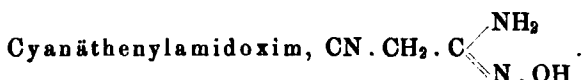


212. H. Schmidtman: Ueber einige Derivate des Malonitrils.

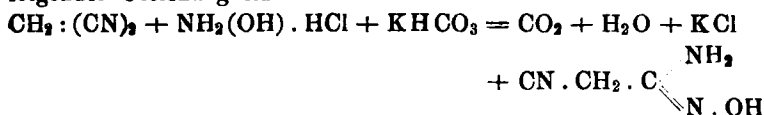
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Die von Hrn. F. Tiemann aufgefundene Verwandlung der Nitrile in Amidoxime habe ich auf das von L. Henry gefundene Malonitril¹⁾ übertragen und dabei sowohl ein Monoxim, wie ein Dioxim gewonnen, welche beide die bekannten Verwandlungen dieser Körperklasse zeigen. — Ferner habe ich die von Henry schon beobachtete saure Natur des Methylenwasserstoffs benutzt, um eine dritte Cyangruppe in das Malonitril einzuführen, und es ist mir dadurch gelungen, das so lange gesuchte Cyanoforn darzustellen. — Endlich konnte ich aus demselben Grunde das Malonitril mit Diazobenzol combiniren.



Löst man 5 g Malonitril in 5 ccm absolutem Alkohol und fügt zuerst eine wässrige Lösung von 5.25 g Hydroxylaminchlorhydrat (in 8 ccm Wasser) und dann eine ebenfalls concentrirte Lösung von Kaliumbicarbonat (in 20 ccm Wasser) in kleinen Portionen hinzu, so tritt unter Erwärmung und Kohlensäureentwicklung die Reaction nach folgender Gleichung ein:



Beim Erkalten des obigen Gemisches scheiden sich dünne langgestreckte, sechseckige, mikroskopisch kleine Blättchen aus. Hat die Kohlensäureentwicklung nach einigen Stunden aufgehört, so wird der Niederschlag abfiltrirt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Cyanäthenylamidoxim ist leicht löslich in warmen Wasser, absolutem Alkohol, schwerer in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Es schmilzt zwischen 124–127° unter Bräunung und Blasenentwicklung zu einer zähen Masse.

Analyse: Ber. für $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 36.36, H 5.05, N 42.42.

Gef. * * 36.14, * 5.12, * 42.57.

Das Cyanäthenylamidoxim ist wenig beständig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Ammoniakentwicklung, ebenso an feuchter Luft, wobei schliesslich eine zähe, schwarzbraune Masse zurückbleibt. Beim schnellen Erhitzen verpufft es. Mit Fehling'scher Lösung giebt es den den Amidoximen eigenen schmutzig-grünen Nieder-

¹⁾ Henry, Compt. rend. 102, 1394 (1886).

schlag und mit Eisenchlorid die dunkle Rothfärbung. Mit Kupfersulfat erhält man eine smaragdgrüne Färbung und mit Quecksilberchlorid einen weissen flockigen Niederschlag.

Das Cyanäthénylamidoxim löst sich leicht in Basen und Säuren, und wird aus letzteren durch Soda wieder ausgeschieden. — Mit Salzsäure giebt es ein in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz, das in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich ist.

Das Cyanäthénylacetylamidoxim, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$,

erhielt ich durch Eintragen von Cyanäthénylamidoxim in gut gekühltes Essigsäureanhydrid, wobei es sich sofort breiförmig abschied. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in weissen Nadeln, die bei 142° schmelzen und leicht löslich sind in Wasser, heissem Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 42.55, H 4.96, N 29.79.

Gef. » » 42.81, » 4.92, » 29.80.

Das Cyanäthénylbenzoylamidoxim, $\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$,

nach bekannten Methoden dargestellt, löst sich leicht in heissem absoluten Alkohol, schwer in siedendem Wasser, Aether, Benzol und ist unlöslich in Chloroform und Ligroïn. Es krystallisirt in weissen seideglänzenden, rechteckigen Blättchen, die zwischen 184 — 192° unter Blasenentwicklung zu einer braunen Masse schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: C 59.11, H 4.43, N 20.69.

Gef. » » 59.36, » 4.77, » 20.83.

