

Ueber die verschiedenen Nitrile aus Blausäure und Aethylaldehydammoniak;
nach Versuchen von Dr. S. C. Passavant, mitgetheilt von E. Erlenmeyer.

Nach den früher *) mitgetheilten Erfahrungen über die Wirkungsweise von Blausäure auf Oenantholammoniak erschien eine Wiederholung der Untersuchungen von A. und H. Strecker über die Bildung des Hydrocyanaldins $C_3H_{12}N_2$ beziehungsweise der Strecker'schen Base $C_9H_{15}N_5$ als höchst wünschenswerth. Ich habe deshalb Herrn Dr. Passavant veranlaßt, den Verlauf und die Producte der Einwirkung von Blausäure auf Aethylaldehydammoniak bei An- und Abwesenheit von Mineralsäuren einem eingehenden Studium zu unterwerfen **).

Zunächst wurden einige Portionen einer Mischung von Blausäure und Aldehydammoniak, wie es Adolf Strecker ***) für die Darstellung des Hydrocyanaldins vorschreibt, mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und dann in verschlossenen Gefäßen theils (nach Strecker) im Sonnenlicht, theils im Dunkeln sich selbst überlassen.

Bei Anwendung von 70 procentiger Blausäure war die Mischung, ganz besonders am Licht, schon nach einem Tag stark gebräunt und nach 3 bis 4 Tagen zeigte sie sich durch amorphe Ausscheidungen ganz trüb und dunkelbraun und weder durch starkes Abkühlen noch durch Ausschütteln mit

*) Diese Annalen 137, 111.

**) Ein Theil der hierbei gewonnenen Resultate wurde bereits vor dritthalb Jahren in der Inauguraldissertation des Herrn Passavant, München 1877, mitgetheilt.

***) Diese Annalen 91, 349.

Aether konnten Nitrile daraus gewonnen werden. Die Blausäure scheint hier so rasch zersetzt worden zu sein, daß sie auf das Aldehydammoniak gar nicht einwirkte.

Von zwei Portionen mit 10 procentiger Blausäure war die dem Licht ausgesetzte schon nach 24 Stunden roth gefärbt, aber ganz klar geblieben, während die, welche im Dunkeln gestanden, dem Aeufseren nach keine Veränderung erlitten hatte. Nach einigen Tagen wurde aus beiden Flüssigkeiten durch Ausschütteln mit Aether ein Oel erhalten, das unter 0° krystallinisch erstarrte. Mischungen mit 20 procentiger Blausäure verhielten sich anfangs ähnlich denen mit 10 procentiger, aber nach einiger Zeit bildete sich in denselben eine Oelschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit und beim Abkühlen unter 0° erstarrte nicht nur die Oelschicht, sondern es bildeten sich auch in der wässerigen Flüssigkeit Krystalle.

Nach diesen und noch vielen anderen Versuchen, die zum Theil im Nachfolgenden specieller angegeben sind, schien die Vermeidung des directen Sonnenlichts und die Anwendung einer 30- bis 35 procentigen Blausäure am Zweckmäfsigsten zur Gewinnung von Cyanverbindungen. Aber auch für diese Bedingungen läßt sich kein bestimmtes Resultat voraussagen, da ganz gleich angesetzte Portionen sich auch unter sonst gleichen Bedingungen ganz verschieden verhalten können, indem einige hell bleiben, andere dunkel werden, einige mehr, andere weniger Product liefern. Man kann höchstens als Regel angeben, daß die Ausbeute an Nitrilen um so geringer ausfällt, je dunkler die Flüssigkeiten werden.

Es wurde nun eine gröfsere Menge Aldehydammoniak in so viel 30 procentiger Blausäure aufgelöst, daß für 1 Mol.-Gew. des ersteren 1 Mol.-Gew. CNH vorhanden war und dann vorsichtig Salzsäure resp. Schwefelsäure *) bis zur sauren Reaction hinzugefügt.

*) Nach später gemachten Erfahrungen empfiehlt es sich, statt der

Während dieser letzteren Operation war nicht nur beträchtliche Erwärmung eingetreten, sondern es schieden sich auch gleichzeitig Öeltropfen aus, die sich sehr bald zu einer ansehnlichen Oelschicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelten. Dieses Oel, welches zunächst nur aus Amidopropionitril bestand, löste sich, wie ein Versuch zeigte, bei Zusatz eines Ueberschusses der Mineralsäure vollständig auf.

