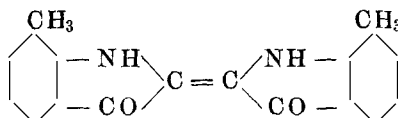


Die Färbung, welche auf Baumwolle bei Anwendung der Küpe erzielt wird, ist ein wenig grünlicher als bei gewöhnlicher Indigoküpe; die Sulfosäure färbt dagegen Wolle aus saurem Bade mit weit röthlicher Nüance, wie dies bei Indigcarmin der Fall ist.

Vielleicht ist der erwähnte Farbstoff identisch mit dem sogenannten Metamethylindigo der Firma Meister, Lucius & Brüning in Höchst, welcher aus Nitrometatoluylaldehyd und Aceton erhalten wurde<sup>1)</sup>. Dem aus *o*-Tolylglycin gewonnenen Körper kommt seiner Bildung nach wohl die Formel zu:



Um sonst nicht zu vermeidende Verwechselung mit einem Indigokörper, dessen Imidwasserstoffatome substituiert sind, unmöglich zu machen, schlage ich vor, den aus *o*-Tolylglycin erhaltenen Farbstoff *o*-Toluolindigo zu nennen, die in den Imidgruppen substituierten Indigokörper aber nach dem Vorgang von Baeyer's als Dimethyl-, Diäthyl- etc. -indigo zu bezeichnen.

Nur durch eine analog und streng durchgeführte Namengebung wird es möglich sein, die grosse Reihe der nach meinem Verfahren darstellbaren Indigofarbstoffe und deren Derivate leicht und übersichtlich zu unterscheiden.

Zürich, techn.-chem. Laboratorium des Polytechnikums.

# 171. Carl Hell und Chuna Kitrosky: Ueber die Bildung von Nitrilen bei der Oxydation mit Salpetersäure.

(Eingegangen am 3. April.)

Vor kurzer Zeit machte Wahlforss<sup>2)</sup> einige Mittheilungen über das Auftreten von Nitrilen in den Oxydationsproducten des Ricinusöls. Wir waren zu derselben Zeit mit der Oxydation grösserer Mengen von Ricinusöl zum Zwecke der Darstellung der höheren Dicarbonsäuren beschäftigt und hatten dabei auch die bei der Oxydation entstehenden flüchtigen Producte mit berücksichtigt, wobei wir zu ganz ähnlichen

<sup>1)</sup> D. Pat. No. 21683 vom 2. Juli 1882.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, Ref. 404.

Resultaten gelangt sind wie Wahlforss. Ausser einer Reihe von Fettsäuren, unter denen vorwiegend Oenanthylsäure und Capronsäure sich vorfinden, erhielten wir ein neutrales Oel, welches stickstoffhaltig sich erwies und aus einem Gemenge der von Wahlforss untersuchten Nitrile bestand. Prof. Wahlforss in Helsingfors hatte die Güte, uns seine ausführlichen Mittheilungen, welche in den Verhandlungen der finnischen Gesellschaft<sup>1)</sup> erschienen sind, zu übersenden, und wir entnehmen daraus, dass wir den daselbst verzeichneten Beobachtungen nicht mehr viel Neues hinzuzufügen haben. Da wir jedoch bezüglich der Bildung dieser Nitrile zu eigenthümlichen Resultaten gelangt sind, so dürfte es nicht überflüssig sein, in aller Kürze über die Verarbeitung der aus dem Ricinusöl entstehenden flüchtigen Oxydationsproducte, des sogenannten Tilley'schen Oels, zu berichten.

