

# Zur Kenntniss des starren $\alpha$ -Dichlorcyanäthyls; Ueberführung desselben in das mit dem Kyan- äthin isomere Cyanurtriäthyl;

von

Robert Otto und Karl Voigt.

(Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.)

Durch die Einwirkung von trockenem Chlor auf Propionitril entsteht, wie der Eine von uns schon im Jahre 1860 nachgewiesen hat<sup>1)</sup>, ausser dem flüssigen, der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure entsprechenden Disubstitute vom Siedepunkte  $104^{\circ}$  bis  $107^{\circ}$  eine gleich zusammengesetzte starre Verbindung, welche bei  $73^{\circ}$ — $74^{\circ}$  schmilzt, in um so grösserer Menge, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher sich die Chlorirung des Nitrils vollzieht. Dieses starre Dichlorpropionitril ist in dem bei der Destillation des Rohproduktes nach der Entfernung des flüssigen Disubstitutes sich ergebenden und in der Kälte erstarrenden Rückstande in mehr oder weniger reinem Zustande enthalten und lässt sich aus demselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von Thierkohle, isoliren und reinigen. Da sich das starre Substitut durch geeignete Behandlung mit Schwefelsäure in dieselbe  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure überführen lässt<sup>2)</sup>, in welche das flüssige Dichlorpropionitril durch dasselbe Agens verwandelt wird, so durfte es als ein Polymeres des flüssigen  $\alpha$ -Dichlorpropionitrils angesprochen werden. Die weitere Frage nach dem Molekulargewichte der starren Verbindung blieb jedoch, da sie sich nicht unzersetzt in Dampf verwandeln liess und Mangels anderer beweisender That-sachen zunächst eine offene.<sup>3)</sup> Als dann später von dem

<sup>1)</sup> R. Otto, Ueber die Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl. Ann. Chem. **116**, 195 u. **132**, 181.

<sup>2)</sup> H. Beckurts u. R. Otto, Zur Kenntniss des festen Dichlorpropionitrils. Ber. **10**, 263.

<sup>3)</sup> Auch unter sehr vermindertem Luftdruck konnte das starre Substitut nur unter theilweiser Zersetzung destillirt werden. Dabei stieg das Thermometer fortwährend, schliesslich bis über  $200^{\circ}$ , und es blieb, als dann die Operation unterbrochen wurde, in der Retorte noch eine reichliche Menge theils zersetzten, theils unzersetzten Produktes.

Einen von uns in Gemeinschaft mit Beckurts<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde, dass aus dem flüssigen Dichlorpropionitril durch Behandlung mit Kalium oder Natrium, also durch Agentien, welche bekanntlich aus Propionitril Kyanäthin erzeugen, sich, wenn auch nur geringe Mengen von dem starren Derivat bilden, so erschien es erlaubt, diesen Körper als einen solchen anzusehen, der in demselben Verhältnisse zu dem flüssigen  $\alpha$ -Dichlorpropionitril steht wie das Kyanäthin zu dem Cyanäthyl. Soweit waren die Arbeiten über die Verbindung gediehen, als sie eine geraume Zeit durch andere Arbeiten und auch durch Mangel an Material so gut wie völlig unterbrochen wurden. Erst kürzlich haben dieselben wieder aufgenommen werden können und nun zu Resultaten geführt, welche die Constitution des interessanten Körpers bis zu einem gewissen Grade erkennen lassen und auch für die Frage nach der Natur des Kyanäthins und ähnlichen Verbindungen nicht ohne Bedeutung sein dürften. Wir glauben deshalb mit der Darlegung derselben nicht länger zögern zu sollen. Dabei möge es uns gestattet sein, auf einen Theil der früheren, in den betreffenden Mittheilungen nur ganz kurz erwähnten Arbeiten etwas ausführlicher zurückzukommen.

# I. Bildung des starren $\alpha$ -Dichlorpropionitrils aus dem flüssigen.

Es ist schon in einer der früheren Veröffentlichungen erwähnt worden, dass wir Gelegenheit hatten, eine gewisse Menge des flüssigen und anscheinend reinen Disubstitutes in einem nicht völlig schliessenden Gefässe spontan unter Abspaltung reichlicher Mengen von Salzsäure innerhalb einiger Monate fast völlig in das starre Disubstitut sich verwandeln zu sehn. Eine ähnliche Beobachtung hat mittlerweile Hr. Dr. Georg W. A. Kahlbaum gemacht und uns gütigst zur gelegentlichen Verwerthung mitgetheilt. Um zur  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure zu gelangen, leitete derselbe im directen Sonnenlichte bei einer Durchschnittstemperatur der Luft

<sup>1)</sup> H. Beckurts u. R. Otto, Ber. 11, 2040.

von 7° lange, ungefähr 4 Tage, gut getrocknetes Chlorgas in Propionitril, bis das Gas unabsorbirt hindurch ging; aus 200 Grm. Propionitril wurden nur etwa 6 Grm. des krystalinischen Substituts erhalten.<sup>1)</sup> Das abfiltrirte flüssige Produkt blieb nun in einem gut verschlossenen Gefässe ungefähr zwei Monate stehen und zeigte während dessen durchaus keinerlei Veränderungen.

Nach dieser Zeit wurde eine Probe, ungefähr 25 Grm. des Produktes, der Destillation unterworfen; dabei gingen unter Entwicklung von Chlor und Salzsäure nur etwa 5 Grm. zwischen 100° und 120° über (Siedepunkt des flüssigen  $\alpha$ -Dichlorpropionitrils 104°—107°). Nun wurde die Vorlage gewechselt und weiter destillirt; unter fortgesetztem Steigen des Thermometers und unter theilweiser, an der heftigen Dampfentwicklung kenntlichen Zersetzung gingen über 200° eine Flüssigkeit und weisse Dämpfe über, die zu einer kompakten, ungefähr 10,5 Grm. betragenden Krystallmasse erstarrten, welche nach dem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt und auch die sonstigen Eigenschaften des starren Dichlorpropionitrils zeigte. Ebenso ging die oben erwähnte, zwischen 100° und 120° erhaltene Fraction bei einer zweiten Destillation völlig in die feste Modifikation über unter Austritt von Salzsäure.

