

**Badische Landesbibliothek Karlsruhe**

**Digitale Sammlung der Badischen Landesbibliothek Karlsruhe**

**Die Bildung der Erdalkaliperoxyde**

**Engler, Carl**

**Heidelberg, 1910**

Über die Bildung der Aminosäuren in den Pflanzen und über die  
Einwirkung von Formaldehyd auf Cyankalium II. Teil

[urn:nbn:de:bsz:31-289891](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:bsz:31-289891)

Sitzungsberichte  
der Heidelberger Akademie der Wissenschaften  
Stiftung Heinrich Lanz  
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

=====  
Jahrgang 1910. 29. Abhandlung.   
=====

Über die Bildung der Aminosäuren in  
den Pflanzen und über die Einwirkung  
von Formaldehyd auf Cyankalium

II. Teil

von

Hartwig Franzen

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg)

—  
Eingegangen am 8. November 1910

—  
Vorgelegt von Th. Curtius



Heidelberg 1910

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlags-Nr. 521.

Sitzungsberichte  
der Heidelberger Akademie der Wissenschaften  
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse  
Jahrgang 1910, 24. Sitzung

Über die Bildung der Aminosäuren in  
den Pflanzen und über die Einwirkung  
von Formaldehyd auf Cyankalium

I. Teil

Hartwig Franzen

(Vorgetragen von dem ordentlichen Professor der Zoologie, Dr. Franzen)

Erstausgabe von 12. November 1910

Vorgelegt von Dr. Curtius



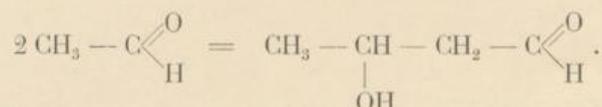
Heidelberg 1910

Carl Winter's Universitätsbuchhandlung

Verlag 24 24

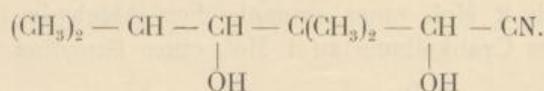


Weiterhin gelang es CLAISEN<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Cyankalium auf Acetaldehyd in wäßriger Lösung Aldol zu erhalten

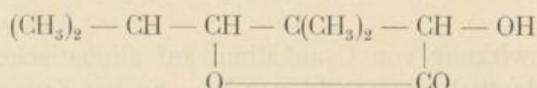


Mit der Einwirkung von Cyankalium auf Isobutyraldehyd haben sich KOHN<sup>4)</sup>, CLAISEN<sup>5)</sup> und TAIPALE<sup>6)</sup> beschäftigt.

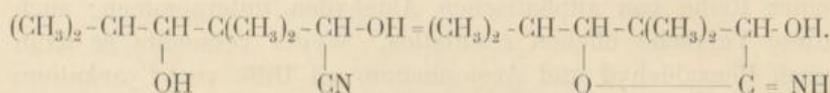
Durch Schütteln einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Cyankalium mit Isobutyraldehyd erhielt KOHN einen festen farblosen Körper, den er als das Cyanhydrin des Isobutyraldols auffaßt



nebenbei entstehen erhebliche Mengen von Isobuttersäure. Durch Säuren wird der Körper außerordentlich leicht verseift, wobei er in ein Oxy-lakton von der Formel



übergeht. CLAISEN faßt aus verschiedenen Gründen den durch Schütteln von Isobutyraldehyd mit Cyankaliumlösung erhaltenen Körper nicht als Cyanhydrin des Isobutyraldols auf, sondern als einen inneren Imidoäther, welcher sich aus dem primär entstandenen Isobutyraldolcyanhydrin nach folgender Gleichung bildet



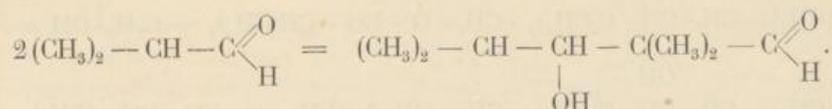
Was nun die Bildung dieses Körpers anbelangt, so verläuft sie wahrscheinlich in der Weise, daß sich zunächst 2 Mol. Isobutyraldehyd unter dem Einflusse des Cyankaliums zum Isobutyraldol zusammenlagern

<sup>3)</sup> *Lieb. Ann.* 306 (1899), 322.

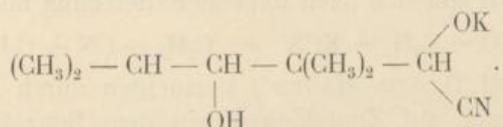
<sup>4)</sup> *Monatshefte f. Chemie* 19 (1898), 519.

<sup>5)</sup> *Lieb. Ann.* 306 (1899), 328.

<sup>6)</sup> *Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges.* 41 (1909), 815, *Zentralblatt*, 1909, II, 1841.

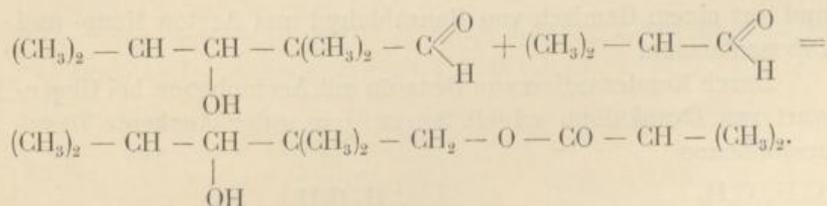


Auf das Isobutyraldol wirkt dann 1 Mol. Cyankalium ein, unter Bildung des Kaliumsalzes des Isobutyraldolcyanhydrins



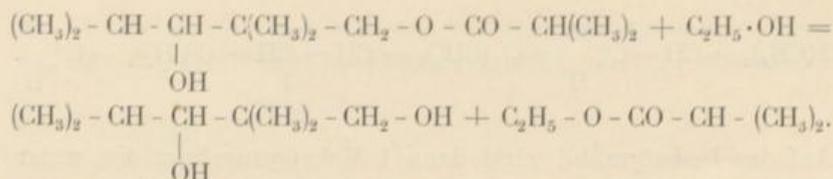
Derartige Salze sind von LAPWORTH aus Benzaldehyd und Cyankalium und von mir<sup>7)</sup> aus den Cyaniden der Erdalkalien und verschiedenen Aldehyden dargestellt worden. — Dieses Kaliumsalz wird dann weiter durch das Wasser in das freie Cyanhydrin und Kaliumhydroxyd hydrolysiert; das Kaliumhydroxyd wirkt nach Art der CANIZZARO'schen Reaktion auf Isobutyraldehyd ein, unter Bildung von Isobuttersäure und Isobutylalkohol, während das Isobutyraldolcyanhydrin eine Umlagerung in der oben beschriebenen Weise in den inneren Imidoäther erleidet.

TAIPALE arbeitete, im Gegensatz zu KOHN und CLAISEN, bei Abwesenheit von Wasser entweder in absolut trockenem Lösungsmittel oder ohne ein solches. — In ätherischer Lösung oder ohne Lösungsmittel erhielt er Isobutyraldol und Oktoglycolisobuttersäureester. Die Reaktion verläuft in folgender Weise: Zunächst bildet sich Isobutyraldol, welches sich mit einem weiteren Molekül Isobutyraldehyd zum Oktoglycolisobuttersäureester umsetzt

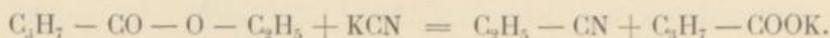


Bei der Reaktion in alkoholischer Lösung erhielt TAIPALE Oktoglycol  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  (2, 2, 4-Trimethylpentandiol) und nebenbei in geringer Menge Isobuttersäure, Propionitril und Isobuttersäureester. Das Oktoglycol entsteht durch Umsetzung von primär gebildetem Oktoglycolisobuttersäureester mit Alkohol

<sup>7)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42 (1909), 3295.

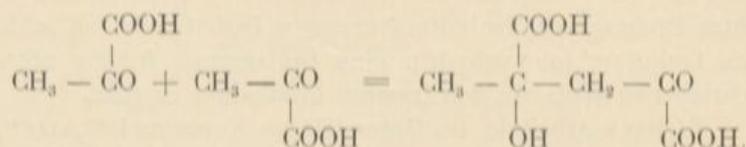


Das Propionitril soll sich nach folgender Gleichung bilden

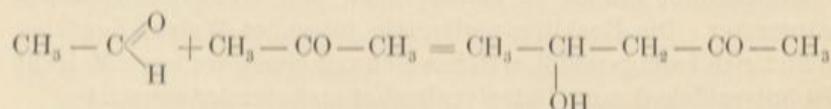


TH. ZINKE und D. VON HAGEN<sup>8)</sup> versuchten durch Einwirkung von Cyankalium auf Zimtaldehyd ein dem Benzoin analoges Cinnamoin zu gewinnen; sie erhielten aber nur einen in Alkohol, Essigsäure usw. leicht löslichen, gelben amorphen Körper, welcher annähernd dieselbe Zusammensetzung hatte wie der Zimtaldehyd selbst.

LUDWIG WOLFF<sup>9)</sup> erhielt durch Einwirkung von Cyankalium auf brenztraubensaure Salze solche der Parabrenztraubensäure

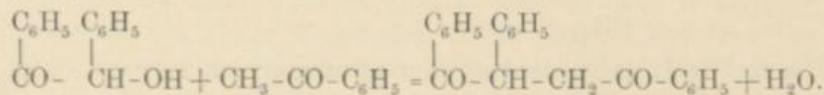


Durch Einwirkung von Cyankalium auf ein Gemisch von Acetaldehyd und Aceton erhielt CLAISEN<sup>10)</sup> Hydracetylaceton



und aus einem Gemisch von Benzaldehyd und Aceton Mono- und Dibenzalacetone.