Bekanntlich entstehen bei der Oxydation des Ricinusöls mit starker Salpetersäure einerseits eine ganze Reihe zweibasischer Säuren neben einem nicht flüchtigen stickstoffhaltigen Oel, andererseits eine Reihe flüchtiger Producte, in denen schon von Tilley als wesentlicher Bestandtheil Oenanthylsäure nachgewiesen wurde. Werden diese Letzteren mit Sodalösung neutralisirt und dann einer Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so erhält man ein auf dem Wasser schwimmendes Oel von eigenthümlichem, etwas an Bittermandelöl erinnernden Geruch, welches völlig neutral reagirt und die Lassaigue'sche Stickstoffreaction in ausgezeichneter Weise zeigt. Wird das Oel mit Chlorcalcium getrocknet und für sich der fractionirten Destillation unterworfen, so beginnen die ersten Antheile schon bei 130° überzugehen und der Siedepunkt steigt fortwährend gleichmässig bis 210°, bei welcher Temperatur beinahe alles bis auf einen unbedeutenden dickflüssigen Rückstand übergegangen ist, der nur noch schwach die Stickstoffreaction zeigt. Durch öfters wiederholte fractionirte Destillation gelang es uns, ausser den von Wahlforss aufgefundenen Nitrilen, dem Capronitril, Oenanthonitril und Caprylonitril, auch das Valeronitril und wahrscheinlich auch das Butyronitril zu isoliren. Das Letztere haben wir allerdings nicht genauer untersuchen können, da es in sehr untergeordneter Menge auftritt. Durch fractionirte Destillation haben wir folgende Producte abgeschieden.

- I. Fraction: eine sehr geringe Menge eines bei 120 — 130° siedenden Oels, wahrscheinlich das (Butyronitril).
- II. Fraction: eine verhältnissmässig immer noch geringe Menge vom Siedepunkt 140 — 143° (Valeronitril).
- III. Fraction: Hauptmenge vom Siedepunkt 164 — 165° (Capronitril).

---

<sup>1)</sup> Öfvers. Finska Vetensk. Soc. Förhandl. T. XXXII.

IV. Fraction: gleichfalls bedeutende Menge vom Siedepunkt 180 bis 185° (Oenanthonitril).

V. Fraction: eine geringe Menge vom Siedepunkt 200 — 205° (Caprylonitril).

Die nähere Untersuchung dieser Producte bewerkstelligten wir in folgender Weise.

Die Fraction vom Siedepunkt 140 — 143° gab bei der Elementaranalyse folgendes Resultat:

1) 0.285 g Substanz verbrannten zu 0.7502 g Kohlensäure und 0.2673 g Wasser.

2) 0.302 g Substanz liefern 41.8 ccm Stickstoff bei 20° und Wasserstoff = 742 mm.

	Gefunden	Berechnet.
C <sub>5</sub>	71.8	72.3 pCt.
H <sub>9</sub>	10.4	10.8 »
N	17.2	16.8 »
	99.4	100 pCt.

Beim Kochen mit alkoholischem Natronhydrat und Zersetzen des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure geht bei der Destillation mit den Wasserdämpfen eine Säure über, die schon am Geruch als Valeriansäure sich erkenntlich macht. Ein mit dieser Säure dargestelltes Silbersalz ergab folgendes Resultat:

0.1841 g Silbersalz gaben nach dem Glühen 0.095 g Silber, entsprechend 51.6 pCt.; das valeriansaure Silber verlangt 51.7 pCt.

Es ist ausser Zweifel, dass wir es hier mit dem wahrscheinlich normalen Valeronitril zu thun haben.

Bei den übrigen Nitrilen, welche schon von Wahlforss genauer untersucht worden sind, beschränkten wir uns auf eine Stickstoffbestimmung des Nitrils und auf die Ermittlung des Silbergehalts im Silbersalz der durch Verseifen daraus gewonnenen Säure. Die Verseifung selbst führten wir in diesen Fällen nicht mehr durch Kochen mit alkoholischem Kali, sondern durch Erhitzen mit starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° aus.

Die III. Fraction vom Siedepunkt 164 — 165° gab bei der Stickstoffbestimmung folgendes Resultat:

0.2865 g Substanz gaben 36.0 ccm Stickstoff bei t° = 20 und b = 737 mm.

	Gefunden	Ber. für C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N
N	14.9	14.4 pCt.

Ein anderer Theil wurde mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt, wobei eine reichliche Ausscheidung von Salmiak stattfand. Die durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser von Salzsäure befreite Säure siedete bei 206 — 207°. Ihr Silbersalz erwies sich als capronsaures Silber.

0.2464 g Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0.1176 g Silber, entsprechend 47.7 pCt.

	Ber. für $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COO Ag}$
Ag	48.3 pCt.

Die IV. Fraction vom Siedepunkt  $180 - 185^\circ$  erwies sich nach der Stickstoffbestimmung als Oenanthonitril.