Die Mischung mit dem ausgeschiedenen Oel wurde nun gehörig umgeschüttelt und in eine gröfsere Anzahl gut schließender Flaschen aus weifsem Glas von 180 bis 200 ccm Inhalt vertheilt, um die in den verschiedenen Stadien der Reaction eintretenden Erscheinungen verfolgen zu können. Schon nach mehreren Tagen durchzieht sich die unter der Oelschicht befindliche wässerige Flüssigkeit mit langen Krystallnadeln, welche nur aus Imidopropionitril bestehen. Wird nun die Flüssigkeit mit der Oelschicht und den Krystallen etwa 4 bis 5 Wochen unter öfterem Umschütteln an einem Fenster nach der Nordseite stehen gelassen, so finden sich neben den Nadeln von Imidopropionitril auf dem Boden des Gefäßes auch kleine *kurze* Krystalle von Hydrocyanaldin. Nach noch längerem Stehen unter häufigem Umschütteln erscheint noch ein vierter Körper in kleinen Krystallen, welcher zwar dieselbe Zusammensetzung, wie das Hydrocyanaldin, aber ganz andere Eigenschaften besitzt. Er ist weiter unten als Parahydrocyanaldin beschrieben.

Die drei genannten krystallisirten Körper lassen sich nach dem Absaugen der wässerigen Flüssigkeit und des noch

Salzsäure Schwefelsäure (Verdünnung 1 : 5) anzuwenden. Die Blausäure erleidet dann wenigstens nicht die Zersetzung, welche sich durch Dunkelwerden und Abscheidung brauner Flocken zu erkennen giebt; die Mischung färbt sich auch nach langem Stehen höchstens hellgelb.

übrigen Oeils vermöge ihres verschiedenen Verhaltens zu Lösungsmitteln ziemlich leicht von einander trennen.

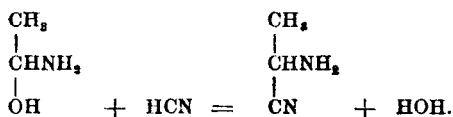
Man sieht hieraus, dafs das Hydrocyanaldin nicht der einzige Körper ist, welcher unter den von Adolf Strecker für die Hydrocyanaldindarstellung vorgeschriebenen Bedingungen gebildet wird. Es ist kaum mehr zweifelhaft, dafs unter diesen Bedingungen immer zuerst Amidopropionitril entsteht, dafs dieses dann zum Theil in Imidopropionitril übergeht, welches sich erst allmählig mit noch vorhandenem Amidopropionitril unter Austritt von Ammoniak zu Hydrocyanaldin vereinigt. Wird dann die Temperatur zeitweise höher, als die gewöhnliche, so wird das Hydrocyanaldin zu der Paraverbindung polymerisirt. Von diesen verschiedenen Körpern tritt das Imidopropionitril immer in der relativ gröfsten Menge auf, da es sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht bildet und innerhalb gewisser Temperaturgrenzen beständig ist. Es läfst sich auch nach Strecker's Beschreibung der Krystalle, welche er in der Mischung des Aldehydammoniaks mit Blausäure und Salzsäure beobachtete, kaum daran zweifeln, dafs dieselben Nadeln von Imidopropionitril enthielten. Sie sind ihm aber unter den Händen verschwunden, weil sie beim Umkrystallisiren von der nicht weiter beachteten Mutterlauge der Hydrocyanaldinkrystalle in Lösung erhalten wurden. Ausserdem mufs man annehmen, dafs Strecker die Salzsäure nicht nur bis zur sauren Reaction der Mischung, sondern gleich in gröfserer Menge zugesetzt hat, sonst hätte er die Bildung des ölförmigen Amidepropionitrils nicht wohl übersehen können.

Unter dieser letzteren Annahme läfst es sich auch am leichtesten verstehen, dafs sich das Hydrocyanaldin in den ausgeschiedenen Krystallen in so großer Menge vorfand, dafs es Strecker als das einzig entstandene Product ansehen konnte. Bei einem besonderen Versuch, bei welchem das

Oel abgehoben und mit viel (dem gleichen Volum 20 procentiger) Salzsäure versetzt wurde, zeigte sich wenigstens, dafs lange Zeit nur Krystalle von Hydrocyanalidin ausgeschieden wurden.

α-Amidopropionitril.