In der Hauptmenge des flüssigen Nitrils zeigten sich nun bald auch Krystalle, die bis 1 Cm. lang wurden, den Habitus klinorhombischer Säulen besaßen und aus dem starren Nitril bestanden. Unter sehr heftiger, andauernder Salzsäureentwicklung (mehrfach wurde der die Flasche verschliessende Kork mit Heftigkeit herausgeschleudert) durchwachsen innerhalb zweier Tagen diese Krystalle die ganze

<sup>1)</sup> Bei früheren Versuchen lieferten je 200 Grm. Propionitril, bei Siedhitze mit Chlor behandelt, nur 5 Grm. reines, starres Dichlorpropionitril, im Sommer ohne Zufuhr von Wärme chlorirt 34 Grm. und in kalter Jahreszeit unter sonst gleichen Bedingungen 75 Grm. der Verbindung, während die Ausbeute aus 50 Grm. Propionitril, die in Eis der Einwirkung des Gases unterworfen wurden, 39 Grm. des starren Rohproduktes betrug. Im letzteren Falle war dasselbe weiss und fast chemisch rein, in den anderen Fällen mehr oder weniger braun, durch harzige Stoffe verunreinigt und dieses umsomehr, je höher die Entstehungstemperatur war.

Flüssigkeit. Als keine weitere Krystallbildung mehr stattzufinden schien, wurde die Flüssigkeit abgetrennt, in flacher Schale unter die Glocke einer Luftpumpe gestellt und dann zur Entfernung der etwa auftretenden Gase evakuiert. Sofort trat interessanter Weise wieder Krystallbildung ein, und nach zweitägigem Stehen im luftverdünntem Raum war auch der letzte Rest des flüssigen Produktes in starres Dichlorpropionitril übergeführt. Im Ganzen wurden so aus den angewandten 200 Grm. Propionitril, nachdem einiges Material zu verschiedenen Probeversuchen verwendet war, immer noch fast 300 Grm. reinen, starren Dichlorpropionitrils erhalten! Was nun die Ursache der Bildung der festen Modification des Dichlorpropionitrils aus der flüssigen anbelangt, so dürfte diese in letzter Instanz in der Gegenwart der Salzsäure in beiden erörterten Fällen zu suchen sein. Mit dieser Annahme steht die schon in einer der früheren Abhandlungen erwähnte und wiederholt seitdem bestätigte Thatsache durchaus im Einklange, dass bei im übrigen gleichen Verhältnissen um so weniger der festen Modification bei der Chlorirung des Propionitrils sich bildet, je höher die Temperatur ist und umgekehrt. Denn abgesehen davon, dass eine höhere Temperatur an sich schon weniger geeignet erscheint, Polymerisation hervorzurufen, als eine niedere, verhütet sie auch, dass die beim Prozesse entstehende Salzsäure in so reichlicher Menge in der Flüssigkeit verbleibt, als dieses bei niederer Temperatur möglich ist, was natürlich, zugegeben, dass die Salzsäure die Polymerisation bedingt, die Bildung des festen Substituts einschränken muss. Die weitere Frage nach dem Verlaufe der Reaction anlangend, so gestatten die vorliegenden Thatsachen darauf noch keinen sicheren Schluss. Höchstens könnte man noch der Frage näher treten, ob die Salzsäure bloß mechanisch von dem Nitril aufgenommen werde und so die Polymerisation bedinge, oder ob sie nicht vielmehr mit jenem zunächst zu einer chemischen Verbindung zusammentrete, die sich dann unter geeigneten Bedingungen in das feste Chlorsubstitut und Salzsäure spalten könnte. Für die Annahme der Bildung einer intermediären Salzsäureverbindung, eine Annahme, die in Anbetracht dessen, dass

sich bekannter Massen Nitrile mit Bromwasserstoff und Blausäure und Propionitril<sup>1)</sup> auch mit Chlorwasserstoff zu vereinigen vermögen, an sich nichts befremdliches haben kann, spricht der von Hrn. Kahlbaum in seinen gütigen Mittheilungen an uns besonders betonte Umstand, dass die bei 100°—120° siedende Fraction aus dem kleinen Antheile seines Rohproduktes der Einwirkung von Chlor auf kühl gehaltenes Propionitril, die er leider nicht analysirt hat, bei nochmaliger Destillation, also unter Bedingungen, die der Bildung von polymeren Verbindungen eher hinderlich als förderlich sind, unter Salzsäureentwicklung völlig in das feste Disubstitut sich verwandelte, sowie die weitere auch von dem Einen von uns gemachte Beobachtung, dass beim Uebergange der flüssigen in die feste Modifikation bei gewöhnlicher Temperatur massenweise Salzsäure auftritt. Diesen schwer wiegenden Thatsachen gegenüber müssen wir fast annehmen, dass auch unser, als reines flüssiges  $\alpha$ -Dichlorpropionitril bezeichnetes Präparat, welches wir spontan bei gewöhnlicher Temperatur unter Salzsäureabspaltung sich polymerisiren sahen, aus der supponirten Salzsäureverbindung<sup>2)</sup> des flüssigen Substitutes bestand oder dieselbe wenigstens in wesentlichen Mengen enthielt. Leider entsinnen wir uns nicht, ob wir jenes Präparat damals analysirt haben. Jedenfalls existirt aber, was wir, vielleicht zum Ueberfluss, noch bemerken wollen, ausser jener Verbindung noch ein bei 104°—107° siedendes  $\alpha$ -Dichlorpropionitril, wie früher durch zahlreiche Analysen und später auch durch das chemische Verhalten der Verbindung unzweifelhaft festgestellt wurde.

Wenn man schliesslich nun die Annahme machen will, dass in dem flüssigen Nitrile die die Polymerisation be-

---

<sup>1)</sup> A. Michael u. J. T. Wing, Ueber die Constitution des Additionsproduktes von Chlorwasserstoff und Cyanäthyl, Am. Chem. J. 7, 71; Ber. 18, S. 378 (Referat). Vergl. auch P. Klason, Ueber das Radical Cyanur u. dessen Verbind. m. Halogenen. Ber. a. a. O. S. 496.