Durch Kondensation von Benzoin mit Acetophenon bei Gegenwart von Cyankalium erhielt SMITH<sup>11)</sup> in guter Ausbeute Desylacetophenon



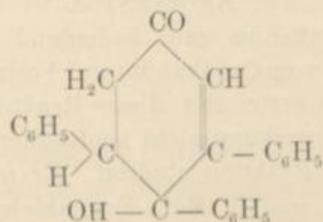
<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17<sup>II</sup> (1884), 1814.

<sup>9)</sup> Lieb. Ann. 305 (1899), 154.

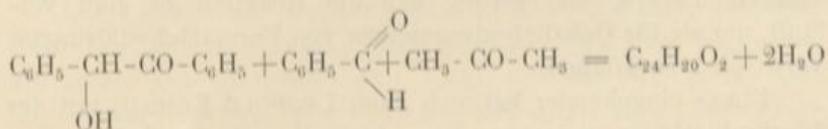
<sup>10)</sup> Lieb. Ann. 306 (1900), 322. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25<sup>II</sup> (1892), 3164.

<sup>11)</sup> Journ. chem. soc. 57 (1890), 643. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26<sup>I</sup> (1893), 60.

Aus Cuminoïn und Piperonoïn wurden durch Kondensation mit Acetophenon analoge Körper erhalten. — Anders verläuft die Kondensation zwischen Benzoïn und Aceton bei Gegenwart von Cyankalium. Hier erhielt SMITH<sup>12)</sup> einen Körper von der Zusammensetzung  $C_{24}H_{20}O_2$ , in welchem wahrscheinlich Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol

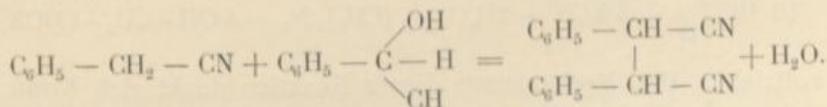


vorliegt. Der Körper ist wahrscheinlich in der Weise entstanden, daß zunächst durch Einwirkung des Cyankaliums ein Teil des Benzoïns zu Benzaldehyd aufgespalten wird, und daß dann Benzoïn, Benzaldehyd und Aceton nach folgender Gleichung



unter Bildung von Ketoxytriphenyltetrahydrobenzol miteinander reagieren.

Außer auf Aldehyde und Ketone ist auch noch die kondensierende Wirkung des Cyankaliums auf andere Körper untersucht worden. So fanden CHALANAY und KNOEVENAGEL<sup>13)</sup>, daß Mandelsäurenitril und Benzylcyanid sich bei Gegenwart von Cyankalium zu Diphenylbernsteinsäurenitril kondensieren

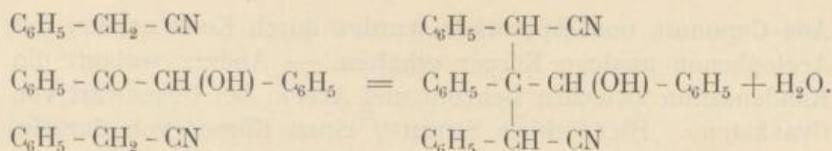


Auch eine Kondensation von Benzylcyanid mit Benzoïn läßt sich, wie KARL SCHLEUSSNER<sup>14)</sup> fand, mit Hilfe von Cyankalium durchführen; 2 Mol. Benzylcyanid kondensieren sich mit 1 Mol. Benzoïn

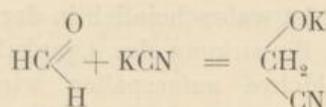
<sup>12)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26<sup>1</sup> (1893), 65.

<sup>13)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25<sup>1</sup> (1892), 289.

<sup>14)</sup> Ing.-Diss., Frankfurt a. M. 1893, Druck von Fly.

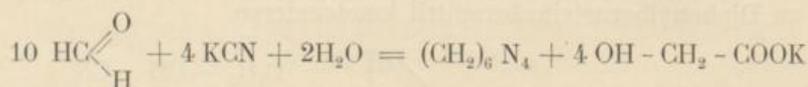


Auch die Umsetzung zwischen  $\alpha$ -Oxynitrilen und Aminen wird, wie SCHLEUSSNER<sup>14)</sup> und KNOEVENAGEL<sup>15)</sup> fanden, durch die Gegenwart von Cyankalium ganz bedeutend beschleunigt. Was nun die Einwirkung von Cyankalium auf Formaldehyd anbelangt, so war LÖW<sup>16)</sup> der erste, der diese Reaktion untersuchte; er konnte aber eine Einwirkung nicht beobachten. Weiter hat dann G. ROMIJN<sup>17)</sup> diese Reaktion studiert. Er nimmt an, daß sich 1 Mol. Cyankalium und 1 Mol. Formaldehyd nach folgender Gleichung



zusammenlagern, und glaubt, daß die Reaktion so glatt verläuft, um sie für Gehaltsbestimmungen von Formaldehydlösungen verwenden zu können.

Etwas eingehender hat sich dann LEOPOLD KOHN<sup>18)</sup> mit der Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Cyankalium beschäftigt. Als Reaktionsprodukte fand er ausschließlich, wenn er einen Überschuß von Formaldehyd anwandte, glycolsaures Kalium und Hexamethylentetramin. Eine nach seinen eigenen Angaben sorgfältige qualitative und quantitative Prüfung der Reaktion führte ihn zu der Überzeugung, daß die Umsetzung zwischen Formaldehyd und Cyankalium sich nach der Gleichung



vollziehe. Den Mechanismus dieser Reaktion denkt sich KOHN in folgender Weise. Zunächst addiert sich das Cyankalium an den Formaldehyd unter Bildung des Kaliumsalzes des Formaldehydcyanhydrins, analog der Annahme von ROMIJN

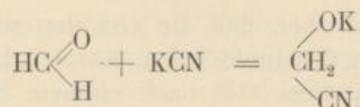
<sup>14)</sup> *Ing.-Diss.*, Frankfurt a. M. 1893, Druck von Fly.

<sup>15)</sup> *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 37<sup>IV</sup> (1904), 4074.

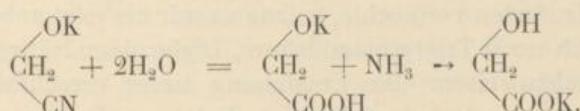
<sup>16)</sup> *Journ. pr. Ch. H.* 33 (1886), 322.

<sup>17)</sup> *Pharmaceutisch Weekblad*, 33e Jaargang, Nr. 19.

<sup>18)</sup> *Monatshefte f. Chemie* 20 (1899), 903.



Dieses Kaliumsalz wird dann verseift, unter Bildung von glycol-saurem Kalium und Ammoniak

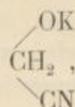


Das so gebildete Ammoniak verbindet sich dann mit überschüssigem Formaldehyd zu Hexamethylenetetramin

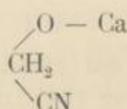


KOHN hat jedoch seine Auffassung durch keine einzige Analyse gestützt.

KOHN glaubt, daß die durch die eben entwickelten Gleichungen veranschaulichten Vorgänge augenblicklich verlaufen, was aber, wie später gezeigt werden soll, nicht der Fall ist. Weiter hat KOHN dann versucht, das erwartete intermediäre Zwischenprodukt



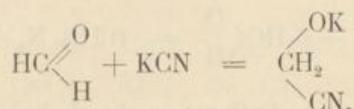
das Kaliumsalz des Formaldehydcyanhydrins, zu fassen, was aber nicht gelang. Er suchte dann ein analoges Calciumsalz



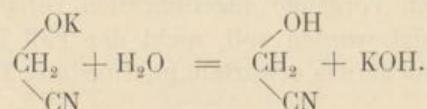
durch Einwirkung von Calciumcyanid auf eine Formaldehyd-lösung zu gewinnen; er erhielt auch einen farblosen Körper, der aber stickstofffrei war. Dieser Körper war sehr labil und änderte seine Eigenschaften und seine Zusammensetzung sehr rasch. „Zuerst in viel reinem Wasser löslich, verliert er alsbald diese Löslichkeit, während der Kalkgehalt stetig steigt. Durch eine mir noch nicht erklärliche Umsetzung wandelt sich das isolierte Salz in kürzerer oder längerer Zeit vollständig in kohlen-sauren Kalk

um.“ KOHN glaubt aber, daß die von ihm vermutete Kalkverbindung in der von dem unlöslichen Körper abfiltrierten Lösung enthalten ist, denn diese läßt nach einigem Stehen unter Ammoniakentwicklung glycolsauren Kalk fallen.