0.272 g gaben 28.2 ccm Stickstoff bei  $14^\circ$  und  $b = 737$  mm.

	Gefunden	Ber. für Oenanthonitril
N	11.8	12.6 pCt.

Mit concentrirter Salzsäure erhitzt erhielten wir eine Säure, die alle Eigenschaften der Oenanthylsäure besitzt.

0.234 g ihres Silbersalzes hinterliessen nach dem Glühen 0.1076 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COO Ag}$
Ag	45.9	45.5 pCt.

Die letzte Fraction vom Siedepunkt  $200 - 205^\circ$  lieferte bei der Stickstoffbestimmung Resultate, welche weniger gut mit den theoretisch für das Caprylonitril sich berechnenden Werthen übereinstimmten, was jedoch auf die grössere Schwierigkeit der Reinabscheidung dieser Fraction von beigemengten, nicht stickstoffhaltigen Verunreinigungen zurückzuführen sein wird.

0.313 g Caprylonitril gaben bei der Verbrennung 26.0 ccm. N. bei  $t^\circ 12$  und  $H = 740$  mm.

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CN}$
N	9.7	11.2 pCt.

Die Verseifung mit concentrirter Salzsäure ergab eine Säure, die etwas bräunlich gefärbt war, durch Ueberführen in das Kalksalz und Auswaschen mit Alkohol jedoch gereinigt und ziemlich farblos erhalten werden konnte. Das Silbersalz dieser Säure ergab folgendes Resultat.

0.2106 g Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0.0909 g met. Silber.

	Gefunden	Ber. für $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COO Ag}$
Ag	43.15	43.02 pCt.

Was die gesammte Ausbeute an den Nitrilen in Bezug auf die Menge des angewandten Ricinusöls anbetrifft, so können wir leider darüber nichts Genaueres angeben, da wir theilweise auch alte Oxydationsproducte benutzt haben, wir glauben jedoch, dass die Gesammtmenge an Nitrilen nicht weniger als 1 pCt. des angewandten Ricinusöls betragen wird. Bezüglich des relativen Verhältnisses, in welchem diese Nitrile, sowohl zu den daneben entstehenden Fettsäuren, als auch unter sich auftreten, können folgende Zahlen einige Anhaltspunkte gewähren. Aus 1250 g flüchtiger Producte konnten 70 g neutraler Körper isolirt werden.

In letzteren waren vom Valeronitril ca. 2 g, vom Capronitril 49 g vom Oenanthonitril 6 g und vom Caprylonitril 2 g enthalten, ausserdem etwa 10 g Zwischenproducte.

Es ist bemerkenswerth, dass das Verhältniss der gebildeten Nitrile nicht das gleiche ist, wie das der nebenher entstehenden Fettsäuren. Nach den Angaben von Wahlforss, die wir vollkommen bestätigen können, tritt die Oenanthylsäure in einer mindestens 40 bis 50 pCt. des Säuregemisches betragenden Menge auf, während wir von der Capronsäure nur ca. 30 pCt. des Säuregemisches erhalten haben; die Caprylsäure bildet etwa 9 — 10 pCt. und die Valeriansäure etwa 5 pCt. der gesammten Säuremenge.

Von besonderem Interesse erschien es uns, darüber weitere Nachforschungen anzustellen, auf welchen Umstand wohl die Bildung dieser Nitrile bei der Oxydation mit Salpetersäure zurückgeführt werden kann. Unsere anfängliche Vermuthung, dass die Nitrile als Zersetzungsproducte der im Ricinusöl enthaltenen Eiweissstoffe entstehen, konnte, wenn auch die Bildung von Nitrilen bei der Oxydation von Eiweisskörper mit Bleihyperoxyd und anderen Oxydationsmitteln schon früher nachgewiesen war, angesichts der verhältnissmässig grossen Menge entstandener Nitrile und ihres nicht zu verkennenden Zusammenhanges mit den gleichzeitig auftretenden Fettsäuren nicht in vollem Ernste aufrecht erhalten werden. Wir haben daher weitere Versuche zunächst in einer Richtung angestellt, welche uns Aufschluss zu geben versprach, welche organische Stoffe bei dem Behandeln mit Salpetersäure gleichfalls solche Nitrile geben.