Das erste Product, welches sich beim Ansäuern einer Lösung von Aldehydammoniak in 30 procentiger Blausäure bildet, ist das ölförmige Amidopropionitril, das bei Anwendung von Salzsäure meist gelb oder braun, bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure aber vollkommen farblos erhalten wird. Die Bildung desselben erfolgt, wie ich schon früher in meinem Lehrbuch S. 308 angenommen hatte, in folgender Weise :



Nachdem das Oel in der Scheideburette von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und in ätherischer Lösung mit Wasser gewaschen war, wurde in verschiedener Weise versucht, es zur Analyse vorzubereiten. Es zeigte sich aber immer wieder, dafs es beim Trocknen nicht nur Aether und Wasser, sondern auch Ammoniak verlor und zum Theil in Imidopropionitril überging, es konnte deshalb weder die Analyse, noch die Bestimmung der Eigenschaften der freien Base vorgenommen werden. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde endlich in dem Platindoppelsalz eine Verbindung gefunden, deren Analyse es möglich machte, die Zusammensetzung des Nitrils festzustellen.

Zur Gewinnung dieses Doppelsalzes wird das Oel sofort nach seiner Entstehung von der wässerigen Flüssigkeit geschieden, in Aether gelöst, die Lösung mit Chlorcalcium ent-

wässert und mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt. Der entstandene krystallinische Niederschlag wird sofort in möglichst wenig Wasser gelöst und die Lösung mit überschüssigem Platinchlorid versetzt. Aus dieser Mischung scheiden sich über Schwefelsäure Krystallnadeln aus, welche mit Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet werden.

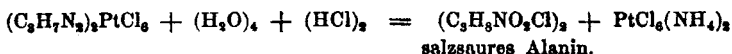
Die Analysen verschiedener Darstellungen lieferten folgende Resultate :

1. 0,2018 g Substanz gaben 0,0739 Platin.
2. 0,1281 g " " 0,0455 "
3. 0,1949 g " " 0,0700 "
4. 0,2835 g " " 0,1814 CO₂ und 0,0701 H₂O.

	Berechnet für (C ₃ H ₇ N ₂) ₂ PtCl ₆	Gefunden			
		1. *)	2.	3.	4.
Pt	35,69	36,62	35,52	35,91	—
C	13,06	—	—	—	12,68
H	2,53	—	—	—	2,68.

Es ist hiernach kein Zweifel, daß die analysirte Verbindung das Platindoppelsalz des Amidopropionitrils und somit der ölförmige Körper das Amidopropionitril selbst ist.

Es liefs sich nun erwarten, daß sich das Platindoppelsalz beim Kochen mit Salzsäure folgender Gleichung gemäß zersetzen würde :



0,5013 g des Platindoppelsalzes wurden mit Salzsäure eine Stunde lang am aufsteigenden Kühler gekocht. Nach dem Erkalten hatte sich viel Platinsalmiak ausgeschieden. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt, der ungelöste Platinsalmiak auf einem gewogenen Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Es wurden

*) Der bei Analyse 1 angewandten Substanz war, wie die mikroskopische Untersuchung erwies, etwas Platinsalmiak beigemischt.

0,3995 g oder 79,69 pC. Krystallmehl erhalten. Nach obiger Gleichung berechnen sich 80,83 pC. Platinsalmiak. Dafs das Krystallmehl aus reinem Platinsalmiak bestand, ergibt die Platinbestimmung :

0,1326 g Substanz gaben 0,0588 Platin oder 44,34 pC. $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ enthält 44,29 pC. Platin.

Aus dem Filtrat von dem Platinsalmiak, welches das salzsaure Alanin enthielt, wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Silberoxyd von Salzsäure befreit. Das Filtrat vom Chlorsilber wurde dann durch Schwefelwasserstoff entsilbert, eingedampft und das erhaltene Alanin getrocknet und gewogen. Es betrug 0,1596 g oder 31,83 pC., während die Gleichung 32,18 pC. Alanin verlangt. Man sieht hieraus, dafs wenn sich die Umwandlung des Amidopropionitrils in die Imidoverbindung vermeiden liefse, das Aldehydammoniak wohl quantitativ in Alanin übergeführt werden könnte.

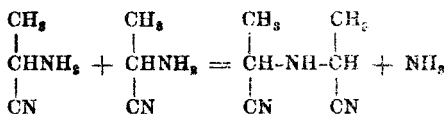
α -Imidopropionitril (Diäthylidenlactamidsäurenitril).

Die Reindarstellung dieses Nitrils bot keinerlei Schwierigkeiten. Die nach einigen Tagen in reichlicher Menge ausgeschiedenen Nadeln wurden mittelst eines Saugfilters von der Flüssigkeit getrennt und dann durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether volikommen weifs und rein erhalten. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate :

1. 0,1903 g Substanz gaben 0,4066 CO_2 und 0,1293 H_2O .
2. 0,3771 g " " 0,8094 " " 0,2576 " "
3. 0,2519 g " " bei 725 mm Druck und 21° C. 78,8 ccm feuchten N.
4. 0,1935 g Substanz gaben bei 727 mm Druck und 20° C. 59,5 ccm feuchten N.