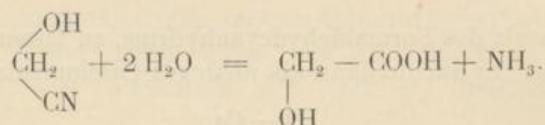
Während L. KOHN bei der Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und Cyankalium als einziges Reaktionsprodukt die Glycolsäure aufzufinden vermochte, gelang es mir bis jetzt neben Glycolsäure auch noch Triglycolamidsäure, Diglycolamidsäure und Glycocoll nachzuweisen. Die Entstehung dieser verschiedenartigen Körper hat man sich in folgender Weise zu denken. Zunächst verbindet sich, wie auch ROMIJN und L. KOHN annehmen, 1 Mol. Cyankalium mit 1 Mol. Formaldehyd zu dem Kaliumsalz des Glycolsäurenitrils



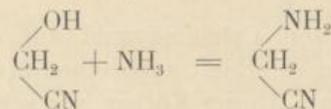
Dieses Kaliumsalz des Glycolsäurenitrils unterliegt nun der hydrolytischen Spaltung in Kaliumhydroxyd und Glycolsäurenitril



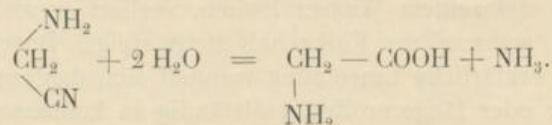
Durch das Kaliumhydroxyd wird nun ein Teil des Glycolsäurenitrils zu Glycolsäure und Ammoniak verseift



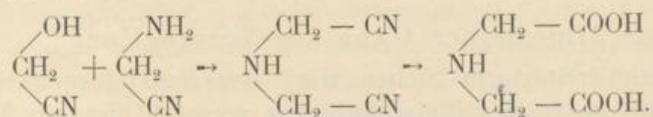
Das Ammoniak wirkt nun auf einen anderen Teil des Glycolsäurenitrils ein, unter Bildung von Aminoacetonitril



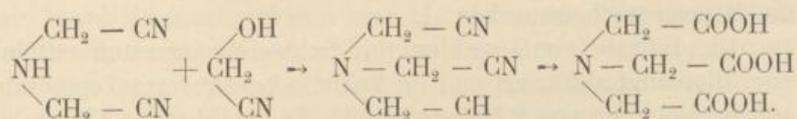
und dieses wird weiter zu Glycocoll verseift



Ein Teil des Aminoacetonitrils verbindet sich mit Glycolsäurenitril unter Bildung von Diglycolamidsäurenitril und dieses wird zur Diglycolamidsäure verseift



Ein Teil des Diglycolamidsäurenitrils wirkt auf Glycolsäurenitril ein und gibt Triglycolamidsäurenitril, welches zur Triglycolamidsäure weiter verseift wird



Diese vier verschiedenen Säuren wurden durch einen ziemlich komplizierten Prozeß, der in folgendem näher beschrieben ist, voneinander getrennt; nach Abscheidung des Glycolls blieb dann noch eine sirupöse Masse zurück, deren Zusammensetzung zu ermitteln bisher noch nicht gelang.

Bei Beginn der Arbeit wurden in dem Reaktionsgemenge viel mehr Säuren erwartet, als tatsächlich aufgefunden worden sind. Außer der Glycolsäure und dem Glycoll wurden noch Serin und Glycerinsäure, Asparaginsäure und Äpfelsäure erwartet. Ein Teil des Formaldehyds sollte unter dem kondensierenden Einfluß des Kaliumcyanids in Glycolaldehyd überführt werden, und dieser sollte dann die beiden zuerst erwähnten Körper liefern. Außerdem sollte das primär gebildete Glycolsäurenitril durch das Cyankalium zu Äpfelsäurenitril kondensiert werden, oder es sollte sich das Glycolsäurenitril und Formaldehyd, der Halbaldehyd des Malonsäurenitrils, bilden, und diese beiden Körper sollten dann Äpfelsäure und Asparaginsäure liefern. Diese Erwartungen haben sich bisher noch nicht erfüllt; um die noch nicht aufgefundenen Säuren zu erhalten, wird man vielleicht andere Kondensationsmittel anwenden müssen.

## Formaldehyd und Cyankalium.

### Ansetzen der Kondensation.

960 g Cyankalium werden in 4 l Wasser gelöst und unter fortwährendem Rühren und Kühlen mit Eis 1200 ccm 38% Formaldehydlösung hinzutropfen gelassen, so daß die Temperatur

nicht über 30° steigt. Beim Stehen färbt sich das Gemenge allmählich hellgelb und nimmt einen intensiven Geruch nach Ammoniak an.

#### Allgemeiner Gang der Verarbeitung.

Nach dreitägigem Stehen wird das Reaktionsgemenge so lange mit gesättigter Bleiacetatlösung versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfällt; dann wird noch so lange basische Bleiacetatlösung hinzugefügt, bis diese ebenfalls keinen Niederschlag mehr hervorruft. Die farblosen Bleisalze werden abgesaugt und gut mit Wasser nachgewaschen. I.

Die Filtrate von I werden mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum bei niedriger Temperatur auf ein Volumen von 2 l eingedampft. Die gelbbraune Flüssigkeit wird dann unter Kühlung mit Eis mit annähernd dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt; hierbei scheidet sich der größte Teil des in der Flüssigkeit vorhandenen Kaliums als Kaliumchlorid aus. Von letzterem wird abfiltriert und die salzsaure Lösung im Vakuum eingedampft. Von Zeit zu Zeit wird von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltriert und dieses daraufhin untersucht, ob es organische Substanzen enthält. Zunächst scheidet sich reines Chlorkalium ab; weiterhin ein Gemisch von Chlorkalium, Chlorammonium und einer organischen Substanz. Die sämtlichen organische Substanz enthaltenden Kristallisationen werden vereinigt und im Vakuum exsikkator getrocknet. II.

Die Mutterlaugen von II werden nun im Vakuum zur Trockne eingedampft; es hinterbleibt eine gelbbraune zähe Masse. Diese wird mit absolutem Alkohol übergossen, Salzsäure eingeleitet und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei geht ein Teil in Lösung, während Chlorkalium und Chlorammonium ungelöst zurückbleiben. Die von Chlorkalium und Chlorammonium abfiltrierte Lösung wird wieder im Vakuum zur Trockne eingedampft, die Behandlung mit Salzsäure und absolutem Alkohol wiederholt von ungelösten anorganischen Salzen abfiltriert und nochmals zur Trockne gebracht. Der gelbbraune zähe Rückstand wird mit 1 l Wasser aufgenommen und durch die Lösung zur Verseifung der gebildeten Ester mehrere Stunden lang Wasserdampf eingeleitet, wobei dafür zu sorgen ist, daß das Volumen der Flüssigkeit sich nicht vergrößert. Beim Abkühlen scheidet sich eine große Menge eines kristallinen Körpers ab; von diesem

wird abgesaugt und wiederum einige Stunden Wasserdampf hindurchgeleitet; bei längerem Stehen im Eisschrank scheidet sich dann unter Umständen noch eine zweite Kristallisation aus. Die beiden Kristallisationen werden vereinigt. III.

Die Mutterlaugen von III werden in einem Filtrierstutzen im siedenden Wasserbade erwärmt und unter fortwährendem Umrühren so lange Bleiglätte in Portionen von 100 g eingetragen, bis die Flüssigkeit alkalisch reagiert. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und die Mutterlaugen nach Hinzufügen von 300 g Bleiglätte so lange mit Wasserdampf behandelt, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert und bis etwas der Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat nur noch eine ganz schwache Trübung gibt. Durch die Behandlung mit Bleioxyd wird die Salzsäure als unlösliches Bleioxychlorid ausgefällt, das noch vorhandene Ammoniak zum größten Teile entfernt und die organischen Säuren in Bleisalze verwandelt; ein Teil der organischen Säuren geht als unlösliche Bleisalze in den Niederschlag. Die unlöslichen Bleisalze, die eine grauschwarze Farbe besitzen, werden abgesaugt und gut mit Wasser nachgewaschen. IV.

Das Filtrat von IV wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs ziemlich weit eingedampft. Dann wird zu ca. 500 ccm in Wasser gelöst und so lange basisches Zinkkarbonat unter Erwärmen eingetragen, als noch Aufbrausen stattfindet, und zum Schluß noch ein Überschuß von Zinkkarbonat hinzugefügt; das Ganze wird dann noch einige Stunden auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten die unlöslichen Zinksalze abgesaugt. V.

Das Filtrat von V wird mit Schwefelwasserstoff entzinkt, vom Zinksulfid abfiltriert und im Vakuum zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs bis zur Trockne eingedampft. Die rückständige fast farblose kristalline Masse wird mit 250 ccm absolutem Alkohol übergossen und ohne zu kühlen bis zur Sättigung Salzsäure eingeleitet; dann wird abgekühlt, wieder Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet und  $\frac{1}{2}$  Stunde lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen werden einige Kristalle salzsauren Glycinesters eingimpft und 2 mal 24 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Die nach dieser Zeit abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im

Vakuუმexsikkator getrocknet. Die Mutterlaugen werden zur Trockne eingedampft, die Veresterung nochmals wiederholt, zwei Tage im Eisschrank stehen gelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit der ersten Kristallisation vereinigt. VI.

Das Filtrat von VI wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, der rückständige braune Sirup mit 250 ccm Wasser aufgenommen und unter Erwärmen auf dem Wasserbade so lange Bleiglätte eingetragen, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagiert und auf Zusatz von Silbernitrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nur noch eine schwache Trübung gibt. Dann wird von den unlöslichen Bleisalzen abfiltriert, das Filtrat mit 200 g Bleioxyd versetzt und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagiert. Durch diese Behandlung wird die Salzsäure und Spuren noch vorhandenen Ammoniaks entfernt. Nach dem Abkühlen werden die unlöslichen Bleisalze abfiltriert und mit den ersten vereinigt. VII.

Das Filtrat von VII wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft; es hinterbleibt eine grünliche Masse, die auch bei längerem Verweilen im Vakuümexsikkator keine Spur von Kristallisation zeigte. Dieser Rückstand, dessen Zusammensetzung noch nicht ermittelt werden konnte, gibt nach dem Auflösen in Wasser mit Silbernitratlösung einen dicken farblosen käsigen Niederschlag; Quecksilberacetatlösung gibt ebenfalls einen farblosen sehr feinen Niederschlag, auch durch Phosphorwolframsäure wird die Lösung gefällt.

#### Verarbeitung von I.

Der Bleiniederschlag, welcher aus einem Gemisch von Bleikarbonat, Bleicyanid und Bleisalzen organischer Säuren besteht, wird in Wasser fein suspendiert und in der Hitze so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis alles Blei in Bleisulfid übergeführt ist. Dann wird von dem Bleisulfid abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuum ziemlich weit eingedampft; der sirupöse Rückstand wird in einer Glasschale im Vakuümexsikkator über Kali und Schwefelsäure weiter eingedunstet, wobei das Ganze allmählich zu einem Kristallbrei erstarrt. Die Kristalle werden abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Vakuümexsikkator getrocknet. Große tafelförmige Kristalle, die sich in Wasser sehr leicht lösen und bei 78—79° schmelzen.