Das Malonendiamidoxim, $\text{CH}_2 : \left(\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{N} \cdot \text{OH} \end{array} \right)_2$

wird erhalten, wenn man auf 5 g Malonitril in 5 ccm absolutem Alkohol 10.5 g Hydroxylaminchlorhydrat in 16 ccm Wasser und 15.2 g Kaliumbicarbonat in 40 ccm Wasser gelöst einwirken lässt. Wenn nach ca. 24 Stunden die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat, so wird der ausgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die Mutterlauge, auf dem Wasserbade bei 50° eingedampft, giebt eine zweite, nicht unerhebliche Krystallisation, so dass die Gesamtausbeute ca. 80 pCt. der Theorie beträgt. Das Malonendiamidoxim ist leicht löslich in heissem Wasser und siedendem absolutem Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform. Es schmilzt zwischen 163 — 167° unter Bräunung und Gasentwicklung. — Umkrystallisirt wurde es, indem zu der heissen, gesättigten Wasserlösung das gleiche Volumen absoluten Alkohols gegeben und das Ge-

misch in einer Kältemischung schnell abgekühlt wurde. Dann fällt das Malonendiamidoxim in feinen mikroskopischen Nadelchen aus, deren Aggregate makroskopisch wie Prismen aussehen.

Analyse: Ber. für $C_3H_3N_4O_2$.

Procente: C 27.27, H 6.06, N 42.42.

Gef. » » 27.43, » 6.48, » 42.57.

Das Malonendiamidoxim zersetzt sich beim Kochen mit Wasser und verpufft beim Erhitzen. Es löst sich leicht in Säuren und Alkalien und wird auf Sodazusatz aus ersteren wieder ausgeschieden. — Sein Hydrochlorat krystallisirt in langen, feinen Nadeln.

Mit Fehling'scher Lösung und Eisenchlorid giebt das Malonendiamidoxim die charakteristischen Amidoximreactionen. Kupfersulfat erzeugt eine smaragdgrüne Färbung, Silbernitrat eine schwach opalisirende Trübung, welche sich beim Kochen schwärzt, und Quecksilberchlorid bildet einen weissen flockigen Niederschlag.

Das Malonendiacetyldiamidoxim, $CH_2 : \left(C \begin{array}{l} \nearrow NH_2 \\ \searrow NO \cdot CO \cdot CH_3 \end{array} \right)_2$

auf die gleiche Weise wie das Cyanäthylacetylamidoxim dargestellt, ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, siedendem Chloroform, wenig in Benzol und fast unlöslich in Ligroin. Aus Alkohol fällt es in farblosen, flachen sechseitigen, strahlige angeordneten Prismen aus, die unter Wasserverlust und Bräunung zwischen $153-159^\circ$ schmelzen und in die folgende Verbindung übergehen:

Analyse: Ber. für $C_7H_{12}N_4O_4$.

Procente: C 38.89, H 5.56, N 25.92.

Gef. » » 38.70, » 5.84, » 25.76.

Das Malonendiazoximdiäthethyl, $CH_2 : \left[C \begin{array}{l} \nearrow N \\ \searrow NO \end{array} \rightarrow C \cdot CH_3 \right]_2$

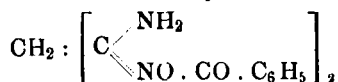
entsteht durch längeres Erhitzen des Malonendiacetyldiamidoxims auf 160° . Die mit Alkohol aufgenommene und mit Thierkohle behandelte braune Schmelze liefert das Diazoxim als dünne sechskantige, farblose Täfelchen, die bei 92° zu sintern beginnen und bei 99° unzer setzt schmelzen. Sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, weniger in Aether und Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_2$.

Procente: C 46.67, H 4.44, N 31.11.

Gef. » » 46.89, » 4.77, » 31.35.

Das Malonendibenzoyldiamidoxim,



nach der Schotten-Baumann'schen Reaction dargestellt, bildet zwischen $183-185^\circ$ unter Blasenentwicklung und Bräunung schmel-

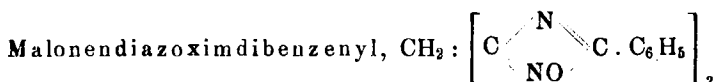
zende, sich verfilzende, weisse Nadeln. Dieselben lösen sich leicht in siedendem Alkohol, wenig in Chloroform, Aether, Benzol und Wasser und sind unlöslich in Ligroin. Für die Analyse wurde bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{16}N_4O_4$.

Procente: C 60.00, H 4.71, N 16.47.

Gef. » » 60.00, 59.86, » 5.00, 4.85, » 16.36.

Durch Kochen des Malonendibenzoyldiamidoxims mit 10 procentiger Natronlauge erhält man unter Wasserabspaltung das in langen, sich verfilzenden farblosen Nadelchen krystallisierende



Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin und fast unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 175°.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{12}N_4O_2$.