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3$	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	58,53	58,27	58,52	—	—
H	7,31	7,53	7,58	—	—
N	34,14	—	—	33,69	34,42.

Die Bildung des Imidopropionitrils geht jedenfalls so vor sich, daß sich 2 Mol. Amidopropionitril unter Abgabe von 1 Mol. Ammoniak in folgender Weise vereinigen :



Das α -Imidopropionitril krystallisirt in farblosen glänzenden Nadeln, die durch allmähliges Verdunsten einer ätherischen Lösung von bedeutender Länge erhalten werden können. (Aus einer Mischung von Aldehydammoniak mit Blausäure und Schwefelsäure hatte es sich in wohlausgebildeten Krystallen des klinorhombischen Systems abgeschieden, welche Herr Prof. K. Haushofer krystallographisch bestimmt hat. Vgl. Groth's Zeitschr. für Krystallographie und Mineralogie 3, 74.)

Es schmilzt bei 68°. Bei raschem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt es sich unter Braunfärbung, bei sehr langsamem Erhitzen sublimirt es ohne Zersetzung in feinen Nadeln. Es löst sich ziemlich leicht in Aether und in Alkohol, weniger leicht in Wasser. In vollkommen reinem Zustand bildet es in wässriger Lösung mit Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur keinen Niederschlag, aber beim Erhitzen der Flüssigkeit schlägt sich Cyansilber in krystallinischer Form nieder. Kalilauge wirkt auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein, während beim Erhitzen Aldehyd- und Ammoniakgeruch auftritt und die Flüssigkeit von Aldehydharz gelb wird.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß das beschriebene Imidopropionitril identisch ist mit dem Körper, welchen Urech*)

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 6, 1114.

durch Einwirkung von Cyankalium auf Aldehydammoniak unter Injiciren von concentrirter Salzsäure erhalten hat; denn der Schmelzpunkt, die Zusammensetzung und sämmtliche Eigenschaften stimmen vollkommen überein.

Salzsaures α -Imidopropionitril. — Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Imidopropionitril in absolutem Aether bildet sich sofort ein weißer krystallinischer Niederschlag. Dieser wurde auf einem Saugfilter, welches so eingerichtet war, dafs die mit dem Niederschlag in Berührung kommende Luft ein Chlorcalciumrohr passiren mußte, von der Mutterlauge befreit. Die fast trockene krystallinische Masse wurde nun in einem verschlossenen Gefäfs durch Decantiren so lange mit absolutem Aether gewaschen, bis in der abgossenen Flüssigkeit keine Reaction auf Salzsäure mehr zu erkennen war. Nach dem Abgiefsen des Aethers wurde das salzsaure Imidopropionitril im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

1. 0,2223 g Substanz gaben 0,3661 CO_2 und 0,1318 H_2O .
2. 0,1667 " " " 0,2744 " " 0,1025 "
3. 0,2090 " " " 0,1900 AgCl^*).

*) Da sich die Chlorbestimmung nicht direct durch Fällen mit Silbernitrat ausführen läßt, wurde die abgewogene Substanz in absolutem Alkohol gelöst, unter Abkühlen trockenes Ammoniakgas eingeleitet und 12 Stunden stehen gelassen, Durch Zusatz von absolutem Aether wurde der größte Theil des noch gelösten Salmiaks abgeschieden und auf einem Filter gesammelt. Nach dem Abdestilliren des Aetheralkohols aus dem Filtrat wurde aus dem zurückbleibenden Gemenge von Salmiak und Imidopropionitril das letztere durch absoluten Aether ausgezogen und der Salmiak mit dem zuerst ausgeschiedenen vereinigt. Nachdem das Ganze so lange mit absolutem Aether gewaschen worden, bis der Waschäther beim Verdunsten keine Spur von Rückstand mehr hinterließ, wurde der Salmiak in Wasser gelöst und das Chlor als Chlorsilber gefällt.

	Berechnet für $C_6H_{10}N_3Cl$	Gefunden		
		1.	2.	3.
C	45,14	44,94	44,89	—
H	6,27	6,57	6,77	—
Cl	22,26	—	—	22,20.