<sup>2)</sup> Versuche, das starre Substitut mit Salzsäure zu vereinigen, indem anhaltend das trockene Gas durch das eben bis auf den Schmelzpunkt erhitzte Nitril geleitet wurde, zeigten, dass unter diesen Umständen die Verbindung im wesentlichen keine Veränderung erfährt.

pingende Salzsäure mechanisch gelöst enthalten sei, so erklärt sich der Austritt derselben bei der Bildung des starren Polymeren selbstverständlich einfach aus der Aenderung des Aggregatzustandes. Wir gedenken übrigens diesen Gegenstand experimentell weiter zu verfolgen.

Versuche, durch anderere Agentien das flüssige  $\alpha$ -Dichlorpropionitril in die feste Modifikation überzuführen, haben entweder zu keinen oder doch noch nicht zu abgeschlossenen Resultaten geführt. In dieser Beziehung wollen wir hier nur noch erwähnen, dass durch Einwirkung von Natrium, Natriumamalgam oder Kalium auf das flüssige Disubstitut nur geringe Mengen des festen Nitrils entstehen, in überwiegender Menge undefinirbare, braune, theils wasserlösliche, theils in Wasser unlösliche Verbindungen, neben Cyanmetall gebildet werden, so dass eine Darstellungsmethode des festen Nitrils auf diese Reaction nicht gegründet werden kann.

Bekanntlich wird das Benzonitril durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure in namhafte Mengen von Cyanphenin verwandelt. Versuche, in analoger Weise unser flüssiges Dichlorcyanäthyl zu polymerisiren, haben rein negative Resultate ergeben.

Nach dem Vorgange von Klein und Pinner<sup>1)</sup> wurde 1 Volumen Dichlorpropionitrils mit dem gleichen und auch mit dem doppelten Volumen stark rauchender Schwefelsäure langsam, unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung vermischt. Auch nach monatelangem Stehen in gut schliessenden Gefässen war keine Spur von starrem Dichlorpropionitril in dem Produkte enthalten, vielmehr schien dasselbe wesentlich nur aus in heissem Wasser löslichem  $\alpha$ -Dichlorpropionamid zu bestehen. Ebenso wenig bewirkte ein Zusatz einer kleinen Menge reiner Pyroschwefelsäure zu dem flüssigen Nitril die Bildung auch nur der kleinsten Menge des polymeren Körpers.

---

<sup>1)</sup> Umwandlung der Nitrile in Imide III. Ber. 11, S. 764; Pinner, dies. Journ. [2] 30, 125.

## II. Ueberführung des starren $\alpha$ -Dichlorpropionitrils in $\alpha$ -Dichlorpropionsäure, resp. in Ester dieser Säure.

Wenn man das flüssige Dichlorpropionitril nach dem Vorgange von R. Otto und H. Beckurts<sup>1)</sup> mit etwa dem dreifachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser erwärmt, so wird es leicht und völlig glatt in  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure übergeführt, die sich in der Wärme ohne Schwierigkeit von der bei der Reaction entstehenden Lösung von Ammonsulfat trennen lässt. Ebenso lässt sich, wenn auch weniger leicht, das starre Substitut in  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure überführen. 250 Grm. desselben wurden mit der Schwefelsäuremischung längere Zeit im Oelbad auf etwa 180° erwärmt, wobei mehrere Male wegen heftigen Stossens, welches die Operation zu einer sehr unangenehmen machte und sorgfältige Ueberwachung derselben erheischte, Theile der Masse herausgeschleudert wurden. Als die auf der schwefelsauren Flüssigkeit schwimmende dunkle Oelschicht sich in Wasser klar löste, zum Beweis dafür, dass sie kein unverändertes Nitril mehr enthielt, wurde sie abgehoben und fractionirt. Man erhielt sich aus dem ungefähr 240 Grm. betragenden Rohprodukte 170 Grm. reiner, zwischen 186° und 189° siedender  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure. Aus 60 Grm. dieses Präparates wurden durch Auflösen in der doppelten Menge Methylealkohols und Behandlung der Lösung mit Salzsäure 70 Grm. rohen Methylesters dargestellt, der nach einmaligem Fractioniren 45 Grm. bei 144°—146° siedenden reinen Esters ergab. Aus einer Probe desselben konnte durch Schütteln mit wässrigem Ammoniak ohne Schwierigkeit bei 115°—116° schmelzendes  $\alpha$ -Dichlorpropionamid dargestellt werden, ein Beweis dafür, dass die fragliche Verbindung wirklich der angenommene Methylester war.

---

<sup>1)</sup> Eine einfache Methode zur Darstellung von Propionsäure aus Propionitril; Ber. 10, 262.

Wie sich die Nitrile und auch deren Halogensubstitute durch Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung nach der Methode von R. Otto und H. Beckurts<sup>1)</sup> direct in Ester der entsprechenden Säuren verwandeln lassen, so entstehen auch aus dem festen Dichlorpropionitril auf diesem Wege zusammengesetzte Aether. Aber es ist zu bemerken, dass die Umwandlung nur eine sehr unvollkommene war, dass der grösste Theil des Substitutes sich der Reaction entzog, so verschieden auch die Versuchsbedingungen gestaltet werden mochten. Das war der Fall bei den Versuchen der Ueberführung des Nitrils in den Methylester, wie bei denen der Verwandlung in den Aethylester. Doch konnte hier wie dort so viel von den entsprechenden Estern aus den Produkten isolirt werden, dass deren Identificirung theils durch Feststellung des Siedepunktes, theils durch Ueberführung in  $\alpha$ -Dichlorpropionamid völlig sicher möglich war. Reichlichere Mengen der Ester resultirten aus dem starren Substitute durch Erhitzen desselben mit einer Mischung aus Schwefelsäure und Methylalkohol, resp. Aethylalkohol.