Procente: C 67.10, H 3.95, N 18.42.

Gef. » » 66.86, » 4.09, » 18.58.

Cyanoform.

Schon vor 24 Jahren wollen Pfankuch¹⁾ und Fairley²⁾ das Cyanoform durch Einwirkung von Chloroform auf Cyankalium oder Cyansilber als krystallinische Substanz erhalten haben. Dagegen konnte Claus³⁾, der diese Versuche wiederholte, das Resultat nicht bestätigen. In der That besitzt das Cyanoform ganz andere Eigenschaften als Fairley und Pfankuch ihm zugeschrieben haben. Ich habe dasselbe durch Einwirkung von Chlorcyan auf die Natriumsalze des Malonitrils erhalten. Henry hat zwar schon die saure Natur des Malonitrils erkannt, aber von den Salzen nur die Silberverbindung darstellt. Die Mononatriumverbindung erhält man leicht, indem man eine concentrirte alkoholische Lösung des Malonitrils mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt; auf 1 g Nitril kommen 0.33 g Natrium in 10 ccu absolutem Alkohol gelöst. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Salzes, das mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet die Formel $CNaH.(CN)_2$ hat.

Analyse: Ber. Procente: Na 26.13.

Gef. » » 25.69.

Wendet man an Stelle von einem Molekül Natriumäthylat die doppelte Menge an, so scheiden sich ebenfalls Krystalle ab, welche

¹⁾ Pfankuch, Journ. prakt. Chem. [2], 4, 38; ibi 6, 97.

²⁾ Fairley, Ann. d. Chem. Supl. 3, 373.

³⁾ Claus, Ann. d. Chem. 191, 35; diese Berichte 9, 225.

das Dinatriumsalz zu enthalten scheinen. Es ist mir aber nicht gelungen, dasselbe in reinem Zustande zu gewinnen.

Um die möglichst vollständige Abscheidung der Natriumverbindungen aus der alkoholischen Lösung zu bewirken, ist es zweckmässig, mit Aether zu versetzen.

Für die Bereitung des Cyanoforns ist die Isolirung der Natriumsalze aber garnicht nothwendig, man kann vielmehr das Chlore cyan direct auf die alkoholische Lösung derselben einwirken lassen. Da das Cyanoforn selbst eine Säure ist, und deshalb ein Natrium für sich in Anspruch nimmt, so verfährt man zweckmässig in folgender Art: 1 g Malonitril wird in 2 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.66 g Natrium (2 Atome) in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, versetzt. In die durch Eis gekühlte Mischung leitet man dann Chlore cyan gasförmig ein, bis der Geruch desselben bleibt. Hierbei fällt Kochsalz aus und die Flüssigkeit nimmt eine röthliche Farbe an. Man dampft die filtrirte Lösung ein und laugt dann, um das unveränderte Malonitril zu entfernen, mit Aether aus und löst den Rückstand in absolutem Alkohol. Aus der mit Thierkohle behandelten und stark eingeengten Flüssigkeit fällt das Natriumcyanoforn in feinen, farblosen baumartig gruppirten Nadelchen aus. Dieselben sind leicht löslich in Wasser, kochendem absoluten Alkohol und unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Für die Analyse war es über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für C_4NaN_3 .

Procente: Na 20.35.

Gef. » » 20.27, 20.34.

Die Ausbeute beträgt ca. 70 pCt. der Theorie. Das Natriumcyanoforn hat keinen Schmelzpunkt. Seine concentrirte wässrige Lösung giebt mit Kupfersulfat einen durchsichtigen, braunrothen, krystallinischen Niederschlag, der sich in warmem Wasser und Alkohol leicht löst. Mit Eisenchlorid erhält man eine röthlichbraune Lösung, aus der sich beim Kochen ein bräunlich-flockiger Niederschlag, wahrscheinlich Eisenhydroxyd, ausscheidet. Mit Quecksilberchlorid, Chlorcalcium und Bleiacetat entstehen keine Fällungen.

Silbercyanoforn $CAg(CN)_3$ entsteht auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Natriumcyanoforns. Es bildet einen weissen, käsigen Niederschlag, welcher in Salpetersäure, verdünnter und concentrirter Schwefelsäure unlöslich ist, sich aber wie Chlorsilber und Cyansilber in Ammoniak und Cyankalium löst und auf Säurezusatz wieder ausfällt. Am Licht färbt sich das Cyanofornsilber schwach bläulich. Salzsäure scheidet unter Bildung von ätherlöslichem freien Cyanoforn Chlorsilber aus.