Das salzsaure α -Imidopropionitril stellt ein weißes krystallinisches Pulver dar, welches in absolutem Alkohol reichlich, in absolutem Aether nicht löslich ist. In Wasser löst es sich unter Zersetzung; denn durch Ausschütteln der Lösung mit Aether und Verdunsten des Auszugs erhält man Krystalle von reinem Imidopropionitril.

α -Imidopropionsäure (Diäthylidenlactamidsäure).

Heintz *) versuchte durch Kochen von α -Chlorpropionsäure mit wässrigem und mit alkoholischem Ammoniak die der Di- und der Triglycolamidsäure entsprechende Di- und Tri-lactamidsäure darzustellen. Er bekam jedoch in dem ersten Fall neben Milchsäure, im zweiten neben Aethylmilchsäure resp. α -Aethoxypropionsäure nur Alanin. Es wurde deshalb versucht, aus dem α -Imidopropionitril die von Heintz gesuchte Diäthylidenlactamidsäure darzustellen.

Kocht man α -Imidopropionitril mit verdünnter Salzsäure einige Zeit am aufsteigenden Kühler und engt die Flüssigkeit auf dem Wasserbad ein, so scheidet sich beim Erkalten viel Salmiak aus. Durch Kochen mit Silberoxyd, das man dem Filtrat allmählig zusetzt, wird die Salzsäure entfernt; das im Filtrat enthaltene Silbersalz verwandelt man, da es sich beim Eindampfen unter Silberabscheidung zersetzt, durch Barytwasser in das Baryumsalz. In das Filtrat vom Silberoxyd leitet man Kohlensäure, erwärmt, filtrirt und dampft auf dem Wasserbad ein. Man erhält so zunächst ein syrpförmiges Ba-

*) Diese Annalen **156**, 25.

ryumsalz. Durch Umrühren bei 100° oder durch Eingießen des Syrups in Alkohol löst es sich als ein amorphes Pulver gewinnen, das an der Luft sehr bald wieder zu einem Syrup zerfließt. Das bei 100° getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgende Resultate :

1. 0,1110 g Substanz gaben 0,1288 CO₂ und 0,0525 H₂O.
2. 0,1227 „ „ „ 0,0618 SO₄Ba.

	Berechnet für (C ₈ H ₁₀ NO ₄) ₂ Ba	Gefunden	
		1.	2.
C	31,51	31,62	—
H	4,38	5,22	—
Ba	29,98	—	29,61.

Man kann auf einfachere Weise zu diesem Barytsalz gelangen, wenn man das Imidonitril mit Barytwasser kocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht, in die Lösung Kohlensäure einleitet, erhitzt, filtrirt und eindampft.

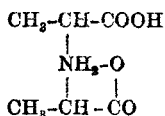
0,1543 g des so erhaltenen, bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1777 CO₂ und 0,0653 H₂O, oder 31,40 pC. C und 4,66 pC. H.

Die freie Dilactamidsäure wurde aus dem Barytsalz durch Schwefelsäure abgeschieden; sie wird zunächst auch als Syrup gewonnen, der bei 100° zu einem amorphen, sehr hygroskopischen Pulver eintrocknet, das in Alkohol und in Aether unlöslich ist. Man bekommt dieses ähnlich wie das Barytsalz und das gleich zu beschreibende Kalksalz auch durch Fällung einer concentrirten wässrigen Lösung mit Alkohol. Die Säure wurde zur Bereitung des ebenfalls amorphen, leicht zerfließlichen Kalksalzes benutzt. Bei der Calciumbestimmung des bei 100° getrockneten Salzes wurden folgende Werthe erhalten :

1. 0,2109 g gaben 0,0320 CaO.
2. 0,1654 „ „ 0,0246 „

	Berechnet für (C ₈ H ₁₀ NO ₄) ₂ Ca	Gefunden	
		1.	2.
Ca	11,11	10,88	10,62.

Es ist hiernach kaum zu bezweifeln, daß die Dilactamid-
säure folgende Constitution besitzt :



d. h. die eine Carboxylgruppe hat mit dem $\text{C} \rangle \text{NH}$ ein Am-
moniak Salz gebildet, das durch kohlensaure Salze nicht zer-
setzt wird. Der Wasserstoff der anderen Carboxylgruppe
kann aber durch das Metall aus kohlensauren Salzen substi-
tuirt werden. Sie ist isomer mit der (Aethylen-)Dilactamid-
säure von Heintz *), welche als β -Imidopropionsäure zu
bezeichnen wäre.

Nitroso- α -Imidopropionitril.

