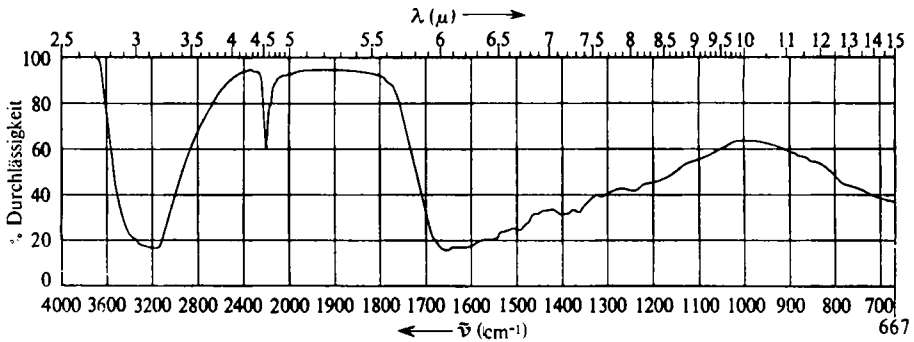
Diese Ergebnisse zeigen, daß die Polymerisation des Aminomalonsäure-dinitrils sicher nicht über eine Polyadditionsreaktion der Amino- an die Nitrilgruppen unter Bildung von amidartigen Verknüpfungen erfolgt, da in diesem Falle am Stickstoff disubstituierte Derivate von II stabil sein, d. h. keine Neigung zur Polymerisation besitzen sollten. Auch aus II scheint sich das Anion IIa zu bilden, das weiterpolymerisiert. Dieses Anion ist aber identisch mit dem von VÖLKER<sup>4)</sup> in seiner Startreaktion der Blausäurepolymerisation formulierten, durch Katalysator (Cyanidion)-Anlagerung an die dimere Blausäure (I) entstandenen Ion, das mit weiterem Dimeren in der Wachstumsreaktion zu X reagiert. Dimere Blausäure kann jedoch auch durch weiteren Zerfall des Anions IIa gebildet werden, so daß bei der Polymerisation des



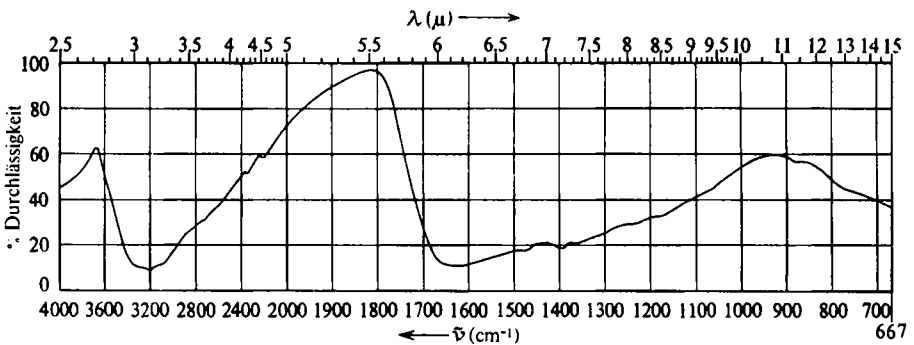
Aminomalonsäure-dinitrils die Bildung eines ähnlichen Polymeren zu erwarten war wie bei der Polymerisation der monomeren Blausäure. Diese Annahme wird durch den Vergleich der IR-Spektren der beiden Polymeren (s. Abbild. 3 u. 4) wahrscheinlich



Abbild. 3. IR-Spektrum des Polymerisats aus Brommalonsäure-dinitril und  $\text{NH}_3$ ; in KBr gemacht. Die bei diesem Vergleich höhere Intensität der Nitrilschwungung im Polymeren aus II läßt sich damit deuten, daß eine größere Anzahl der Nitrilgruppen noch nicht nach dem VÖLKERSCHEN Mechanismus<sup>4)</sup> cyclisiert sind (vgl. XI). Technische polymere Blausäure nämlich, für die sowohl eine weitgehende Cyclisierung der Nitrilgruppen als auch ein höheres Molekulargewicht anzunehmen ist, weist nur noch eine sehr schwache Nitrilschwungung auf (Abbild. 5).