Glycolsäure. Um die in den Mutterlaugen eventuell noch vorhandene Glycolsäure zu gewinnen, werden sie mit Wasser verdünnt, längere Zeit mit einer Kupferhydroxydsuspension auf dem Wasserbade erwärmt, vom Ungelösten abfiltriert und die hellblaue Lösung der Kupfersalze im Vakuum bei niedriger Temperatur eingedampft; beim Eindampfen scheiden sich schwer lösliche blaue Kupfersalze ab, von denen von Zeit zu Zeit abfiltriert wird; zuletzt wird ganz zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aus dem Kolben herausgespült und gut mit Wasser nachgewaschen. Die schwer löslichen Kupfersalze werden vereinigt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Glycolsäures Kupfer.

0,6084 g Substanz	gaben	0,2232 g Cu O
0,5906 g	"	0,2182 g "
0,6072 g	"	0,2240 g "
Ber. für $C_4H_6O_6$ Cu		Gef.
29,77 % Cu		29,31 % — 29,52 % — 29,48 % Cu.

Die Mutterlaugen von dem glycolsäuren Kupfer besitzen eine tief dunkelblaue Farbe; es zeigte sich, daß sie erhebliche Mengen von Schwefelsäure enthielten. Die Schwefelsäure hat sich jedenfalls in der Weise gebildet, daß ein Teil des bei der Zersetzung der Bleisalze durch Schwefelwasserstoff gebildeten Bleisulfids durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Bleisulfat oxydiert und daß dieses dann durch weitere Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure und Bleisulfid zersetzt wird. — Um die eventuell in den leicht löslichen Kupfersalzen noch vorhandenen organischen Säuren zu gewinnen, werden sie in folgender Weise weiter verarbeitet. Die Lösung der Kupfersalze wird durch Schwefelwasserstoff entkupfert, vom Kupfersulfid abfiltriert und zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs im Vakuum ziemlich weit eingedampft; dann wird mit Wasser aufgenommen und in der Wärme so lange mit Baryumkarbonat behandelt, bis die Lösung keine Reaktion auf Schwefelsäure mehr zeigt; nun wird vom Baryumsulfat abfiltriert und die Lösung so lange mit Bleiessig versetzt, als noch unlösliche Bleisalze ausfallen. Diese werden abfiltriert, gut mit Wasser nachgewaschen, in Wasser suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die vom Bleisulfid abfiltrierte Lösung wird im Vakuum zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs ziemlich weit eingedampft, der Rückstand

mit Wasser aufgenommen und in der Wärme mit Kupferhydroxydsuspension behandelt; die Lösung der Kupfersalze wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, die rückständigen Kupfersalze mit wenig Wasser aus dem Kolben herausgespült, abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Hellblaues, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches kristallines Kupfer. Glycolsaures Kupfer.

0,7080 g Substanz gaben 0,2582 g Cu O.	
Ber. für $C_4H_6O_6$ Cu:	Gef.:
29,77 % Cu	29,14 % Cu.

Die Mutterlaugen der aus den leicht löslichen Kupfersalzen gewonnenen Bleisalze wurden ebenfalls auf die Anwesenheit von organischen Säuren untersucht. Beim Fällen der Bleisalze mit Bleiessig kann es sehr leicht vorkommen, daß etwas zu viel Bleiessig hinzugefügt wird und in diesem Überschuß können sich dann Bleisalze wieder auflösen. Die Mutterlaugen werden mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum sehr weit eingedampft, so daß die vorhandene Essigsäure sich auch mit verflüchtigt. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und in das Kupfersalz verwandelt; beim Eindampfen der Kupfersalzlösung hinterblieb nur eine sehr geringe Menge eines grünlichen Kupfersalzes, welches nicht näher untersucht wurde.

In den leichtlöslichen Kupfersalzen ist also außer Schwefelsäure nur noch Glycolsäure vorhanden. Andere organische Säuren außer Glycolsäure können in dem gesamten Bleiniederschlag höchstens spurenweise vorhanden sein.

Nicht immer kann die Verarbeitung der Bleisalze in der eben geschilderten Weise erfolgen; gelegentlich stellen sich kleine Komplikationen ein. — Während die bei der Zersetzung der Bleisalze durch Schwefelwasserstoff erhaltene Lösung gewöhnlich eine nach dem Eindampfen zu einem Brei von Glycolsäure erstarrende Flüssigkeit gibt, wurde einmal eine Flüssigkeit erhalten, welche selbst bei monatelangem Stehen über Kali und Schwefelsäure im Vakuumexsikkator nicht erstarrte; es hatten sich nur wenig farblose Kristalle abgeschieden, während die Flüssigkeit selbst ganz zähe geworden war. Zur Verarbeitung dieses Produktes wurde in ziemlich viel Wasser gelöst, wobei

die farblosen Kriställchen ungelöst zurückblieben. Es wurde abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus Wasser umkristallisiert; derbe zu Drusen vereinigte Nadeln, die sich bei  $220^{\circ}$  zu bräunen beginnen und bei  $241-242^{\circ}$  unter heftiger Gasentwicklung schmelzen; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. Die kalt gesättigte wäßrige Lösung gab mit Bleiessig keinen Niederschlag; auf Zusatz von Silbernitratlösung zu der kalt gesättigten wäßrigen Lösung schied sich allmählich ein charakteristisches, zu Büscheln vereinigt farbloses Silbersalz aus. Aus diesem Verhalten geht hervor, daß in den farblosen Kristallen Triglycolamidsäure vorliegt. Es ist also jedenfalls möglich, daß unter gewissen Umständen auch ein kleiner Teil der Triglycolamidsäure mit in den Bleiniederschlag übergeht. Die Mutterlaugen von der Triglycolamidsäure wurden in der weiter oben geschilderten Weise verarbeitet.

Gelegentlich eines Versuches wurden die Bleisalze, wie sich später herausstellte, nicht ordentlich zersetzt. Beim Eindampfen im Vakuumexsikkator schieden sich anstatt der derben Glycolsäurekristalle feine farblose Nadeln aus; diese wurden abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Sie schmolzen über  $100^{\circ}$ , konnten also keine Glycolsäure sein. Zur Entfernung von etwa noch vorhandener Glycolsäure wurden sie in der Kälte mit absolutem Alkohol, in welchem sie sich schwer lösen, behandelt und dann aus Wasser umkristallisiert. Feine farblose Nadeln, die bei  $125-126^{\circ}$  schmelzen, aber schon bei  $120^{\circ}$  anfangen zu sintern. Wie sich herausstellte, enthielten die Kristalle noch Blei. Die Elementaranalyse ergab Werte, welche auf die Formel  $C_{14}H_{28}O_{14}Pb$  stimmten.

0,2308 g Substanz gaben 0,2279 g  $CO_2$  und 0,0924 g  $H_2O$ .

0,2096 g " " 0,2055 g " " 0,0844 g "

0,6064 g " " 0,2936 g  $PbSO_4$ .

Ber. für  $C_{14}H_{28}O_{14}Pb$ : Gefunden:

26,79 % C 26,93 % C 26,75 % C.

4,50 % H 4,49 % H 4,55 % H.

35,72 % O

32,99 % Pb. 33,07 % Pb.

Eine wäßrige Lösung des Bleisalzes gibt mit 10 % Silbernitratlösung ein farbloses, blättriges Silbersalz, welches sich am Lichte dunkler färbt. Es beginnt bei  $150^{\circ}$  sich zu schwärzen und zersetzt sich bei  $198^{\circ}$  unter heftiger Gasentwicklung.

0,5868 g Substanz gaben 0,3463 g Ag.

Ber. für $C_2H_3O_2$ Ag:	Gef.:
59,00 % Ag.	59,01 % Ag.

Aus der Analyse geht hervor, daß in dem Silbersalz jedenfalls glycolsaures Silber vorliegt. Danach ist es also sicher, „daß das fragliche Bleisalz Glycolsäure als Komponente enthält; das Silbersalz wurde allerdings nicht aus dem analysierten Salz gewonnen, sondern aus der letzten Kristallisationsmutterlauge.

#### Verarbeitung von II.

II besteht aus einem Gemisch von Chlorkalium, Chlorammonium und einem organischen Körper. Zur Extraktion des organischen Körpers wird das trockne Gemisch so oft mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis der Rückstand beim Erhitzen nicht mehr verkohlt. Die alkoholischen Auszüge werden zur Trockne eingedampft, die rückständige kristalline Masse, welche noch ziemlich viel Chlorammonium enthält, mit Wasser aufgenommen und unter fortwährendem Durchleiten von Wasserdampf so lange mit Bleioxyd versetzt, bis kein Ammoniak mehr fortgeht und bis ein Tropfen der Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitrat nur noch eine schwache Trübung gibt. Nach dem Abkühlen werden die unlöslichen Bleisalze abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen und in Wasser fein suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Bleisulfid befreite Lösung wird im Vakuum zur Trockne eingedampft, der kristalline Rückstand mit wenig heißem Wasser aufgenommen und mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt; bei Erkalten kristallisieren ziemlich große farblose Kristalle, die bei  $200^\circ$  zu sintern beginnen und unter heftiger Gasentwicklung bei  $238^\circ$  schmelzen. Salzsäure Diglycolamidsäure.

0,2478 g Substanz gaben 18,3 ccm N ( $20,5^\circ$ , 757 mm).

0,9934 g „ „ 0,8342 g Ag Cl.

1,0674 g „ „ 0,8950 g „ „

Ber. für  $C_4H_8O_4$  N Cl: Gefunden:

8,26 % N 8,30 % N

20,91 % Cl. 20,76 % Cl — 20,73 % Cl.