Da man das Imidopropionitril auch als ein secundäres
Monamin auffassen kann, so liefs sich nach den Erfahrungen
von Heintz **) und Anderen die Bildung einer Nitrosover-
bindung erwarten, so zwar, daß in der Imidgruppe des Nitrils
das Wasserstoffatom durch die Nitrosogruppe ersetzt wird.
Man erhält in der That eine solche Verbindung sehr leicht,
wenn man in eine mit Salpetersäure versetzte wässerige Lö-
sung von Imidopropionitril nach und nach salpetrigsaures Kali
einträgt, bis die Flüssigkeit grün gefärbt bleibt. Es hat sich
dann eine beträchtliche Oelschicht gebildet, welche gewaschen,
in Aether gelöst und mit schwefelsaurem Natron getrocknet
wird. Nach Abdestilliren des Aethers und Entfernen der
letzten Antheile desselben im Vacuum lieferte das Oel bei der
Analyse folgende Resultate :

*) Diese Annalen 156, 42.

**) Daselbst 136, 313.

1. 0,3045 g Substanz gaben 0,5324 CO₂ und 0,153 H₂O.
2. 0,1416 " " " bei 16,5° und 720 mm Druck 47,2 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet für C ₆ H ₈ N ₂ O	Gefunden	
		1.	2.
C	47,36	47,75	—
H	5,26	5,58	—
N	36,84	—	36,62.

Das Nitrosoimidopropionitril bildet ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches in Wasser untersinkt und darin nicht löslich ist. In Alkohol und Aether ist es dagegen leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung brauner Dämpfe, indem sich gleichzeitig Blausäure- und Aldehydgeruch bemerkbar machen. Mit Phenol und Schwefelsäure zeigt es die Liebermann'sche Reaction.

Vielleicht läßt sich aus diesem Nitrosonitril die mit der Nitrosodiglycolamidsäure von Heintz *) homologe Nitrosodilactamidsäure darstellen. Jedenfalls wird sich diese direct aus der α -Imidopropionsäure gewinnen lassen.

Hydrocyanaldin.

In verschiedenen Portionen der Mischung von Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure hatten sich nach 4 bis 5 Wochen neben den langen Nadeln des Imidopropionitrils kurze prismatische Krystalle gebildet, welche durch Absaugen von der Flüssigkeit getrennt und durch Behandeln mit Aether von Amido- und Imidopropionitril befreit werden konnten. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurden sie ganz weiß und rein erhalten.

Bei verschiedenen Darstellungen erhaltene Krystalle ergaben nach dem Trocknen über Schwefelsäure folgende analytische Resultate :

*) Diese Annalen 136, 304.

1. 0,1956 g Substanz gaben 0,4402 CO₂ und 0,1288 H₂O.
2. 0,0581 „ „ „ 0,1306 „ „ 0,0401 „
3. 0,1845 „ „ „ bei 727 mm Druck und 21° C. 89 ccm feuchten Stickstoff.
4. 0,1692 g Substanz gaben bei 720 mm Druck und 27° C. 51 ccm feuchten Stickstoff.

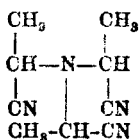
	Berechnet für C ₉ H ₁₂ N ₄	Gefunden			
		1.	2.	3.	4.
C	61,36	61,32	61,27	—	—
H	6,82	7,31	7,47	—	—
N	31,82	—	—	31,54	31,44.

Diese Zahlen entsprechen der von Strecker für das Hydrocyanaldin angegebenen Zusammensetzung. Auch die Eigenschaften stimmen im Wesentlichen mit den von Strecker angegebenen überein.

Das Hydrocyanaldin scheidet sich aus dem ursprünglichen Gemisch immer in kurzen Krystallen, niemals in Nadeln ab. Es schmilzt bei 115°. Bei langsamem Erhitzen sublimirt es unzersetzt. In heissem Alkohol ist es leicht, in kaltem weniger löslich. 100 Th. absoluter Alkohol lösen bei 18° 1,27 Th. Hydrocyanaldin. In Wasser, besonders in kaltem, ist es weit weniger löslich. 100 Th. Wasser von 20° lösen nur 0,18 Th. Hydrocyanaldin. In heisser Essigsäure löst es sich weit leichter als in kalter, beim Erkalten einer heissen Lösung scheidet es sich in blumenkohlartigen Aggregaten aus. Auch in Glycerin löst es sich auf, am reichlichsten aber in Aceton. In Schwefelkohlenstoff ist es fast nicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Leichter löst es sich in einer ätherischen Lösung von Imidopropionitril und krystallisirt daraus bei sehr langsamem Verdunsten in gut ausgebildeten, bis 13 mm grossen klinorhombischen Prismen. Herr Professor K. Haushofer hat dieselben krystallographisch untersucht und in Groth's Zeitschr. für Krystallogr. und Mineralogie **1**, 620 beschrieben.