### III. Verhalten des starren $\alpha$ -Dichlorpropionitrils gegen alkoholisches Ammoniak und Aetzkali.

Wenn man in geschlossener Röhre das starre Substitut mit einer genügenden Menge von alkoholischem Ammoniak auf etwa  $95^{\circ}$  erhitzt, bis die Flüssigkeit durch Wasser keine Trübung mehr erfährt, so ist das Nitril ganz glatt in  $\alpha$ -Dichlorpropionamid übergeführt; dieses konnte aus dem Verdunstungsrückstande der Lösung durch Aufnehmen desselben in heissem Wasser leicht in den charakteristischen, bei  $115^{\circ}$ — $116^{\circ}$  schmelzenden Blättchen dargestellt werden. Lässt man das Agens bei höherer Temperatur, etwa bei  $120^{\circ}$  einwirken, so resultiren nur geringe Mengen des Amids, vorwiegend in Alkohol unlösliche, kohleähnliche Zersetzungsprodukte.

Die Versuche der Einwirkung von alkoholischem Kali

---

<sup>1)</sup> Directe Ueberführung der Nitrile in Ester; Ber. 9, 1590.



auf das starre Disubstitut sind über das Stadium von orientierenden nicht hinausgekommen. Beim Erhitzen der beiden Verbindungen — die schon in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausscheidung von Chlorkalium auf einander reagiren — in geschlossener Röhre auf etwa  $95^{\circ}$  resultirten fast nur braune, wasserlösliche Verbindungen, Salze chlorhaltiger, organischer Säuren, Ammoniak und kleine Mengen von  $\alpha$ -Dichlorpropionamid (Schmelzpunkt  $115^{\circ}$ ). Beim Erhitzen des festen Nitrils mit alkoholischem Kali unter gewöhnlichem Drucke im Wasserbade, sublimirten bis zur völligen Ueberführung des Substitutes in wasserlösliche Körper, wozu eine geraume Zeit erforderlich war, reichliche Mengen von Ammoncarbonat in das an den Kolben angefügte Kühlrohr. Die der alkalischen Lösung nach dem Verjagen des Alkohols und nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure durch Aether entzogene dickliche Säure war chlorhaltig und schien ein Gemenge zu sein, in welchem, dem Geruche nach zu schliessen, kleine Mengen von Pyrotraubensäure enthalten sein konnten.

#### IV. Verhalten des starren $\alpha$ -Dichlorpropionitrils gegen Stickstofftrioxyd.

Dieses Agens wirkt auf das starre Nitril nicht ein. In eine Lösung desselben in Eisessig wurde anhaltend, während etwa 4 Stunden, ein Strom trocknen Stickstofftrioxydes geleitet, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, schliesslich unter gelindem Erwärmen. Aus der Lösung krystallisirte das starre Substitut völlig unverändert, in ganz farblosen Krystallen heraus.<sup>1)</sup>

#### V. Verhalten des starren $\alpha$ -Dichlorpropionitrils gegen Reduktionsmittel.

##### 1. Verhalten gegen Natriumamalgam.

Auch diese Versuche haben erst zu Resultaten geführt, welche kaum nach einer Richtung als abgeschlossen be-

<sup>1)</sup> Durch diese Behandlung lässt sich die Verbindung, welche meistens durch Farbstoff, der mittelst Umkrystallisirens aus Alkohol kaum zu beseitigen ist, mehr oder weniger gefärbt auftritt leicht in einen blendend weissen Zustand überführen.

trachtet werden können. Erwärmt man alkoholische Lösungen des starren Disubstitutes mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung im Wasserbade, so färbt sich die Lösung unter Entwicklung von Ammoniak und Abscheidung von Chlornatrium nach und nach dunkelbraun. Aus dem Rückstande der Verdunstung der von dem Natriumchlorid befreiten alkoholischen Lösung wurde durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure ein dunkles, chlorhaltiges Produkt erhalten, welches bei der Rectification grösstentheils zwischen  $130^{\circ}$  und  $160^{\circ}$  überging, und den Geruch flüchtiger Fettsäuren (Propionsäure?) zeigte.

## 2. Verhalten gegen Zink und Essigsäure.

a) Ueberführung in Tricyantriäthyl. Constitution des starren Dichlorpropionitrils. — Behandelt man das starre Substitut mit Zink und Essigsäure, so wird dasselbe unter Umständen zu einer Nitrilbase von der Zusammensetzung des Tricyantriäthyls reducirt.

100 Grm. des starren Nitrils wurden in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit so viel 95procentigem Weingeist übergossen, dass bei geringem Erwärmen eben Lösung erfolgte, welche wir dann mit etwa 300 Grm. granulirten Zinks und hierauf mit etwa 50 Ccm. Eisessig versetzten. Nach einigen Augenblicken erwärmte sich die Flüssigkeit bis zum lebhaftesten Sieden, so dass der Process durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser gemässigt werden musste. Durch abwechselndes Herausnehmen des Kolbens aus dem Kühlwasser und Einsenken in dasselbe wurde nun die Reaction so regulirt, dass nur noch ein mässiges Aufwallen der Flüssigkeit stattfand. Als nach Verlauf von etwa einer halben Stunde nur noch eine sehr geringe Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen war, wurde ein neuer Zusatz von 30—40 Ccm. Eisessig gemacht und dann auf dem Wasserbade während etwa 6 Stunden weiter und zwar auf etwa  $70^{\circ}$  erwärmt, bei welcher Temperatur eine lebhafte, aber durchaus nicht stürmische Gasentwicklung sich vollzog. Als dann die Flüssigkeit, welche sich während

der ersten Reaction ziemlich braun gefärbt hatte, hellweingelb geworden war, wurde sie von den ungelösten Granalien abgessogen, in flacher Schale im Wasserbade zur Entfernung des Essigäthers und des grössten Theiles des Alkohols eingedampft, hierauf mit Wasser verdünnt, mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natrium bis zur völligen Ausfällung des Zinks versetzt und das Filtrat vom Zinkcarbonat anhaltend und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Ausschüttelungen hinterliessen nach dem Abdunsten des Aethers schliesslich bei gelinder Wärme ein dickliches Oel, welches sich unter dem Exsiccator in gelblichweisse, durchsichtige, theilweise 4 Cm. lange und mehrere Millimeter dicke, zugespitzte, eisblumenartige Nadeln verwandelte, die durch etwas gelbliches Oel verunreinigt waren, von dem sie aber leicht durch Pressen zwischen Papier befreit werden konnten. Die Ausbeute an diesen Krystallen betrug ungefähr 12,5 Grm. Dieselben erwiesen sich als chlorfrei, besaßen die Zusammensetzung des Cyanäthyls und waren, wie aus ihrer Dampfdichte sich ergab, Tricyantriäthyl, also ein Cyanurtriäthyl. Um die Verbindung behufs ihrer Analyse und Dampfdichtebestimmung in den Zustand völliger Reinheit überzuführen, wurde sie der Destillation unterworfen und das bei  $193^{\circ}$ — $195^{\circ}$ , dem Siedepunkt des reinen Körpers, Uebergehende, welches fast die ganze Menge des Produktes ausmachte und in der Kälte schnell erstarrte, für sich aufgefangen.