Die Mutterlauge von den unlöslichen Bleisalzen werden mit Schwefelwasserstoff entbleit und die vom Bleisulfid befreite

Lösung zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs im Vakuum ziemlich weit eingedampft. — Da in den unlöslichen Bleisalzen ziemlich viel Diglycolamidsäure enthalten war, war zu vermuten, daß auch bei den löslichen Bleisalzen noch Diglycolamidsäure vorhanden sei. Diese wurde deshalb in Form ihres unlöslichen Zinksalzes abgeschieden. — Die im Vakuum eingedampfte Lösung wird mit Wasser aufgenommen, fein gepulvertes Zinkkarbonat eingetragen und einige Zeit Wasserdampf hindurchgeleitet. Dann wurden die unlöslichen Zinksalze abfiltriert, gut mit Wasser nachgewaschen, in Wasser fein suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Zinksulfid abfiltrierte Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft; es hinterblieb eine farblose kristalline Masse, die aus Wasser umkristallisiert wurde. Derbe zu Drusen vereinigte Nadeln, die bei 232° unter heftiger Gasentwicklung schmolzen. Diglycolamidsäure.

0,2177 g Substanz gaben	20,0 ccm N (20°, 749 mm).
0,1751 g                   "                   "	16,6 ccm N (20°, 751 mm).
Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N:	Gef.:
10,55 % N.	10,28 % N — 10,66 % N.

Die von den unlöslichen Zinksalzen abfiltrierte Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff entzinkt, vom Zinksulfid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft; es hinterblieb eine geringe Menge eines farblosen kristallinen Rückstandes, der ziemlich beträchtliche Mengen Asche enthielt. Dieser Aschengehalt rührt wahrscheinlich daher, daß auch beim Extrahieren mit Alkohol geringe Mengen von Kaliumchlorid mit in Lösung gehen. Der geringe Rückstand wurde nicht weiter untersucht.

In II ist also außer Diglycolamidsäure keine andere organische Säure oder höchstens Spuren einer solchen vorhanden.

Wegen der öfteren Anwendung des Bleioxyds im Laufe der Verarbeitung des Reaktionsgemenges war es wünschenswert, das Verhalten der Diglycolamidsäure gegenüber Bleioxyd zu erforschen und die ungefähren Löslichkeitsverhältnisse des diglycol-sauren Bleies kennen zu lernen. 4 g Diglycolamidsäure wurden in 200 ccm Wasser gelöst, 20 g Bleiglätte hinzugefügt und durch das Ganze 1/2 Stunde lang Wasserdampf hindurchgeleitet; nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, gut mit Wasser nachgewaschen, die unlöslichen Bleisalze in Wasser suspendiert und durch

Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Bleisulfid hinterließ beim Eindampfen 3 g Diglycolamidsäure. Die Mutterlauge von den unlöslichen Bleisalzen wurde ebenfalls mit Schwefelwasserstoff zersetzt; das Filtrat vom Bleisulfid hinterließ nach dem Eindampfen 0,9 g Diglycolamidsäure.

Beim Behandeln einer wäßrigen Diglycolamidsäurelösung mit Bleioxyd geht unter den obigen Verhältnissen  $\frac{1}{4}$  in Lösung, während  $\frac{3}{4}$  als unlösliches Bleisalz zurückbleiben.

Gelegentlich scheiden sich mit dem Chlorkalium, Chlorammonium und der salzsauren Diglycolamidsäure auch noch feine braungelbe Nadeln ab. Um sie zu gewinnen, wird das Gemenge mit kaltem Wasser behandelt, wobei die braungelben Nadeln ungelöst zurückbleiben. Aus Alkohol umkristallisiert lange zum Teil federförmig aggregierte Nadeln, die bei  $215^{\circ}$  zu einer hellbraunen Flüssigkeit zusammenschmelzen. Der Körper enthält Schwefel und es liegt in ihm nach der Analyse Trithioformaldehyd vor.

0,1078 g Substanz gaben 0,1058 g  $\text{CO}_2$  und 0,0485 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$ :	Gef.:
26,08 % C	26,77 % C
4,38 % H	5,06 % H.

Der Trithioformaldehyd ist entstanden durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf nicht in Reaktion getretenen Formaldehyd.

#### Verarbeitung von III.

Die Kristalle werden aus Wasser unter Zusatz von Blutkohle unkristallisiert; es werden so derbe farblose Nadeln, die teilweise zu Drusen vereinigt sind, erhalten. Beginnt bei  $220^{\circ}$  sich zu bräunen und schmilzt unter heftiger Gasentwicklung bei  $241$ — $242^{\circ}$ . Triglycolamidsäure.

0,1718 g Substanz gaben 0,2407 g  $\text{CO}_2$  und 0,0792 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

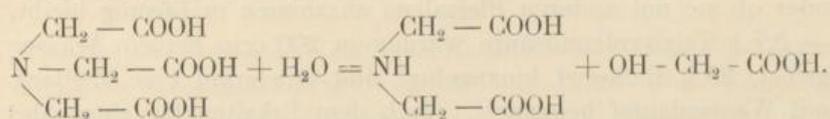
0,1594 g " " 0,2219 g " " 0,0746 g "

0,1528 g " " 11,7 ccm N ( $24^{\circ}$ , 754 mm).

0,1803 g " " 12,8 ccm N ( $20^{\circ}$ , 753 mm).

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6$ N:	Gefunden:
37,67 % C	38,21 % C — 37,97 % C
4,75 % H	5,17 % H — 5,25 % H
50,23 % O	
7,35 % N	8,47 % N — 8,17 % N.

Zur Charakterisierung der Triglycolamidsäure wurde noch die Spaltung mit Salzsäure ausgeführt. Erhitzt man Triglycolamidsäure längere Zeit mit konz. Salzsäure auf höhere Temperatur, so zerfällt sie, wie HEINTZ<sup>19)</sup> nachgewiesen hat, in Diglycolamidsäure und Glycolsäure nach der Gleichung



3 g Triglycolamidsäure wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure 8 Stunden lang auf 180—195° erhitzt. Nach dem Erkalten hatten sich in dem Rohr farblose Kristalle abgesetzt; diese wurden scharf abgesaugt, in wenig heißem Wasser gelöst und mit dem gleichen Volum konz. Salzsäure versetzt; die so erhaltenen farblosen Kristalle schmolzen bei 238°, unter heftiger Gasentwicklung. Salzsäure Diglycolamidsäure.

0,1965 g Substanz gaben 0,1672 g Ag Cl.

Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> N Cl:	Gef.:
20,91 % Cl.	21,04 % Cl.

Zur Gewinnung der freien Diglycolamidsäure wurde das Salz mit Alkohol und wenig Wasser bis zur Lösung gekocht; beim Erkalten kristallisierten derbe farblose Kristalle der Diglycolamidsäure.

0,1542 g Substanz gaben 14,2 ccm N (12,5°, 747,5 mm).

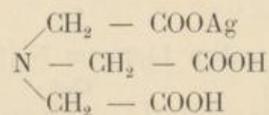
Ber. für C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>4</sub> N:	Gef.:
10,55 % N.	10,72 % N.

10 g Triglycolamidsäure lösen sich in ca. 300 ccm siedendem Wasser; beim Erkalten auf Zimmertemperatur kristallisieren 7,2 g wieder aus. — Eine kalt gesättigte wäßrige Lösung von Triglycolamidsäure gibt mit Bleiessig auch bei längerem Stehen keinen Niederschlag; ebenso gibt eine kalt gesättigte wäßrige Lösung mit einigen Tropfen 10% Silbernitratlösung am Anfang keinen Niederschlag; nach mehrstündigem Stehen scheiden sich allmählich zu Büscheln vereinigte, farblose Nadeln des zweifach sauren Silbersalzes, welches weiter unten beschrieben ist, aus. Ist die Triglycolamidsäure nicht ganz rein, so geben sowohl Silbernitratlösung als auch Bleiessig mit der kalt gesättigten wäßrigen Lösung sofort farblose flockige Niederschläge.

<sup>19)</sup> Lieb. Ann. 145, 49.

Da das Filtrat von der Triglycolamidsäure im Gang der Verarbeitung nachher mit Bleioxyd behandelt werden sollte, war es von Interesse, die ungefähre Löslichkeit der Bleisalze kennen zu lernen, um zu erfahren, ob die noch in der Lösung befindliche Triglycolamidsäure von dem Bleioxyd zurückgehalten wird oder ob sie mit anderen Bleisalzen zusammen in Lösung bleibt. — 5,7 g Triglycolamidsäure wurden in 200 ccm heißem Wasser gelöst, 20 g Bleioxyd hinzugefügt und wiederum eine Zeitlang mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Erkalten lag eine zähe braungelbe harzige Masse am Boden; von dieser wurde die klare Flüssigkeit abgegossen und nochmals mit Wasser nachgespült. Die Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen Bleisalze; mit Schwefelammonium fiel ein dicker schwarzer Niederschlag von Bleisulfid aus und beim Einleiten von Kohlendioxyd fiel Bleikarbonat aus. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Bleisulfid abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; es hinterblieb 1 g Triglycolamidsäure. Beim Behandeln einer wäßrigen Lösung von Triglycolamidsäure mit Bleioxyd gehen ca.  $\frac{1}{6}$  als lösliche Bleisalze in Lösung, während  $\frac{5}{6}$  als unlösliche Bleisalze zurückbleiben.

#### Zweifach saures Silbersalz.



3 g Triglycolamidsäure werden in ca. 350 ccm siedendem Wasser gelöst und zu der heißen Lösung eine Lösung von 10 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser hinzugefügt; beim Erkalten kristallisiert das Silbersalz in farblosen langen glänzenden Nadeln aus.