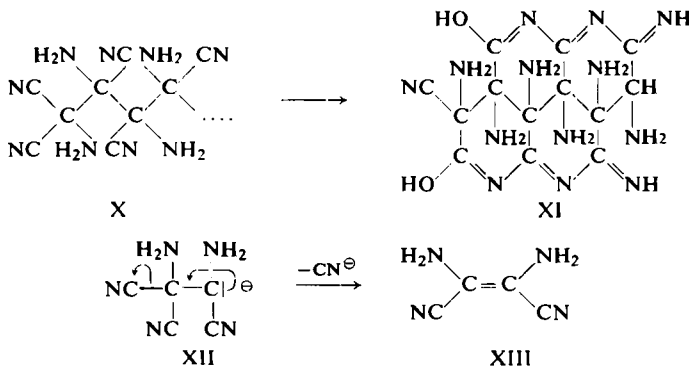


Abbild. 4. IR-Spektrum von vorsichtig mit KCN polymerisierter Blausäure; in KBr



Abbild. 5. IR-Spektrum technischer polymerer Blausäure (RÖHM &amp; HAAs); in KBr

Nach diesen Ergebnissen läßt sich nun auch die Bildung der tetrameren Blausäure, der *cis*-Form des 1.2-Dicyan-1.2-diamino-äthylens, erklären: Die gegenseitige elektrostatische Abstoßung der Nitrilgruppen führt überwiegend zu einer solchen Anlagerung der Moleküle der dimeren Blausäure an das Ion IIa, daß sich stets die Nitrilgruppe des angelagerten I-Moleküls *trans*-ständig zur Nitrilgruppe der letzten Ketteneinheit einstellt. Bei dieser sterisch und energetisch günstigsten Anordnung (X) ist die gegenseitige Annäherung der jeweils 1.3-ständigen Nitrilgruppen so groß, daß eine Cyclisierung zu Polyazomethingruppierungen (entspr. XI) einsetzt<sup>4)</sup>:



Daneben ist jedoch in geringerem Maße auch eine Anlagerung von I an IIa zu erwarten, die zur *cis*-Anordnung der Nitrilgruppen (XII) führt. Wenn in diesem Falle das Kalottenmodell auch keine sterische Hinderung erkennen läßt, so ist doch anzunehmen, daß eine derartige Anordnung vom energetischen Gesichtspunkt aus ungünstiger als die erstgenannte ist. Es wird danach zur Abspaltung eines Cyanidions und Neuverteilung des Elektronensystems unter Bildung des Moleküls der tetrameren Blausäure (XIII) kommen.

Mit dieser Anschauung läßt sich sowohl erklären, warum bisher nur das *cis*-Isomere der tetrameren Blausäure bekannt ist, als auch die experimentelle Erfahrung, daß die Ausbeute an tetramerer Blausäure bei der alkalischen Polymerisation des Cyanwasserstoffs sich nicht wesentlich über 25 % steigern läßt, da das Verhältnis einer *cis*-Anlagerung auf drei *trans*-Additionen nur schwer zugunsten der energetisch ungünstigeren *cis*-Anlagerung verändert werden könnte.

Nach diesem Schema war zu erwarten, daß auch während des Zerfalls des Aminomalonsäure-dinitrils neben Azulminsäure die tetramere Blausäure auftreten würde. Die papierchromatographische Prüfung des Filtrats aus der Umsetzung des Brommalonsäure-dinitrils mit Ammoniak bei Zimmertemperatur sowie bei  $-75^{\circ}$  hat jedoch bisher dafür keine eindeutigen Anhaltspunkte ergeben.

Wir danken Herrn Dr. E. TROMMSDORFF (RÖHM & HAAS GmbH., Darmstadt) herzlich für die Überlassung technischer polymerer Blausäure und von Glykolsäurenitril, der SCHERING AG. (West-Berlin) für die Anfertigung der IR-Spektren.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Brommalonsäure-dinitril* wurde mit geringen Abweichungen in der Arbeitsmethodik von B. C. HESSE<sup>18)</sup>, L. RAMBERG und S. WIDEQVIST<sup>19)</sup> sowie E. COX und A. FONTAINE<sup>20)</sup> durch Bromierung des Malonsäure-dinitrils in wäbr. Lösung dargestellt. Wir folgten der Methode von HESSE, die zwar ein unreineres Rohprodukt liefert, nach der Reinigung aber zu einem stabileren Präparat führt als nach der Arbeitsweise der anderen Autoren. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform unter Kohlezusatz schmolzen die rein weißen Kristalle bei  $63-65^{\circ}$ .

#### *Umsetzung von Brommalonsäure-dinitril mit Aminen*

*Mit Ammoniak:* Die Umsetzung des Brommalonsäure-dinitrils in Methanol mit 2 Moll. Ammoniak im gleichen Lösungsmittel bei  $-70$  bis  $-80^{\circ}$  führte unter Abscheidung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  zu einer gelben Lösung, die sich beim Auftauen auf Zimmertemperatur über Orange nach Rotbraun verfärbte und ein braunschwarzes Polymeres abschied. Arbeitete man bei Zimmertemperatur, so färbte sich die Reaktionsmischung sofort dunkelbraun. IR-Spektrum des mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschenen Polymeren vgl. Abbild. 3. Wurde bei  $-70^{\circ}$  zur Entfernung eventuellen überschüss. Ammoniaks in die Reaktionslösung  $\text{CO}_2$  eingeleitet, die anorganischen Salze abgesaugt und anschließend in das Filtrat Chlorwasserstoff eingeleitet, so zersetzte sich die Lösung ebenfalls unter Braunfärbung und schied Ammoniumchlorid ab. Mit äther. Oxalsäurelösung wurde Ammoniumoxalat gebildet.

*Mit Diäthylamin:* Wir ließen bei  $-70^{\circ}$  eine äther. Lösung von 2 Moll. Amin in die Lösung von 1 Mol. Brommalonsäure-dinitril eintropfen. Aus der dunkelbraunen Lösung schieden

<sup>18)</sup> Amer. chem. J. **18**, 723 [1896].