I. 0,2071 Grm. desselben gaben 0,4989 Grm. Kohlensäure und 0,1742 Grm.  $H_2O$ , entsprechend 0,1360 Grm. = 65,67% Kohlenstoff und 0,01935 Grm. = 9,34% Wasserstoff.

II. 0,1034 Grm. gaben bei 768 Mm. B. und  $21^{\circ}$  23,0 Ccm. Stickstoff = 0,00264684 Grm. = 25,59%.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9H_{15}N_3$	I.	II.
$C_9 = 108 = 65,45$	65,67	—
$H_{15} = 15 = 9,09$	9,34	—
$N_3 = 42 = 25,45$	—	25,59
165	99,99	

I. 0,0899 Grm. der Verbindung verdrängten im Diphenylamin-

dampfe erhitzt bei 756 Mm. B. und  $15^{\circ}$  13,0 Ccm. Luft, woraus sich die Dampfdichte zu 5,77 ergibt.

II. 0,0943 Grm. derselben Verbindung verdrängten bei 760 Mm. B. und  $17^{\circ}$  12,6 Ccm. Luft, entsprechend einer Dampfdichte von 6,18. Die berechnete Dampfdichte für eine Verbindung der Molekularformel  $C_9H_{15}N_3$  beträgt 5,65 (Gefunden i. D. aus I u. II 5,97.)

Die Tricyanverbindung bildet vollkommen farblose, durchsichtige, stark glasglänzende, langgestreckte hexagonale Prismen (nach gütigen Mittheilungen des Hrn. Dr. Vater in Dresden); sie schmilzt schon bei  $29^{\circ}$ , löst sich äusserst leicht in Aether, Alkohol, Chloroform und Petroleumäther, weit weniger in Wasser und riechen, namentlich beim gelinden Erwärmen, eigenthümlich an Opium oder frische Mohnköpfe erinnernd narkotisch. Der Dampf bewirkt Eingenommenheit des Kopfes. Die gesättigte wässrige Lösung reagirt neutral, schmeckt kühlend, zugleich brennend, an Menthol z. B. erinnernd, und wird ähnlich einer wässrigen Lösung von Coniin, Chloroxaläthylin<sup>1)</sup>, oder Kyanconiin<sup>2)</sup> schon durch die Wärme der Hand sehr deutlich milchig getrübt, in Folge davon, dass sich die Verbindung in kleinsten Tröpfchen ausscheidet. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder klar.

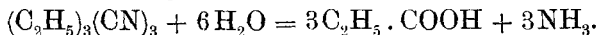
Die Verbindung siedet, wie bereits gesagt, zwischen  $193^{\circ}$  und  $195^{\circ}$ , verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in reichlicher Menge und sublimirt unter Umständen. Kleine Mengen im Uhrsälchen über Schwefelsäure gestellt, verschwinden bald. Reichlicher als in reinem Wasser löst sie sich in salzsäurehaltigem Wasser, sehr leicht ist sie in concentrirter Salzsäure löslich. Die kalt bereitete Lösung in verdünnter Salzsäure giebt bei gewöhnlicher Temperatur mit Platinchlorid keine Fällung; erwärmt man sie aber damit im Wasserbade, wenn auch nur schwach, so fällt fast sofort ein gelbes, krystallinisches Platindoppelsalz nieder. Die Natur dieses wurde noch nicht endgültig festgestellt; es darf aber angenommen werden, dass es keineswegs das Platindoppelsalz der Cyanurverbindung darstellte, sondern das Chloroplatinat einer daraus durch Zersetzung hervor-

<sup>1)</sup> O. Wallach, Ber. 7, 326.

<sup>2)</sup> v. Meyer, dies. Journ. [2] 22, 280.

gegangenen andere Base, vielleicht auch ein Gemisch mehrerer Chloroplatinate.<sup>1)</sup>

Durch Erhitzen mit Salzsäure wird die Tricyan-Verbindung glatt in Ammoniak und Propionsäure zerlegt, nach der Gleichung:



Einige Gramm des Körpers wurden mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre 2—3 Stunden auf etwa 115° erhitzt. Beim Erkalten des Rohrinhaltes schied sich eine sehr reichliche Menge eines weissen, krystallinischen Körpers aus, der sich bei näherer Prüfung als Chlorammonium ergab.

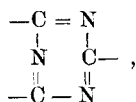
0,1153 Grm. des daraus durch Fällung mittelst Platinehlorid dargestellten Platindoppelsalzes gaben 0,0504 Grm. = 43,7% Platin. Ammoniumplatinehlorid enthält 43,8% Platin.

Nach Beseitigung des Salmiaks gab die Flüssigkeit an Aether eine reichliche Menge einer in Wasser löslichen, der Essigsäure ähnlich riechenden Säure ab, die durch ihr Natriumsalz und Silbersalz als Propionsäure erkannt wurde.

0,2196 Grm. des aus Alkohol umkrystallisirten und dann bei 100° getrockneten Natriumsalzes gaben 0,1622 Grm. Natriumsulfat = 0,05254 Grm. = 23,92% Natrium.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COONa}$  enthält 23,96% Natrium.

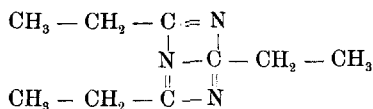
0,1740 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes lieferten 0,1038 Grm. = 59,65% Silber. Berechnet für  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{COOAg}$  59,66% Silber.