0,1758 g	Substanz	gaben	0,1579 g	CO <sub>2</sub>	und	0,0503 g	H <sub>2</sub> O.
0,1975 g	"	"	0,1802 g	"	"	0,0546 g	"
0,2165 g	"	"	0,1946 g	"	"	0,0595 g	"
0,2414 g	"	"	10,8 ccm	N (15,5°, 734,5 mm).			
0,2224 g	"	"	9,5 ccm	N (11,5°, 748 mm).			
0,2028 g	"	"	0,0734 g	Ag			
0,2228 g	"	"	0,0808 g	"			

Ber. für $C_6H_8O_6$ N Ag:	Gef.:
24,16 % C	24,59 % C — 24,94 % C — 24,51 % C.
2,71 % H	3,21 % H — 3,10 % H — 3,08 % H.
32,21 % O	
4,71 % N	5,05 % N — 4,98 % N.
36,22 % Ag.	36,14 % Ag — 36,26 % Ag.

Das zweifach saure Silbersalz eignet sich besonders gut zur Charakterisierung der Triglycolamidsäure. Man braucht nur etwas der Säure in einem Reagenzglas in heißem Wasser zu lösen, etwas 10% Silbernitratlösung hinzuzufügen, um beim Erkalten die charakteristischen langen Nadeln des Silbersalzes zu erhalten.

#### Neutrales Silbersalz?

Triglycolamidsäure wird in heißem Wasser unter Zusatz von Kalilauge gelöst, bis mit Phenolphthalein eben Rötung eintritt und nun überschüssige Silbernitratlösung hinzugefügt; es fällt sofort ein farbloser feinkörniger Niederschlag aus; abgesaugt mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

0,2078 g	Substanz	gaben	0,1288 g	$CO_2$	und	0,0362 g	$H_2O$ .
0,2500 g	"	"	0,1530 g	"	"	0,0398 g	"
0,3452 g	"	"	10,4 ccm	N (12°, 742 mm).			
0,3175 g	"	"	9,5 ccm	N (15°, 742 mm).			

Viele Silberbestimmungen gaben im Mittel 60,0% Ag.

Ber. für	$\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{COO Ag} \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO Ag} \\ \text{CH}_2 - \text{COO Ag} \end{matrix}$	$C_6H_6O_6$ N Ag <sub>3</sub>	$\begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{COO Ag} \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO Ag} \\ \text{CH}_2 - \text{COOH} \end{matrix}$	$C_6H_7O_6$ N Ag <sub>2</sub>
Gef.:				
14,07 % C	17,78 % C	16,90 % C — 16,69 % C.		
1,18 % H	1,74 % H	1,74 % H — 1,78 % H.		
18,75 % O	23,71 % O			
2,74 % N	3,47 % N	3,48 % — 3,42 % N		
63,26 % Ag	53,31 % Ag	60,0 % Ag.		

Aus den Analysenzahlen geht hervor, daß in dem Salz wahrscheinlich ein Gemisch des neutralen und des einfach sauren Silbersalzes vorliegt. Bei der Bestimmung des Silbergehaltes muß man sehr vorsichtig sein, da es sich beim Erhitzen unter Verpuffungserscheinungen zersetzt. Ähnliche Beobachtungen über das neutrale Silbersalz hat auch schon HEINTZ gemacht.

## Kupfersalz.

Um Salze aufzufinden, welche sich gut zur Charakterisierung der Triglycolamidsäure eignen, wurde noch das Kupfersalz dargestellt.

10 g reine Triglycolamidsäure wurden mit überschüssiger Kupferoxydsuspension und 1 l Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann abfiltriert; die resultierende tief kornblumenblaue Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft, wobei sich tief dunkelblaue Kristallkrusten abschieden; mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

1,0826 g Substanz gaben 0,4486 g CuO.

Gef.:

33,10% Cu.

Die Kupferbestimmung deutet darauf hin, daß in dem Salz das neutrale Kupfersalz plus 2 Mol. Wasser vorliegt. Eine Kristallwasserbestimmung ließ sich nicht durchführen, da das Salz beim Erhitzen im Xylolbad fortwährend an Gewicht abnahm und sich hierbei immer dunkler färbte, bis es schließlich eine fast schwarze Farbe annahm.

Die aus der dunkelblauen Lösung abgeschiedenen Kristallkrusten lösen sich nach dem Trocknen im Vakuum kaum noch in Wasser, selbst bei längerem Kochen; das Wasser nimmt nur eine ganz schwach bläuliche Färbung an. Zwischen dem abgeschiedenen Salz und dem Salz in der wäßrigen Lösung müssen also konstitutionelle Unterschiede bestehen. Es wurde nun versucht, die ursprüngliche Lösung des Salzes im Vakuum bei niedriger Temperatur (40—45°) einzudampfen; hierbei schied sich erst, nachdem die Konzentration der Lösung recht groß geworden war, allmählich ein hellblaues Kristallpulver ab; dieses war aber auch in Wasser nur sehr schwer löslich.

Die Kupfersalze eignen sich jedenfalls nicht zur Charakterisierung der Triglycolamidsäure.

## Verarbeitung von IV.

Bei der Behandlung der Mutterlaugen von der Triglycolamidsäure mit Bleioxyd läßt sich nach den vorausgegangenen Erfahrungen vermuten, daß die unlöslichen Bleisalze neben Bleioxychlorid auch diglycolamidsaures und triglycolamidsaures Blei ent-

halten würden; und zwar mußte sich hier der größte Teil dieser Säuren ausscheiden, falls überhaupt noch erhebliche Mengen davon in der Lösung vorhanden waren. Auch mußten sich unter diesen unlöslichen Bleisalzen die Mengen von Glycolsäure vorfinden, die bei der ersten Bleifällung mit durchgeschlüpft waren.

Die Bleisalze werden in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat im Vakuum ziemlich weit eingedampft. Es scheidet sich allmählich eine farblose kristalline Substanz aus, die abgesaugt und mit halbverdünnter Salzsäure nachgewaschen wird; aus den Mutterlaugen wird bei weiterem Eindampfen eine zweite Kristallisation erhalten, die mit der ersten vereinigt wird. Der Körper wird aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert. Farblose Kristalle, die bei 238° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Salzsäure Diglycolamidsäure.

Die Mutterlaugen von der salzsauren Diglycolamidsäure werden nun zur Entfernung der Hauptmenge der Salzsäure auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft, wobei ein schwarzbrauner Sirup, aus welchem sich nur wenig Kristalle abscheiden, zurückbleibt. Der Sirup wird mit wenig Wasser aufgenommen, wobei ein gelbgrauer kristalliner Körper ungelöst zurückbleibt; abgesaugt und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Farblose Kristalle, die bei 240—241° unter heftiger Gasentwicklung schmelzen. Triglycolamidsäure.

Die Mutterlaugen von der Triglycolamidsäure werden durch Behandlung mit der Kupferoxydsuspension in eine Lösung von Kupfersalzen verwandelt, um eventuell vorhandene Glycolsäure als schwer lösliches Kupfersalz zu gewinnen. Die Kupfersalzlösung wird auf dem Wasserbade eingedampft und von Zeit zu Zeit die ausgeschiedenen Kristallkrusten abfiltriert. Im ganzen wurden so 23 g schwer lösliche Kupfersalze gewonnen, in welchen, wie aus der Kupferbestimmung hervorgeht, glycolsaures Kupfer vorliegt.

0,5291 g Substanz gaben 0,1918 g CuO.  
Ber.: 29,77 % Cu.      Gef.: 28,96 % Cu.

Die Mutterlaugen von dem glycolsauren Kupfer werden auf dem Wasserbade vollkommen zur Trockne eingedampft und nach dem Abkühlen mit wenig Wasser behandelt; hierbei geht die

Hauptmasse mit tief dunkelgrüner Farbe in Lösung, während ein Gemenge eines hellgrünblauen und eines tief dunkelblauen Kupfersalzes zurückbleibt. Abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet; Ausbeute 10 g. Das Salzgemisch läßt sich durch Schlämmen nur teilweise trennen. Dem Augenscheine nach liegt in dem tief dunkelblauen Salze diglycolamidsaures Kupfer und in dem hellgrünblauen Salze glycolsaures Kupfer vor. Schätzungsweise bestand das Gemisch aus  $\frac{1}{5}$  diglycolamidsaurem und aus  $\frac{4}{5}$  glycolsaurem Kupfer.

Die tief dunkelgrünen Mutterlaugen halten wohl zum größten Teil Kupferchlorid in Lösung. Sie werden mit Schwefelwasserstoff entkupfert und das Filtrat vom Kupfersulfid im Vakuum zur Trockne gebracht; es hinterblieb wenig eines dunklen Öles, welches kräftig die Schwefelsäurereaktionen gab und sich beim Verdünnen mit Wasser stark erwärmte, also wohl zum allergrößten Teile aus Schwefelsäure bestand.

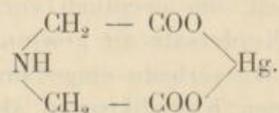
In IV ist also außer Triglycolamidsäure, Diglycolamidsäure und Glycolsäure kaum eine andere Säure enthalten.

#### Verarbeitung von V.

Die unlöslichen Zinksalze werden in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Zinksulfid abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird aus Wasser umkristallisiert, wobei Kristalle von den Eigenschaften der Diglycolamidsäure erhalten werden.

V enthält außer Diglycolamidsäure keine anderen Säuren.