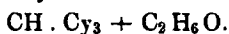
Analyse: Ber. für $CAg(CN)_3$.

Procente: C 24.24, Ag 54.55.

Gef. » » 24.41, » 54.58.

Eine wässrige Lösung von Natriumcyanoform mit verdünnter Schwefelsäure versetzt bleibt scheinbar unverändert; schüttelt man aber mit Aether, so bilden sich unter geringer Erwärmung drei Flüssigkeitsschichten, von denen die mittelste, grünlich gefärbte, den grössten Theil des Cyanoforms enthält. Nach meiner Ansicht erklärt sich die Erscheinung so, dass sich das Cyanoform erst auf Aetherzusatz ausscheidet, und ist die unterste Schicht die wässrige schwefelsaure Lösung, die mittlere das freie Cyanoform und die dritte, darüberstehende eine ätherische Lösung des Letzteren. Dieselbe reagirt stark sauer und giebt alle Reactionen, die beim Natriumcyanoform erwähnt sind. Die grüne Farbe ist übrigens dem Cyanoform nicht eigentümlich, da sie beim Kochen mit Thierkohle verschwindet, durch Einwirkung der Luft aber bald wieder auftritt. Zur völligen Isolirung des Cyanoforms ist wiederholtes Ausäthern nöthig. Die vereinigten Auszüge wurden mit Chlorcalcium 24 Stunden getrocknet und dann soweit eingedampft, bis nur noch eine einheitliche, grünliche Flüssigkeit zurückbleibt. Dieselbe kann im Vacuum noch etwas weiter eingeeengt werden, wird die Concentration aber zu gross, so verwandelt sich das Cyanoform in ein festes Product, welches bei langsamer Bildung braunrothe Krystalle und beim schnellen Verdampfen eine gelbe bis orange gefärbte, krystallinische Masse bildet. Da die Analysen des Rohproductes keine brauchbaren Zahlen gaben, und dasselbe auch durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte, so kann ich über die Zusammensetzung nichts Sicheres angeben. Nach der Bildungsweise liegt die Vermuthung am nächsten, dass der Körper ein Polymeres des Cyanoforms ist.

Verbindung des Cyanoforms mit Aethylalkohol.



Wird die concentrirte ätherische Lösung des Cyanoforms mit dem 3-fachen Volumen absoluten Alkohols versetzt, dann gekocht, bis aller Aether verdampft ist, und bis zur Entfärbung mit Thierkohle behandelt, so krystallisiren beim Erkalten farblose, rechteckige Täfelchen aus von der Formel $\text{CH} \cdot \text{Cy}_3 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$. Für die Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

Ber. für $\text{CH} \cdot \text{Cy}_3 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Procente: C 52.55, H 5.11, N 30.66.

Gef. » » 52.69, » 5.35, » 30.83.

Die Molekulargewichtsbestimmung nach der Raoult'schen Gefriermethode lieferte folgendes Resultat:

0.0924 g Substanz in 14.6 g Phenol gelöst gaben eine Depression von 0.415° , woraus sich das Molekulargewicht mit 116 statt 137 der Theorie berechnet.

Die zuerst gehegte Annahme, dass der Alkohol als Krystallalkohol fungire, wurde dadurch widerlegt, dass die Verbindung beim Um-

krystallisiren aus kochendem Wasser unverändert wieder ausfiel. Es muss also eine chemische Bindung zwischen Alkohol und Cyanoform eingetreten sein, welche auch noch mit dem Verhalten beim Erhitzen übereinstimmt. Im Capillarrohr färbt sich die Substanz nämlich beim raschen Erwärmen gegen 215° gelb und beginnt zugleich zu sintern, um zwischen $219-220^{\circ}$ unter Blasenbildung zu schmelzen. Erhitzt man weiter oder hält die Temperatur längere Zeit auf 222° , so hört die Blasenentwicklung bald auf und die röthliche Flüssigkeit erstarrt zu einer rothbraunen Masse, welche beim Weitererhitzen nicht mehr zum Schmelzen gebracht werden konnte. Beim längeren Erhitzen auf 150° sublimirt ein Theil der Substanz. Fügt man zu einer alkoholischen Lösung der Alkoholverbindung des Cyanoforms die berechnete Menge Natriumhydrat, ebenfalls in absolutem Alkohol gelöst, so fällt auf Aetherzusatz Natriumcyanoform aus, welches durch die Analyse identificirt wurde.

Verbindung des Cyanoforms mit Methylalkohol,
 $\text{CH} \cdot \text{Cy}_3 + \text{CH}_4\text{O}$.