Was nun die Frage nach der Constitution des aus dem starren  $\alpha$ -Dichlorpropionitril auf dem Wege der Reduction mittelst Zink und Essigsäure erzeugten Produktes anlangt, so lässt sich dasselbe nach Bildung, molekularer Zusammensetzung und chemischem Verhalten nur als das Triäthyltricyan auffassen, dessen Struktur, wenn man in dem Tricyan die Atome in der aus der folgenden Formel sich ergebenden Weise verknüpft annehmen will:



<sup>1)</sup> Eine Probe des bei 195° getrockneten Platinsalzes ergab 41,4% Platin. Methyaminchloroplatinat enthält 41,6% Platin.

in der Formel:



ihren Ausdruck finden würde. Dass in der Verbindung die Alkyle mit dem Kohlenstoff des Cyans verbunden sind, wie in allen sogenannten echten Cyanverbindungen, darf aus ihrer Entstehung aus einer echten Cyanverbindung, dem Propionitril, namentlich aber aus der Bildung von Ammoniak und Propionsäure bei ihrer Zersetzung mittelst Salzsäure entnommen werden; wäre sie eine Isocyanverbindung, so hätte sie dabei Aethylamin und Ameisensäure geben müssen. In dieser Beziehung gleicht sie dem Polymerisationsprodukte des Benzonitrils, dem Kyaphenin, welches durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 220°, wie Engler nachgewiesen hat, ganz analog dem Triäthyltricyan, in Jodammonium und Benzoësäure übergeführt wird.<sup>1)</sup> Unsere Verbindung stellt somit das dem Kyaphenin vergleichbare Kyanäthin dar, ein Isomeres des durch Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl entstehenden und mit basischen Eigenschaften ausgestatteten Kyanäthins, einer Verbindung, welche, wie E. v. Meyer unter Hinweis auf seine Arbeiten über dieselbe vor nicht sehr langer Zeit gegenüber P. Klason<sup>2)</sup> klarzustellen Veranlassung gehabt hat, keineswegs eine dem Kyaphenin vergleichbare Cyanurverbindung sein kann, vielmehr mindestens ein Stickstoffatom in Form einer Amidogruppe enthalten und danach eine ganz andere Constitution besitzen muss. Kyaphenin hat, wie unser Cyanurtriäthyl, keine basische Eigenschaften, dagegen Kyanäthin und Kyanmethin. Letztere werden durch Stickstofftrioxyd unter Abspaltung von NH<sub>2</sub> in Hydroxylverbindungen übergeführt, müssen also Amidoverbindungen sein. Auch Salzsäure führt das Kyanäthin unter Abspaltung von NH<sub>2</sub> in eine Hydroxylverbindung über, während durch dies Agens unsere Tricyan-

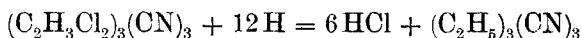
<sup>1)</sup> Engler, Ann. Chem. 149, 310.

<sup>2)</sup> Synthese von Kyanphenin, dies. Journ. [2] 35, 82; E. v. Meyer: Bemerkungen zu dieser Abhandlung, das. S. 84.

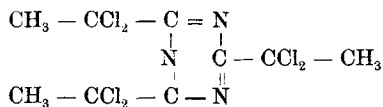
verbindung, wie gesagt, zu Propionsäure und Ammoniak verwandelt wird, und analog sich das Kyaphenin gegen Jodwasserstoff verhält.

Es soll nun unsere Aufgabe sein, den weiteren Beweis dafür, dass das Tricyantriäthyl aus starrem Dichlorpropionitril die dem Kyaphenin entsprechende Aethylverbindung ist, durch dessen Synthese aus Cyanursäure zu erbringen, nachdem P. Klason bekanntlich kürzlich das Kyaphenin durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Cyanurchlorid und Brombenzol synthetisch erhalten hat, so gering auch den negativen Resultaten von Klason gegenüber die Aussicht auf Erfolg sein mag.<sup>1)</sup>

Ist unsere auf dem Wege der Reduktion aus dem starren  $\alpha$ -Dichlorpropionitril nach Gleichung:



hervorgegangene Verbindung nun wirklich Triäthylcyanur, so wird deren Muttersubstanz die der Formel:



entsprechende Struktur besitzen, würde also als eine Verbindung des Radicals Cyanur mit den drei einwerthigen Radicalen  $CH_3 - CCl_2$  sein und könnte als Cyanurtridichloräthyl oder schlechtweg als Hexachlorcyanurtriäthyl bezeichnet werden. Dass auch diese Verbindung nicht der Kategorie des Kyanäthins angehören kann, dürfte, abgesehen von allem Anderen (z. B. dem Verhalten gegen Schwefelsäure) aus ihrem Indifferentismus gegenüber Stickstofftrioxyd entnommen werden können. Wäre sie eine dem Kyanäthin analoge Verbindung, so würde sie durch salpetrige Säure, wie dieses, muthmasslich in eine analoge Verbindung übergeführt worden sein.

---

<sup>1)</sup> Klason gelang die Synthese der Verbindung aus Cyanurchlorid und Jodäthyl mittelst Natrium nicht.