#### Diglycolamidsaures Quecksilber.



Da die noch nicht aufgeklärte Restmenge mit Quecksilberacetat einen schwer löslichen Niederschlag gibt und eine Trennung auf diesem Wege möglich erscheint, war es wünschenswert, das Verhalten der übrigen in dem Reaktionsgemenge vorhandenen Säuren gegenüber Quecksilberacetatlösung kennen zu lernen. Glycolsäure und Glycocoll geben auch in ziemlich konzentrierter wäßriger Lösung mit Quecksilberacetat keinen Niederschlag, Diglycolamidsäure und Triglycolamidsäure geben jedoch Niederschläge. Ein Quecksilbersalz der Triglycolamidsäure von der Zu-

sammensetzung  $\text{Hg}_3(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6\text{N})_2$  wurde schon von KIESERITZKY<sup>20)</sup> durch Fällen einer wäßrigen Lösung von Triglycolamidsäure mit Mercurinitratlösung erhalten. Auch erhielt er durch Fällen einer wäßrigen Lösung von Diglycolamidsäure mit dem gleichen Reagenz einen Niederschlag, ohne jedoch das so gewonnene Quecksilbersalz zu analysieren.

Zur Darstellung des Quecksilbersalzes werden 2 g Diglycolamidsäure in 1½ l siedendem Wasser gelöst und die heiße Lösung mit Quecksilberacetatlösung versetzt. Es entsteht sofort ein flimmernder farbloser Niederschlag, der sich rasch zu Boden setzt; abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Feines, aus sehr kleinen Blättchen bestehendes kristallines Pulver.

Stickstoffbestimmung nach KJELDAL.

1,2098 g Substanz	verbrauchten	36,0 ccm	$\frac{2}{10}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
1,3206 g	"	39,4	"
Ber. für $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{NHg}$ :	Gef.:		
4,34 % N		4,18 %	— 4,19 % N.

Das diglycolamidsaure Quecksilber ist sehr schwer löslich in Wasser — 0,1 g Säure in 100 ccm Wasser gibt sowohl in der Hitze als auch in der Kälte sofort einen Niederschlag; 0,05 g Säure in derselben Menge Wasser gibt in der Kälte sofort eine Trübung, während der Niederschlag in der Hitze nicht mehr auftritt, jedoch beim Erkalten erscheint; 0,02 g Säure in 100 ccm Wasser geben in der Kälte sofort eine schwache Trübung, während bei einem Gehalte von 0,01 g Säure eine Trübung nicht mehr eintritt. Ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigt die mit der Diglycolamidsäure isomere Asparaginsäure, jedoch scheint dieses Quecksilbersalz in der Hitze schwerer löslich zu sein als in der Kälte. Eine Lösung von 0,01 g Asparaginsäure in 100 ccm Wasser gibt in der Kälte sofort eine schwache opaleszierende Trübung und ebenfalls in der Hitze, jedoch ist hier die Trübung stärker. Eine Lösung von 0,005 g Asparaginsäure in derselben Menge Wasser gibt in der Hitze sofort eine deutliche Trübung, während sie in der Kälte erst bei einigem Stehen auftritt.

Verarbeitung von VI.

Die Kristalle werden aus Alkohol umkristallisiert; feine farblose Nadeln, die bei 144—145° schmelzen.

<sup>20)</sup> Ztschft. f. physik. Chemie 28, 390.

## Salzsaurer Glycinester.

0,1930 g Substanz gaben 17,9 ccm N (18,5°, 749 mm).

Ber. für  $C_4H_{10}O_2 N Cl$ :

Gef.:

10,06 % N.

9,98 % N.

## Verarbeitung von VII.

Die unlöslichen Bleisalze wurden in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum zur Trockne eingedampft; es hinterblieb nur ein ganz geringfügiger Rückstand, der nicht weiter untersucht wurde.

## Ausbeuten.

Was nun die Ausbeuten an den einzelnen Säuren anbelangt, so wurden erhalten:

Glycolsäure 130 g,

Triglycolamidsäure 145 g,

Diglycolamidsäure 60 g,

Glycocoll 21 g.

Rechnet man die einzelnen Säuren auf Glycolsäurenitril, über welchen Körper ja ihre Bildung erfolgt, um, so entsprechen sie 292 g Glycolsäurenitril, während sich 866 g berechnen; die Ausbeute beträgt also nur 33,70 % der Theorie.

## Besondere Versuche.

KOHN glaubt, wie schon früher erwähnt, daß die Bildung von Glycolsäure aus Kaliumcyanid und Formaldehyd momentan erfolgt. Um dies zu untersuchen, wurden die Mengen Glycolsäure, die sich innerhalb verschiedener Zeiten bildeten, bestimmt. Es wurden gleichzeitig zwei Versuche mit je 160 ccm 38 % Formaldehydlösung und 52 g Cyankalium angesetzt. Nach bestimmten Zeiten wurde so lange mit Bleiessig gefällt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel; die Bleisalze wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Bleisulfid abfiltriert und im Vakuum sehr weit eingedampft. Der ölige Rückstand wurde in Glasschalen gespült und diese bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure stehen gelassen. Die hinterbleibende Säure wurde als Glycolsäure angenommen. Die eine Portion wurde nach drei Stunden nach dem Ansetzen, die andere nach vier Tagen verarbeitet; die erste Portion gab 12 g, die zweite

23 g Glycolsäure. Wie aus diesem Versuche hervorgeht, ist die von KOHN aufgestellte Behauptung, daß die Glycolsäurebildung momentan erfolgt, jedenfalls nicht richtig.

Bei der Art der Verarbeitung war es möglich, daß in dem Reaktionsgemisch gar nicht die Säuren, sondern die entsprechenden Nitrile vorhanden waren und daß diese erst durch die Behandlung mit Salzsäure verseift würden. Um diese Frage zu entscheiden, wurde eine Kondensation in der weiter oben beschriebenen Weise angesetzt und nach dreitägigem Stehen mehrmals ausgeäthert; der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und dann abdestilliert, wobei kein Rückstand hinterblieb. Aus diesem Versuche geht hervor, daß nach dreitägigem Stehen des Reaktionsgemenges jedenfalls keine Nitrile mehr vorhanden waren und daß die primär entstehenden Nitrile durch das bei der Reaktion sich bildende Kaliumhydroxyd sofort weiter verseift werden.

Weiter oben wurde angenommen, daß die Reaktion zwischen Formaldehyd und Kaliumcyanid in der Weise verläuft, daß sich zunächst das Kaliumsalz des Glycolsäurenitrils bildet, welches dann durch das Wasser in Glycolsäurenitril und Kaliumhydroxyd hydrolysiert wird; in dem Reaktionsgemenge müssen also Glycolsäurenitril, Kaliumhydroxyd und Kaliumcyanid nebeneinander vorhanden sein. Um etwas tiefer in den Mechanismus der Reaktion einzudringen, war es wünschenswert, das Verhalten von Glycolsäurenitril zu Kalilauge und zu Kaliumcyanid kennen zu lernen. Es war von vornherein wahrscheinlich, daß die Reaktion zwischen Glycolsäurenitril und Kalilauge in genau derselben Weise verläuft wie die zwischen Formaldehyd und Kaliumcyanid, während die Reaktion zwischen Kaliumcyanid und Glycolsäurenitril unter Umständen andere Produkte liefern konnte. Diese Versuche sind noch nicht beendet und es sollen hier deshalb nur die vorläufigen Ergebnisse mitgeteilt werden.

20 g Glycolsäurenitril (1 Mol.) wurden in eine Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd (1 Mol.) in 100 ccm Wasser eingetragen, wobei ziemlich starke Erwärmung eintrat; die Mischung wurde dann in einem verschlossenen Kolben drei Tage lang stehen gelassen. Nach zweistündigem Stehen war sie goldgelb geworden; bei weiterem Stehen färbt sie sich allmählich rotbraun; nach drei Tagen riecht sie stark nach Ammoniak. Die Mischung wurde mit Essigsäure schwach angesäuert, wobei starker Geruch nach

Blausäure auftrat, dann mit Kalilauge schwach angesäuert und so lange mit Bleiessig gefällt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Die Bleisalze wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Bleisulfid abfiltriert, die Lösung zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs im Vakuum ziemlich weit eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Kupferhydroxyd behandelt. Die Lösung des Kupfersalzes wurde im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, das Kupfersalz mit wenig Wasser aus dem Kolben herausgespült, abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Glycolsaures Kupfer.

0,6162 g Substanz gaben 0,2248 g CuO.

Ber. für $C_4H_6O_4$ Cu:	Gef.:
29,77 % Cu.	29,15 % Cu.

Ausbeute 4 g glycolsaures Kupfer = 10,7 % der Theorie.

20 g Glycolsäurenitril (1 Mol.) wurde in eine Lösung von 23 g Cyankalium (1 Mol.) in 100 ccm Wasser eingetragen, wobei keine merkliche Erwärmung eintrat. Nach 10 Minuten langem Stehen hat sich die Mischung schon braunrot gefärbt, während die Mischung mit Kalilauge nach dieser Zeit noch farblos war; nach zweistündigem Stehen war die Mischung tief schwarz geworden, während die mit Kalilauge eine goldgelbe Farbe zeigte. Nach vier Tagen von etwas schwarzem Körper abfiltriert, mit Wasser verdünnt und so lange mit Bleiessig gefällt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Die Bleisalze wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in Wasser suspendiert, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Bleisulfid abfiltriert, zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs im Vakuum ziemlich weit eingedampft, die zurückbleibende dunkelbraune Schmiere mit Wasser aufgenommen und mit Kupferhydroxyd erwärmt. Die grüne Kupfersalzlösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, die Kupfersalze mit wenig Wasser aus dem Kolben herausgespült, abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Grünes in Wasser sehr schwer lösliches kristallines Pulver.

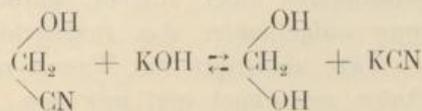
0,6315 g Substanz gaben 0,2233 g CuO.

Gef.: 23,50 % Cu.