Nachdem uns Oxydationsversuche mit gesättigten Fettsäuren wie Capronsäure, Oenanthylsäure oder deren Gemisch gezeigt hatten, dass hierbei wohl Bernsteinsäure und niedere Fettsäuren, darunter eine nicht zu übersehende Menge von normaler Valeriansäure, aber keine Spur von flüchtigen Nitrilen auftreten<sup>1)</sup>, kamen wir auf den Gedanken, dass nur leicht oxydable Substanzen, wie Aldehyde und Ketone, eine derartige Reduction der Salpetersäure veranlassen, dass Nitrile als Folge einer Condensation der Aldehydgruppe mit diesen Reductionsproducten der Salpetersäure entstehen. Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt. Von Aldehyden wandten wir bis jetzt das Oenanthol an.

Wird dasselbe mit Salpetersäure von 1.23 Sp. Gew. (1 Theil auf 3 Theile Salpetersäure) oxydirt und die übergegangenen Oxydationsproducte mit Sodalösung neutralisirt, hierauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, so bekommt man in diesem Falle ein auf dem Wasser schwimmendes Oel, das schon durch seinen Geruch und etwas süsslichen Geschmack an die bei der Oxydation des Ricinusöls gebildeten Nitrile erinnert, einen neutralen Charakter besitzt,

---

<sup>1)</sup> Bei Anwendung von stark concentrirter Salpetersäure haben wir die Bildung eines nicht flüchtigen stickstoffhaltigen Oels beobachtet, welches dem bei der Oxydation des Ricinusöls auftretenden Oel analog zu sein scheint.

deutliche Stickstoffreaction zeigt und, mit alkoholischem Kali gekocht, beträchtliche Mengen Ammoniak entwickelt. Bei der Destillation geht die Hauptmenge zwischen  $180-185^{\circ}$  über, die niedere siedende Fraction von  $150-160^{\circ}$  besteht grösstentheils aus unverändertem Oenanthol.

Der Siedepunkt von  $180-185$  liegt aber dem Oenanthonitril sehr nahe. Als solches hat sich denn auch das Oel sowohl durch die mit ihm ausgeführte Stickstoffbestimmung als auch bei der Verseifung mit concentrirter Salzsäure erwiesen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

0.3151 g Substanz liefern 35.0 ccm Stickstoff bei Temp.  $15^{\circ}$  und Wasserstoff = 740 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}N$
N	12.8	12.68 pCt.

Das Silbersalz der durch Verseifung mit Salzsäure gewonnenen Säure ergab folgendes Resultat.

0.3212 g Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0.144 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $CH_3(CH_2)_5.COOAg$
Ag	44.8	45.5 pCt.

Aus 200 g Oenanthol erhielten wir ca. 2 g unreines Nitril, die Ausbeute beträgt somit nahe 1 pCt.

In analoger Weise haben wir auch das Verhalten der Ketone bei der Oxydation mit Salpetersäure untersucht. Wir haben zunächst das gewöhnliche Aceton (Dimethylketon) gewählt.

Bei der heftigen Einwirkung der Salpetersäure auf Aceton können immer nur kleinere Quantitäten auf einmal in Angriff genommen werden.

Je 20 g Aceton wurden mit der doppelten Menge Salpetersäure schwach erhitzt; nach einiger Zeit stiegen aus der Mischung Bläschen empor, die Flamme musste jetzt entfernt werden und die Reaction ging nun von selbst unter starkem Aufschäumen und heftiger Entwicklung von Stickoxyd weiter. Neben unverändert gebliebenem Aceton, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure konnte auch das Auftreten von Blausäure oder Formonitril so deutlich und charakteristisch nachgewiesen werden, dass die quantitative Bestimmung derselben ausführbar war.

Bei einem Oxydationsversuch von 50 g Aceton wurden 500 ccm Destillat erhalten.

Davon gebrauchten 50 ccm — 7.2 ccm  $\frac{1}{10}$  normal Silberlösung, entsprechend 0.03894 CNH. 500 ccm somit 0.3894 g CNH, die sich aus 50 g Aceton gebildet hatten.

Bei einem zweiten Oxydationsversuch mit der gleichen Menge Aceton verbrauchten 50 ccm des auf 500 ccm gebrachten Destillats 10.4 ccm  $\frac{1}{10}$  norm. Silberlösung, 500 ccm somit 0.562 g CNH.