<sup>19)</sup> Ark. Kem., Mineralog. Geol. **12** A, Nr. 22 [1937]; C. A. **32**, 2511 [1938].

<sup>20)</sup> Bull. Soc. chim. France **1954**, 948.



sich Kristalle ab, die nach 4tägigem Aufbewahren der Lösung bei dieser Temperatur abgesaugt wurden. Nach der Reinigung durch Umfällen aus Äthanol/Äther unter Kohlezusatz schmolz das *Diäthylamin-hydrobromid* bei 215°.

$C_4H_{11}N \cdot HBr$  (154.1) Ber. C 31.18 H 7.85 Gef. C 31.24 H 7.60

Einengen des äther. Filtrats lieferte nur harzige, dunkelbraune Schmierer.

Mit *Diphenylamin*: Die analoge Umsetzung lieferte nur das Hydrobromid vom Schmp. 228° (aus Äthanol/Äther).

$C_{12}H_{11}N \cdot HBr$  (250.1) Ber. C 57.62 H 4.84 Gef. C 57.45 H 4.97

Mit *Piperidin*: Die analoge Umsetzung lieferte nur das Hydrobromid vom Schmp. 238° (aus Äthanol/Äther).

$C_5H_{11}N \cdot HBr$  (166.1) Ber. C 36.16 H 7.28 Gef. C 36.44 H 7.35

Mit *Morpholin*: In die Lösung von 2.9 g Brommalonsäure-dinitril in 25 ccm absol. Äther ließen wir bei  $-70$  bis  $-80^\circ$  3.48 g Morpholin, in 20 ccm Äther gelöst, eintropfen und ließen die Lösung 12 Stdn. bei dieser Temperatur stehen. Dabei schied sich am Kolbenboden eine gelbliche Substanz ab, die möglichst schnell abgesaugt und aufgearbeitet werden mußte, da sie bei Zimmertemperatur an der Luft verharzte. Das abgesaugte Kristallisat wurde mit absol. Äthanol gewaschen, wobei es zum größten Teil in Lösung ging. Fälln des äthanol. Filtrats mit Äther schied *Morpholin-hydrobromid* ab, das nach dem Umfällen aus Äthanol/Äther bei 236° schmolz.

$C_4H_9NO \cdot HBr$  (168.0) Ber. C 28.59 H 6.00 Gef. C 28.57 H 6.21

Der in Äthanol unlösliche Teil des Rückstands schmolz nach dem Umkristallisieren aus Acetonitril bei  $277.5-278.0^\circ$ . Ausb. 250 mg (10.1 % d. Th.) *Dimorpholino-fumarsäure-dinitril* (VIII). IR-Spektrum s. Abbild. 1.

$C_{12}H_{16}N_4O_2$  (248.3) Ber. C 58.05 H 6.50 N 22.56 Gef. C 58.07 H 6.52 N 22.79

Mol.-Gew. 244.7, 250.1 (nach RAST im Lactam der *cis-p*-Amino-cyclohexancarbonsäure)

*Morpholino-acetonitril* wurde aus *Glykolsäurenitril* und *Morpholin* dargestellt<sup>21)</sup>, Ausb. 91.3 %, Schmp. nach Vakuumsublimation und Umkristallisieren aus Äthanol  $60.5-61.0^\circ$ . IR-Spektrum vgl. Abbild. 2. Der Versuch, diese Verbindung analog der Vorschrift von A. H. COOK und R. P. LINSTEAD<sup>22)</sup> mit methanol. Natriummethylatlösung und Jod in das vorstehende Fumarsäure-dinitril-Derivat VIII überzuführen, war ergebnislos und lieferte das Ausgangsmaterial zurück.

*Azulminsäure* wurde nach der Vorschrift von LINSTEAD<sup>7)</sup> durch Polymerisation wasserfreier Blausäure mit KCN dargestellt. IR-Spektrum vgl. Abbild. 4.

*Tetramere Blausäure* (*Diaminomaleinsäure-dinitril*) wurde durch mehrtägige erschöpfende Extraktion von Azulminsäure mit Äther isoliert und durch mehrmaliges Umkristallisieren des Rückstandes aus Wasser unter Kohlezusatz gereinigt. Im absteigenden Papierchromatogramm (Papiersorte Schleicher & Schüll 2043 b) bei Verwendung des Lösungsmittelsystems *n*-Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5, obere Phase) zeigt die Verbindung den  $R_F$ -Wert 0.81 bis 0.82 und ist bei Betrachtung des Chromatogramms im UV-Licht als dunkler Fleck auf dem schwach fluoreszierenden Papier erkennbar. Nach dem Besprühen mit einer 1-proz. Lösung von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd in 1.2 *n* HCl nimmt der Fleck eine gelbe, langsam orange-gelb werdende Färbung an und ist so auch im Tageslicht erkennbar.

<sup>21)</sup> R. A. HENRY und W. M. DEHN, J. Amer. chem. Soc. 72, 2804 [1950].

<sup>22)</sup> J. chem. Soc. [London] 1937, 929.