Dieselbe wird ebenso wie die vorhergehende Verbindung dargestellt. Sie ist leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Wasser und Aether. Beim Erhitzen färbt sie sich gegen 205° gelblich und beginnt zu sintern, um bei $214-215^{\circ}$ zu einer rothgelben Flüssigkeit unter Blasenentwicklung zu schmelzen. Die mit Methylalkohol aufgenommene und mit Thierkohle gereinigte Verbindung krystallisirt in platten, rhombischen, sich zweigartig aneinanderlagernden Täfelchen. Für die Analyse wurden dieselben bei 100° getrocknet.

Analyse: Ber. für $\text{CH} \cdot \text{Cy}_3 + \text{CH}_4\text{O}$.

Procente: N 34.15.

Gef. » » 34.06.

Wird der ätherische Auszug des Cyanoforms mit Amylalkohol eingedampft, so erhält man eine schöne, in feinen seideglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, welche aber wegen Substanzmangels nicht weiter untersucht werden konnte.

Die Versuche durch Einwirkung von Chloreyan auf Natrium- oder Silber-Cyanoform zu dem Tetracyankohlenstoff zu gelangen, missglückten vollständig, da keine Einwirkung mehr stattfand.

Phenylhydrazonmesoxalsäurenitril,
 $(\text{CN})_2 \cdot \text{C} = \text{N} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Zur Darstellung dieses Körpers löste ich 1.72 g Kaliumhydrat in 20 ccm Wasser und fügte zu der durch Eiswasser gekühlten Lösung 2 g Malonitril, das sich nach einiger Zeit vollkommen auflöste. Zu diesem Gemisch liess ich dann unter Umschütteln ebenfalls gut gekühlte Diazobenzolnitratlösung hinzutropfen. Es scheidet sich zuerst ein schmutziggelbes Harz und später ein schöner hellgelber, fein-

flockiger Körper aus. Bildet sich auf weiteren Diazobenzolzusatz kein Niederschlag mehr, so filtrirt man und trocknet den gut abgepressten Rückstand auf Thonplatten und über Schwefelsäure. Alsdann nimmt man ihn mit Benzol auf und kocht mit Thierkohle. Aus dem Filtrat scheidet sich dann das hellgelbe Phenylhydrazonmesoxalsäurenitril, welches ich analog der auf die gleiche Weise erhaltenen Phenylhydrazonmesoxalsäure als ein Hydrazon bezeichne, in dünnen, vierkantigen, rechteckigen Täfelchen aus. Dieselben schmelzen unter Braunfärbung und starker Blasenentwicklung zwischen 130—144°. Das Phenylhydrazon ist leicht löslich in Aethyl- und Methyl-Alkohol, siedendem Benzol, Aether, Eisessig, Aceton, schwer in Wasser und Petroläther.

Analyse: Ber. für $C_9 H_8 N_4$.

Procente: C 63.33, H 3.53, N 32.94.

Gef. » » 63.41, » 3.42, » 33.06.

Das Phenylhydrazonmesoxalsäurenitril ist fast unlöslich in Salzsäure, dagegen löslich in concentrirter Schwefelsäure, aus der es beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfällt. Kaliumbichromat erzeugt mit der concentrirten Schwefelsäurelösung eine dunkelblaue Färbung, die olivengrün wird und beim Verdünnen verschwindet. Eisenchlorid giebt keine Färbung. Alkalien, wie auch Sodalösung, lösen das Phenylhydrazon mit röthlicher Farbe, auf Säurezusatz oder durch Kohlen-säureeinleitung wird es aber wieder ausgeschieden. Wolle färbt es waschecht gelb.

213. W. Roth: Ueber β -Naphthylpiperidin und β -Naphthyl- α -pipercolin.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau].

(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

Ueber das α -Naphthylpiperidin und eine neue Methode zu seiner Darstellung ist kürzlich¹⁾ berichtet worden; nach derselben Methode versuchte ich das β -Naphthylpiperidin und das β -Naphthyl- α pipercolin darzustellen, in beiden Fällen war die Ausbeute fast quantitativ. In Bezug auf das Theoretische verweise ich auf die vorhin citirte Arbeit über α -Naphthylpiperidin und begnüge mich damit, die angekündigten experimentellen Einzelheiten zunächst über β -Naphthylpiperidin nachzutragen.

β -Naphthylpiperidin: Im Verhältniss ihrer Molekulargewichte wurden je 8.5 g Piperidin und 14.4 g β -Naphthol in geschlossenen Röhren 4 Stunden auf 250—260 erhitzt. Das Reactions-

¹⁾ Diese Berichte 28, 3106.