Leider hat es uns bis jetzt noch nicht gelingen wollen, die zur Steigerung der Ausbeute an dem interessanten Reduktionsprodukte des starren Dichlorpropionitrils erforderlichen Bedingungen zu ermitteln. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem wir wiederum etwa 100 Grm. des starren Nitrils in Arbeit nahmen, und der sauren Flüssigkeit direct, ohne vorherige Entfernung des Zinks, das Reactionsprodukt durch Aether entzogen, wurde ungefähr dieselbe Menge von Cyanurtriäthyl wie bei dem ersten Versuche erhalten, in beiden Fällen also beiläufig nur der dritte Theil der berechneten Ausbeute. Wir bemerken, dass schon kurze Zeit nach dem Verlauf der ersten stürmischen Reaction — siehe oben — die Flüssigkeit keinen durch Wasser fällbaren Körper, also kein unverändertes starres Dichlorpropionitril mehr enthielt, in diesem Stadium gab sie aber an Aether einen noch chlorhaltigen nicht erstarrenden Körper ab, Beweis dafür, dass die Reduktion noch keine vollständige sein konnte. Diese offenbaren Zwischenprodukte zu isoliren, ist uns noch nicht geglückt. Ebenso wenig wissen wir, in welche Verbindung oder Verbindungen der Antheil des starren Substitutes, welcher bei der Reaction sich nicht in Gestalt von Cyanurtriäthyl ergiebt, übergeführt wird. In Anbetracht der schon erörterten Thatsache, dass das Cyanuräthyl durch Salzsäure in Ammoniak und Propionsäure übergeführt wird, erscheint es möglich, dass ein Theil der Cyanurverbindung bei dem Processe eine ähnliche oder gleiche Zersetzung erfährt, und dass sich daraus die geringe Ausbeute erklärt. Doch haben wir bisher vergeblich nach Propionsäure unter den Produkten gesucht; flüchtige Basen scheinen mit dem Wasserstoff während der Reaction nicht zu entweichen.

b) Ueberführung des starren Dichlorpropionitrils in eine Base von der Formel  $C_9H_{16}N_2$ .

Wir erhielten diese Verbindung, die wahrscheinlich ein Produkt einer weiter gehenden Reduction des starren Dichlorpropionitrils darstellt, zum ersten Male bei der Einwirkung von Zink auf eine mit Alkohol und Wasser verdünnte



Lösung des Substituts in Eisessig, indem wir im übrigen wie bei dem zuerst beschriebenen Versuche operirten, d. h. nach Beendigung der Reaction, schliesslich durch Erwärmen der essigsäuren Flüssigkeit mit den Zinkgranalien, mit Natriumcarbonat fällten, das Filtrat wiederholt mit Aether ausschüttelten und den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung, eine anfangs ölige, bald erstarrende, nur wenig gefärbte Masse nach dem Abpressen zwischen Fliesspapier entweder durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther oder durch fractionirte Destillation, wobei wir das zwischen  $270^{\circ}$  und  $275^{\circ}$  Uebergehende für sich auffingen, reinigten. Der letzte Weg führte hier wie bei dem Cyanurtriäthyl am schnellsten zum Ziele. Es scheint die Verbindung, die wir wiederholt erhielten, immer dann zu entstehen, wenn bei der Reaction eine reichlichere Menge von Essigsäure vorhanden ist, was der Annahme, dass sie das Produkt einer weitergehenden Reduction des starren Dichlorsubstitutes darstellt, durchaus entspricht. Mit dieser Annahme steht ferner die Thatsache im Einklange, dass bei der Reaction Ammonsalz entsteht.

Die Ausbeute bleibt auch hier weit hinter der Berechnung zurück; sie betrug ungefähr 33% der theoretischen.

I. 0,2444 Grm. der Verbindung gaben 0,6380 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,1740 Grm. = 71,19% Kohlenstoff und 0,2283 Grm. Wasser, entsprechend 0,02537 Grm. = 10,4% Wasserstoff.

II. 0,1162 Grm. derselben gaben bei 756 Mm. B. und  $16^{\circ}$  18,8 Ccm. = 0,02180216 Grm. = 18,7% Stickstoff.

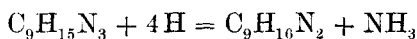
Aus diesen Daten ergibt sich als empirische Formel für die Verbindung  $C_9H_{16}N_2$ .

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
$C_9 = 108 = 71,1$	71,19	—
$H_{16} = 16 = 10,05$	10,4	—
$N_2 = 28 = 18,4$	—	18,7

---

152

Was die Eigenschaften dieser Verbindung anbelangt, die aus der zunächst sich bildenden Cyanurverbindung nach Gleichung:



entstehen könnte, so krystallisirt dieselbe aus Petroleumäther in seide- bis atlasglänzenden wawellitartig gruppirten, langen, dünnen Nadeln oder durchscheinenden Tafeln, welche, nach den Symmetrieverhältnissen zu schliessen, dem schief rhombischen System angehören, auf den Tafelflächen Perlmutterglanz, auf den anderen Glasglanz zeigen, keinen Geruch besitzen, intensiv bitter schmecken, bei  $111^\circ$  schmelzen und bei etwa  $273^\circ$  ohne Zersetzung destilliren. Die Dämpfe reizen ungewöhnlich stark zum Husten. Mit den Wasserdämpfen lässt sich die Verbindung nicht verflüchtigen; sie ist leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, weniger in Petroleumäther, noch weniger in Wasser löslich.<sup>1)</sup> Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, und in der That stellt die Verbindung eine einsäurige Base dar, welche z. B. mit Salzsäure sich zu einem beständigen Salze vereinigt, das mit Chlorplatin ein Doppelsalz eingeht.

Das salzsaure Salz wurde durch Lösen der Base in verdünnter Salzsäure und Abdampfen in gelinder Wärme dargestellt. Es entstehen gut ausgebildete, farblose, schwach glasglänzende, prismatische Nadeln, die sehr leicht in Alkohol und in Wasser löslich waren, auch etwas in Aether sich zu lösen schienen, und bitter schmeckten.

0,1790 Grm. der bei  $100^\circ$  ohne Gewichtsverlust getrockneten Verbindung gaben 0,1361 Grm. Chlorsilber, entsprechend 0,0337 Grm. = 18,82% Chlor.

Die Formel  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{N}_2$ , HCl verlangt 18,83% Chlor.

Chloroplatinat. Dieses fällt in gelben Flocken auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Platinchlorid zu einer nicht zu verdünnten Lösung des salzsauren Salzes der Base. Der Niederschlag löst sich ziemlich leicht in siedendem Weingeist und auch in Wasser und krystallisirt aus einer dieser Lösungen in Form kleiner orangegelber, abgerundeter und doppeltbrechender Körner.

---

<sup>1)</sup> Bei Winterkälte kann man die Verbindung auch leicht aus ganz verdünntem Alkohol in Krystallen erhalten.

0,5764 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1578 Grm. = 27,39 % Platin.

0,2722 Grm. des gleichen aus Base einer anderen Darstellung erhaltenen Salzes gaben 0,0741 Grm. = 27,2 % Platin.