Die Krystalle des Hydrocyanaldins sind wasserfrei und behalten an trockener Luft ihren Glanz, Silbernitrat bewirkt in der wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung, aber beim Erhitzen scheidet sich Cyansilber als krystallinischer Niederschlag aus. Auch Kalilauge wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Hydrocyanaldin verändernd ein, aber beim Kochen tritt zuerst Aldehyd- dann auch Ammoniakgeruch auf und die Flüssigkeit färbt sich durch Aldehydharzbildung gelb.

Das Hydrocyanaldin bildet sich unstreitig erst aus dem Amidopropionitril und zwar entweder, indem direct 3 Mol. desselben unter Abgabe der Bestandtheile von 2 Mol. Ammoniak zusammentreten, oder indem erst 2 Mol. unter Verlust von 1 Mol. NH_3 in Imidopropionitril übergehen und dieses sich mit 1 Mol. Amidopropionitril unter Bildung von 1 Mol. NH_3 vereinigt, so dafs das Hydrocyanaldin so constituirt ist, wie ich *) es früher schon angenommen habe. Es ist das Nitril der Triäthylidenlactamidsäure, oder Nitripropionitril :



und wird sich auch in die entsprechende Säure überführen lassen. Vielleicht ist es weiter noch möglich, die drei CN-Gruppen in CH_2NH_2 zu verwandeln. Nach besonders angestellten Versuchen scheint es möglich, sich gröfsere Mengen von Hydrocyanaldin zu verschaffen, wenn man Amido- und Imidopropionitril zu gleichem Moleculargewicht zusammenträgt, mit der zur Bindung des auszuscheidenden Ammoniaks nöthigen Menge von Salz-

*) Lehrbuch der organischen Chemie S. 308.

säure versetzt und längere Zeit unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt. Wird ein solches Gemisch auf dem Wasserbad erhitzt, so entsteht noch ein anderer Körper, der unten als Parahydrocyanaldin beschrieben ist, und erst nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich allmählig Krystalle von Hydrocyanaldin aus. Erhitzt man Amido- und Imidopropionitril ohne Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbad, so tritt zwar starker ammoniakalischer Geruch auf, aber die nach einstündigem Erhitzen beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle bestanden nur aus Imidopropionitril.

Parahydrocyanaldin.

Dieser Körper wurde zuerst in mehreren Portionen der Mischung von Aldehydammoniak, 30 procentiger Blausäure und Salzsäure, welche über ein halbes Jahr, besonders während des Sommers gestanden hatten, neben Imidopropionitril und Hydrocyanaldin beobachtet (das Amidopropionitril war fast vollständig verschwunden). Durch Auswaschen mit Wasser konnte der neue Körper leicht von Salmiak gereinigt werden. Von dem Hydrocyanaldin unterschied er sich in auffallender Weise durch seinen doppelt so hohen Schmelzpunkt (230 bis 232°) und die geringe Löslichkeit in Alkohol.

Nachher wurde der Körper mehrfach bei Versuchen erhalten, welche die Bildung einer Verbindung von Imidopropionitril mit Hydrocyanaldin bezweckten und bei welchen das Gemenge der beiden Körper erhitzt wurde (vgl. auch oben).

Bei der Analyse der auf verschiedene Weise erhaltenen Präparate, welche den angeführten Schmelzpunkt besaßen, ergab sich, daß der neue Körper dieselbe Zusammensetzung hat wie das Hydrocyanaldin.

- | | | | | |
|----|-------------------------|------------------------|-----|--------------------------|
| 1. | 0,1805 g Substanz gaben | 0,4033 CO ₂ | und | 0,1188 H ₂ O. |
| 2. | 0,1799 " " " | 0,4048 " " | " " | 0,1229 " |
| 3. | 0,1714 " " " | 0,3852 " " | " " | 0,1121 " |

4. 0,1198 g Substanz gaben bei 700 mm Druck und 17,5° C. 36 cem feuchten Stickstoff.
5. 0,1291 g Substanz gaben bei 721 mm Druck und 18° C. 37,5 cem feuchten Stickstoff.

	Berechnet für (C ₆ H ₁₂ N ₄) _n	Gefunden				
		1.	2.	3.	4.	5.
C	61,36	60,93	61,36	61,29	—	—
H	6,82	7,31	7,55	7,23	—	—
N.	31,82	—	—	—	31,79	31,78.