Berücksichtigt man, dass unter den von uns eingehaltenen Bedingungen  $\frac{1}{3}$  bis zur Hälfte des Acetons noch unverändert geblieben ist, so entspricht die gebildete Blausäuremenge etwa  $1-1\frac{1}{2}$  pCt. des angewandten Acetons.

Diese interessante Thatsache gab uns Veranlassung, auch das Verhalten der höheren Ketone bei der Oxydation mit Salpetersäure zu untersuchen. Wir haben zu diesem Zweck das aus dem Rautenöl

leicht rein zu erhaltende Methylnonylketon,  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}_9\text{H}_{19} \end{array} \text{CO}$ , gewählt.

Wird dieses mit der 2—3fachen Menge gewöhnlicher Salpetersäure oxydirt, das Oxydationsproduct wieder mit Soda neutralisirt und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt, so bekommt man auch in diesem Falle ein auf dem Wasser schwimmendes Oel von neutralem Charakter, stickstoffreich und beim Kochen mit alkoholischem Kali Ammoniak liefernd. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck geht die Hauptmenge über  $200^\circ$  über, und durch nochmals wiederholte fractionirte Destillation lässt sich ohne jede Schwierigkeit fast die ganze Menge als constant bei  $212^\circ$  siedend erhalten. Diese Verbindung ist das Pelargonitril oder Octyleyanid,  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$ , welches schon von Eichler<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Octyljodid mit Cyankalium auf  $180^\circ$  erhalten, und dessen Siedepunkt bei  $214-216^\circ$  liegend angegeben wurde. Die von uns ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab:

0.2746 g Substanz liefern 23.1 cem Stickstoff bei Temp.  $15^\circ$  und Wasserstoff 751 mm.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CN}$
N	9.6	10.0 pCt.

Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali wurde eine Säure erhalten, deren Silbersalz gut mit der des pelargonsauren Silbers übereinstimmte.

0.2254 g Silbersalz hinterliessen nach dem Glühen 0.091 g met. Silber.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOAg}$
Ag	40.3	40.7 pCt.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass nur die leicht oxydablen organischen Stoffe, wie Aldehyde und Ketone, bei der Oxydation mit Salpetersäure Nitrile liefern. Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus die Oxydation des Ricinusöls bezw. der Ricinolsäure, so lässt sich auch hier die Bildung von Nitrilen unschwer verstehen. Dem chemischen Verhalten der Ricinolsäure, besonders bei der Oxydation, trägt die Constitutionsformel:



am meisten Rechnung. Findet nun an der Stelle der doppelten Bin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, (1888).

dung der erste Angriff des Oxydationsmittels und die Spaltung des Moleküls statt, so wird der durch die rechte Seite der Formel repräsentirte Theil dieser Spaltungsproducte die Reihe von zweibasischen Säuren, der der linken Seite entsprechende Theil eine Reihe einbasischer Säuren bis zur Pelargonsäure geben können. Da die aus der Ricinolsäure erhaltenen Nitrile denselben Kohlenstoffgehalt wie die sie begleitenden einbasischen Säuren besitzen, so darf man wohl annehmen, dass dieselben auch aus diesem Theil der Spaltungsproducte der Ricinolsäure stammen. Diese, der linken Seite der Formel entsprechenden Spaltungsproducte oxydiren sich aber nicht sofort zu Fettsäuren, sondern es werden als intermediäre Producte Aldehyde, vielleicht auch in Folge einer Umlagerung Ketone auftreten, welche, wie wir nachgewiesen haben, bei der weiteren Einwirkung der Salpetersäure Nitrile geben können.

In welcher Weise hat man sich nun die Bildung der Nitrile bei Oxydation von Aldehyden oder Ketonen zu erklären?

Es unterliegt keinem Zweifel, dass in den genannten Fällen der Stickstoff der Nitrile aus der Salpetersäure stammen muss und dass daher ein Condensationsvorgang der Salpetersäure oder wahrscheinlicher ihrer Reductionsproducte mit einem zur Condensation geeigneten organischen Molekül stattgefunden haben muss. In dieser Beziehung sind nun namentlich die beim Oenanthol, Aceton und Nonylmethylketon gemachten Beobachtungen von grösstem Werth. Aus dem Oenanthol entsteht ausschliesslich das Oenanthonitril, aus dem Methyl-nonylketon das Pelargonitril und aus dem gewöhnlichen Aceton bildet sich nur Formonitril.