Der Formel  $(C_9H_{15}N_2, HCl)_2PtCl_4$  entsprechen 27,5 % Platin.

**Silbersalz.** Wenn man die Lösung des salpetersauren Salzes der Base nach dem Zusatz von Silbernitrat mit Ammoniak neutralisirt, so scheidet sich ein weisser, flockiger, in Ammoniak schwer, leicht in Salpetersäure löslicher Niederschlag aus.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Silberverbindung aus Base verschiedener Darstellung gaben folgende Resultate.

0,0975 Grm. lieferten 0,0394 Grm. = 40,4 % Silber.

0,0615 Grm. lieferten 0,0248 Grm. = 40,3 % Silber.

0,1306 Grm. lieferten 0,0523 Grm. = 40,05 % Silber.

Berechnet für  $C_9H_{15}AgN_2 + \frac{1}{2}H_2O = 40,29\%$  Silber.

Zu einer vollständigen Analyse gebrach es leider an Material.<sup>1)</sup>

Weitere Mittheilungen über das Cyanurtriäthyl, wie auch die zuletzt beschriebene Base, behalten wir uns vor.<sup>2)</sup> Bei dieser Gelegenheit wollen wir nur noch bemerken, dass die Lösung die Imidbase in schwefelsäurehaltigem Wasser

<sup>1)</sup> Vielleicht ist diese Verbindung aus der Base durch Eintritt eines At. Silber an Stelle von Wasserstoff entstanden; dies würde dafür sprechen, dass die Base ein Imidradical enthält. Vielleicht ist jene aber ein Doppelsalz von der Zusammensetzung:  $(C_9H_{15}N_2)_2(AgNO_3)_3$ , welches 39,8 % Ag enthält. (Die Verbindung  $C_9H_{15}AgN_2$  enthält 41,7 % Ag).

<sup>2)</sup> Bisher haben wir bei unseren Versuchen immer nur den einen oder anderen dieser Körper erhalten. Sollten bei veränderten Versuchsbedingungen etwa beide neben einander entstehen, so würde deren Trennung muthmasslich eine sehr einfache Aufgabe sein. Da die eine Verbindung einen ausgeprägten basischen Charakter besitzt und ihr Acetat wohl nicht aus essigsaurer Lösung in Aether eingehen wird, so könnte man der sauren Lösung zunächst das Triäthylcyanur durch Aether entziehen und dann nach dem Uebersättigen mit kohlensaurem Natrium die Base in Aether überführen.

mit Quecksilberchlorid und einer Reihe anderer allgemeiner Alkaloidreagentien (z. B. Jodlösung, Nessler's Reagens, Kaliumwismuthjodid) Niederschläge giebt.

## VI. Krystallographisches über das starre $\alpha$ -Dichlorpropionitril.

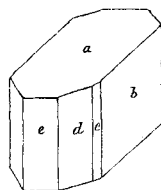
Mit der Untersuchung der krystallographischen Eigenthümlichkeiten des Chlorsubstitutes des Cyanurtriäthyls hat sich schon vor längerer Zeit auf die Anregung des Einen von uns im Laboratorium des Hrn. Prof. Groth Hr. Shadwell und später auch Hr. Kahlbaum gelegentlich seiner interessanten Beobachtungen über die spontane Bildung der Verbindung aus dem flüssigen Substitute beschäftigt. Es mögen schliesslich die Resultate dieser Untersuchungen hier einen Platz finden.

Die Verbindung stellt klinorhombische (monosymmetrische) Säulen von verschiedenem Habitus dar.

1. Die aus dem flüssigen Nitrile ausgeschiedenen Krystalle waren mehr säulenförmig und schlank.

2. Die aus sehr verdünnten Lösungen erhaltenen Krystalle bestanden aus eigenthümlich tafelförmig gebildeten Platten.

3. Die aus Aether oder Alkohol ausgeschiedenen, auf welche sich die Messungen des Hrn. Kahlbaum beziehen, waren dick säulenförmig (vergl. Fig.) oder durch Vorherrschen von  $(\infty P \infty)$  mehr tafelförmig ausgebildet und von starkem Glasganze. Die kleine auf der Figur angegebene Fläche  $c$  ( $\infty P n$ ) konnte nur an einem der gemessenen Krystalle aufgefunden werden.



### Messungen.

		Kahlbaum:	Shadwell:	Berechn.:
(001) OP	: (100) $\infty P \infty$	104° 35'	104° 28'	—
(001) OP	: (010) $\infty P n$	90° —	—	—
(010) $\infty P \infty$	: (110) $\infty P$	121° 2'	121° 21'	—

	Kahlbaum:	Shadwell:	Berechn.:
(100) $\infty P \infty : (110) \infty P$	148° 45'	—	—
(010) $\infty P \infty : \infty P \bar{n}$	170° 17'	—	—
(010) $\infty P \infty : (\bar{1}11) P$	—	115° 17'	—
(010) $\infty P \infty : (111) -P$	—	110° 7'	—
(010) $\infty P \infty : (021) 2P \infty$	—	137° 57 $\frac{1}{2}$ '	137° 53'

#### Axenverhältniss.

Nach Shadwell's Messung  $a:b = 0,6291:1$

„ Kahlbaum's „  $a:b = 0,6266:1$

„ Shadwell's „  $b:c = 1:0,5710$ .

Axenschiefe  $s$  nach Shadwell 75° 32', nach Kahlbaum 75° 25'.

Shadwell giebt ausserdem an:

Spaltbarkeit nach (001) OP.

Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

#### Nachschrift.

Wir glauben jetzt einer Methode auf der Spur zu sein, die eine weit bessere, vielleicht annähernd quantitative Ausbeute an Cyanurtriäthyl aus dem starren Substitute ergiebt; diese beruht darauf, dass man Zinkstaub, ohne jeden weiteren Zusatz auf die alkoholische Lösung des Dichlorpropionitrils bei Wasserbadwärme einwirken lässt. Einige, allerdings nur mit kleinen Mengen von Material angestellte Orientirungsversuche haben zu sehr ermuthigenden Resultaten geführt.

Braunschweig, im Juni 1887.