Wie schon angegeben schmilzt der Körper, welcher vor der Hand als Parahydrocyanaldin bezeichnet werden mag, bei 230 bis 232°. Er sublimirt bei langsamem Erhitzen ohne Zersetzung, bei raschem Erhitzen zersetzt er sich zum Theil. In Aether ist er unlöslich, in absolutem Alkohol löst er sich in geringerer Menge als das Hydrocyanaldin. 100 Th. absoluter Alkohol lösen nur 0,04 Th. Parahydrocyanaldin bei 18°. In heißem Alkohol löst sich etwas mehr. 100 Th. Wasser von 20° lösen nur 0,01 Th., heißes Wasser löst etwas mehr. Auch in Glycerin ist es etwas löslich, sehr leicht löst es sich in Aceton, aus welchem es in hübschen, bis 3 mm großen rhombischen Krystallen erhalten wurde, die Herr Professor K. Haushofer gemessen und in Groth's Zeitschr. für Krystallogr. und Mineralogie **I**, 620 beschrieben hat.

Durch Silbernitratlösung wird in einer wässrigen Lösung des Parahydrocyanaldins bei gewöhnlicher Temperatur keine Trübung hervorgebracht, beim Erhitzen einer solchen Mischung bildet sich, wiewohl weit schwieriger als bei Imidopropionitril und Hydrocyanaldin ein krystallinischer Niederschlag von Cyansilber. Gegen Kalilauge verhält sich das Parahydrocyanaldin ganz ähnlich wie das Hydrocyanaldin.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß man es hier mit einem Polymeren des Hydrocyanaldins zu thun hat, das durch Verkuppelung von zwei oder mehreren Hydrocyanaldinmoleculen in den Cyangruppen unter Bildung von Dicyangruppen

entstanden gedacht werden kann. Es wäre sogar möglich, daß sich 2 oder 3 Mol. Hydrocyanalidin derart gegenseitig decken, daß die Monocyangruppen von 2 oder 3 Mol. drei Dicyan- oder drei Tricyangruppen bilden.

Verhalten von Aldehydammoniak und Blausäure ohne Zusatz von Salzsäure.

In der Absicht, die sogenannte Strecker'sche Basis $C_9H_{15}N_5$ von Hermann Strecker*) darzustellen, wurde zunächst genau nach den Angaben des genannten Chemikers verfahren. Es wurden zu wiederholten Malen berechnete Mengen von Aldehydammoniak und Blausäure ohne Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbad zu verschiedener Consistenz eingedampft. Hatte man, wie es Adolf Strecker**) zuerst gethan, nur bis zum dicken Syrup abgedampft, so durchzog sich dieser beim Erkalten freilich mit Nadeln, diese zeigten aber, als sie nach Entfernung des Syrups, der die Hauptmasse bildete, durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus Aether vollkommen weiß und rein erhalten worden waren, alle Eigenschaften des Imidopropionitrils. Auch die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab die Zusammensetzung desselben :

0,2326 g Substanz gaben 0,4979 CO_2 und 0,1608 H_2O .

	Berechnet für $C_9H_{15}N_5$	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{15}N_5$
C	55,9	58,37	58,58
H	7,8	7,65	7,91

Wiewohl die wenigen Eigenschaften, welche H. Strecker von seiner Basis angiebt, gut mit denen des Imidopro-

*) Diese Annalen 130, 222.

**) Daselbst 75, 29.

pionitrils übereinstimmen, halte ich es doch für möglich, daß er zu seiner Analyse ein noch Amidopropionitril enthaltendes Präparat verwendete.

Hier gelang es niemals, auch bei vielfach abgeänderten Bedingungen, unter den Producten der Wechselwirkung von Aldehydammoniak und Blausäure eine einheitliche Substanz von der Zusammensetzung $C_9H_{15}N_5$ aufzufinden. Aufser Amido- und Imidopropionitril bildete sich in größter Menge stets nur eine braune zähe, in Aether unlösliche Masse, so daß ich die Existenz der von dem Aethylaldehydammoniak abstammenden Strecker'schen Base bezweifele. Auch die, welche nicht nur H. Strecker, sondern auch Kohler *) und Hüfner **) als Vorläufer des Leucins angenommen haben, muß ich nach Versuchen, welche in meinem Laboratorium mit Amylaldehydammoniak angestellt worden sind, für zweifelhaft erklären.

*) Diese Annalen 1838, 367.

**) Journal für prakt. Chemie, [2] 1, 9.