Es kann daher nicht angenommen werden, dass die Nitrile aus einem, durch weitgehende Oxydationseinwirkung unter Kohlenstoffabspaltung veränderten organischen Radikale entstehen, sondern dass dieselben durch Condensation oder ursprüngliche Verbindung selbst, wie beim Oenanthol oder dem zunächst resultirenden Product der Oxydation wie bei den Ketonen sich bilden.

Die Salpetersäure als solche kann jedoch mit dem Oenanthol schwerlich zu einem Nitril sich condensiren. Es muss der Salpetersäure vorher Sauerstoff entzogen bzw. in ihr Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt worden sein, ehe die Bildung eines directen Condensationsproductes stattfinden kann.

Nimmt man an, dass durch die reducirend wirkende organische Substanz, wobei ein Theil in höhere Oxydationsproducte (Fettsäuren) sich verwandelt, eine ähnliche Wirkung auf die Salpetersäure ausgeübt wird, wie durch Wasserstoff im Statu nascendi, der durch Auflösen gewisser Metalle in Salpetersäure, oder durch andere Wasserstoffquellen entwickelt wird, so ist kein Grund vorhanden, auch nicht die Möglichkeit zuzulassen, dass bei der Einwirkung der Salpetersäure



auf Aldehyde und Ketone ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak, resp. Hydroxylamin und andere Reductionsproducte der Salpetersäure verwandelt wird. Entsteht Hydroxylamin, so vermag sich dieses mit dem Aldehyd bezw. mit dem Ketonrest unter vorübergehender Bildung eines Aldoxims zu einem Nitril zu condensiren.

Als Bestätigung dieser Annahme können noch folgende Beobachtungen Erwähnung finden.

Erstens nimmt die Bildung der Nitrile mit dem Verdünnungsgrad der Salpetersäure zu, selbstverständlich darf eine gewisse Grenze nicht überschritten werden. Zweitens ist es uns gelungen, unter den Producten, die bei der Oxydation der von uns untersuchten Aldehyde und Ketone entstehen, nach der Entfernung des grössten Theils der überschüssigen Salpetersäure durch Verdampfen ganz erhebliche Mengen von Ammoniak nachzuweisen, so erheblich, dass sogar einmal beim Eindampfen auf dem Wasserbade deutliche Krystalle erhalten werden konnten, die sich als Ammoniumnitrat entpuppten. Ob sich auch Hydroxylamin gebildet hat, war allerdings bis jetzt nicht nachweisbar, dürfte auch unter den Bedingungen, unter denen wir bis jetzt gearbeitet haben, nämlich bei grossem Salpetersäure-Ueberschuss, kaum nachzuweisen sein. Aber schon das Auftreten von Ammoniak bei der Einwirkung der Salpetersäure auf leicht oxydable organische Substanzen, ist für uns ein Beweis, dass wasserstoffreiche Reductionsproducte der Salpetersäure sich bilden können, durch deren Condensation mit den unverändert gebliebenen Aldehydmolekülen die Bildung der Nitrile erklärbar wird. Wir sind im Begriff, das Verhalten weiterer Aldehyde und Ketone, sowie auch anderer leicht oxydabler organischer Stoffe gegen Salpetersäure genauer zu untersuchen.

Stuttgart, organ. Laborat. d. techn. Hochschule, März 1891.

## 172. Carl Hell und Christo Jordanoff: Ueber Cyanpalmitinsäure, Tetradekylmalonaminsäure und Tetradekylmalonsäure.

(Eingegangen am 3. April.)

Bei der grossen Reactionsfähigkeit, welche die  $\alpha$ -Brompalmitinsäure beim Austausch des Broms gegen die Hydroxyl- und Amidogruppe zeigte, lag es nahe, auch das Verhalten derselben gegen Cyankalium zu untersuchen. Es schien dies umsomehr geboten, als hierdurch auf dem einfachsten Wege die Constitution der Brompalmitinsäure und der andern daraus dargestellten Derivate als  $\alpha$ -Substitutionsproducte der Palmitinsäure nachgewiesen werden konnte.