Über die Säurekomponente des Salzes läßt sich noch nichts aussagen; soviel ist aber jedenfalls sicher, daß bei der Ein-

wirkung von Kaliumcyanid auf Glycolsäurenitril erhebliche Mengen von Glycolsäure sich nicht bilden. Die Braunfärbung, welche bei der Wechselwirkung von Formaldehyd und Cyankalium auch entsteht, rührt wahrscheinlich von der Einwirkung von Cyankalium auf Glycolsäurenitril her.

Bei der Beschreibung der Einwirkung von Kalilauge auf Glycolsäurenitril findet sich die Bemerkung, daß beim Ansäuern des Reaktionsgemisches mit Essigsäure starker Geruch nach Blausäure auftritt. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß ein Teil des Glycolsäurenitrils durch die Kalilauge in Kaliumcyanid und Formaldehyd zerlegt wird, daß sich ein Gleichgewicht



einstellt. Bei der Durchsicht der Literatur finden sich vielfache Angaben, daß  $\alpha$ -Oxysäurenitrile durch Alkalien in ihre Komponenten gespalten werden. Ich habe eine Reihe von  $\alpha$ -Oxysäurenitrilen in möglichst quantitativer Weise auf ihr Verhalten gegen spaltende Mittel, namentlich gegen Alkalien untersucht. Aromatische  $\alpha$ -Oxysäurenitrile wie Mandelsäurenitril, Anisaldehydcyanhydrin und Acetophenoncyanhydrin lassen sich durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien annähernd quantitativ in ihre Komponenten spalten. Nicht so glatt geht diese Spaltung bei den aliphatischen Cyanhydrinen, hier scheint die verseifende Wirkung des Alkali zu überwiegen. Recht glatt lassen sich die darauf hin untersuchten Cyanhydrine durch eine ammoniakalische Silberlösung spalten; dieses Reagenz wurde zuerst von WOHL<sup>21)</sup> zur Spaltung eines  $\alpha$ -Oxynitriles benutzt. Fügt man das Cyanhydrin zu einer ammoniakalischen Silberlösung, so scheidet sich meistens sofort ein farbloser kristalliner Niederschlag von Silbercyanid aus, der sich bei weiterem Stehen noch vermehrt. Auch durch die Einwirkung von Natriumäthylat werden die Cyanhydrine unter Abscheidung von Cyannatrium zerlegt; diese Beobachtung wurde zuerst von MICHAEL und JEAN PRÉTRE<sup>22)</sup> beim Mandelsäurenitril gemacht. Ich habe diesen Versuch wiederholt und auch beim Glycolsäurenitril ein analoges Verhalten gebunden. Mandelsäurenitril wird auch schon durch

<sup>21)</sup> *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 26<sup>1</sup> (1893), 730.

<sup>22)</sup> *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 25 (1892), 1678.

Behandeln mit Wasserdampf, durch Schütteln mit Hydrazinsulfatlösung und durch Erwärmen mit Natriumbisulfit gespalten. Die  $\alpha$ -Oxynitrile sind jedenfalls außerordentlich labile Körper, die ebenso leicht, wie sie sich spalten, auch wieder gespalten werden.

### Spaltung von $\alpha$ -Oxysäurenitrilen.

#### Mandelsäurenitril.

1. 10 g Mandelsäurenitril wurden mit einer Lösung von 5 g Kali in 100 ccm Wasser übergossen und der Wasserdampfdestillation unterworfen; mit den Wasserdämpfen gingen reichliche Mengen Benzaldehyd über; dieser wurde in wäßriger Hydrazinsulfatlösung aufgefangen, das ausgeschiedene Benzaldazin am nächsten Tage abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen, im Vakuumexsikkator getrocknet und gewogen.

Ausbeute 7,5 g Benzaldazin, während sich 7,8 g berechnen. Die Spaltung des Mandelsäurenitrils erfolgt also annähernd quantitativ.

2. Auch mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung läßt sich die Spaltung des Mandelsäurenitrils, wie schon MICHAEL und JEAN PRÉTRE fanden, ausführen. 4,7 g Natrium wurden in 70 ccm absolutem Alkohol gelöst und hierzu eine Lösung von 27 g Mandelsäurenitril in 10 ccm absolutem Alkohol hinzugefügt; es schied sich sofort ein farbloser kristalliner Körper ab; abgesaugt mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Der Körper erwies sich als Natriumcyanid.

0,4436 g Substanz gaben 0,6310 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

0,4426 g " " " 0,6326 g " "

Ber. für Na CN: Gef.:

46,95 % Na. 46,13 — 46,35 % Na.

3. Auch mit Hilfe von Natriumbisulfit läßt sich aus Mandelsäurenitril Benzaldehyd gewinnen. 10 g Mandelsäurenitril wurden mit 50 ccm 40% Natriumbisulfitlösung übergossen und unter häufigem Umschütteln langsam bis zum Sieden erhitzt; hierbei geht das Mandelsäurenitril allmählich in Lösung und beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Kristallbrei; abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die Kristalle lösen sich leicht in Wasser und geben beim Erwärmen mit Alkalien Benzaldehyd; in dem Körper liegt also Benzaldehydnatriumbisulfit vor.

4. Ferner läßt sich Mandelsäurenitril durch Destillation mit Wasserdampf vollständig in seine Komponenten spalten. — Mandelsäurenitril wurde der Destillation mit Wasserdampf unterworfen; es ging sofort ein nach Benzaldehyd riechendes Öl über; außerdem roch das Destillat stark nach Blausäure. Das Destillat wurde mit überschüssiger Hydrazinsulfatlösung versetzt und gut umgeschüttelt, wobei sich sofort Benzaldazin abschied.

5. Auch durch Schütteln von Mandelsäurenitril mit kalter wäßriger Hydrazinsulfatlösung wird in annähernd quantitativer Ausbeute Benzaldazin gebildet. — 6,5 g Hydrazinsulfat (50 M. M.) wurden in 200 ccm Wasser gelöst, 13,3 g Mandelsäurenitril (100 M. M.) hinzugefügt und kräftig umgeschüttelt; das Mandelsäurenitril verwandelt sich in eine feste bräunliche Masse; diese wurde nach zwölfstündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 10 g = 96,16% der Theorie. Beim Umkristallisieren aus Alkohol wurden gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt des Benzaldazins 93° erhalten.

#### Anisaldehydecyanhydrin.

Das für die Versuche notwendige Anisaldehydecyanhydrin wurde auf dieselbe Weise gewonnen, wie PAPE das Mandelsäurenitril darstellte. Das Anisaldehydnatriumbisulfit wurde in einer Reibschale in Wasser fein aufgeschlämmt und allmählich unter fortwährendem Reiben eine ca. 30% Lösung von 1½ Mol. Cyankalium hinzugefügt; die Bisulfitverbindung verwandelt sich hierbei in eine schmierige halb feste Masse. Nun wurde das Ganze in einen ERLNMEYER-Kolben gegeben, noch mit etwas Wasser versetzt und eine Zeitlang kräftig durchgeschüttelt; die halb feste schmierige Masse verwandelt sich hierbei in ein farbloses Öl, welches mitunter nach einiger Zeit wieder fest wird. Es wurde mit Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdampft; das rückständige gelbe Öl erstarrt bald zu einem Kristallbrei; dieser wurde auf Ton abgestrichen und das Benzol umkristallisiert. Es wurden so derbe, zu Drusen vereinigte farblose Nadeln erhalten, die den von FERD. TIEMANN und K. KÖHLER<sup>23)</sup> angegebenen Schmelzpunkt von 63° zeigten. Sehr leicht löslich in warmem Benzol.

<sup>23)</sup> *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 14 II (1881), 1976.

Sitzungsberichte der Heidelb. Akademie, math.-naturw. Kl. 1910. 29. Abh.

1. 5 g Anisaldehydcyanhydrin (30 M. M.) wurden mit einer Lösung von 2 g KOH (30 M. M. = 1,68 g KOH) übergossen; hierbei tritt schon Verflüssigung des Anisaldehydcyanhydrins ein; dann wurde Wasserdampf hindurchgeleitet, bis das Destillat klar war; letzteres wurde in überschüssiger Hydrazinsulfatlösung aufgefangen, nach 24 Stunden das abgeschiedene Aldazin abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 4 g. Ber. 4,02 g = 99,50% der Theorie. Ebenso wie das Mandelsäurenitril wird auch das Anisaldehydcyanhydrin durch Einwirkung von heißer verdünnter Kalilauge quantitativ in seine Komponenten gespalten.

2. Auch durch ammoniakalische Silberlösung läßt sich das Anisaldehydcyanhydrin in seine Komponenten spalten. 6,8 g Silbernitrat (40 M. M.) wurden in 50 ccm Wasser gelöst, 150 ccm 95% Alkohol hinzugefügt und mit doppelt soviel Ammoniak versetzt, als zur Lösung des Silberoxyds nötig war. Zu dieser ammoniakalischen Silberlösung wurde eine Lösung von 6,5 g (40 M. M.) Anisaldehydcyanhydrin in wenig Alkohol hinzugegeben, wobei sofort ein farbloser kristalliner Niederschlag ausfiel. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute: 2,5 g.

0,7288 g Substanz gaben 0,5870 g Ag.

Ber. für Ag CN.

Gef.:

80,56 % Ag.

80,54 % Ag.

Der ausfallende Körper ist also reines Silbercyanid. Auf diese Weise werden 46,8% des Anisaldehydcyanhydrins zerlegt.

#### Acetophenencyanhydrin.

29 g Acetophenencyanhydrin wurden mit 13 g Kali, gelöst in 100 ccm Wasser, übergossen und der Wasserdampfdestillation unterworfen; es ging sofort Acetophenon über; mit der Destillation wurde so lange fortgefahren, bis das Destillat klar war; das übergegangene Acetophenon wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung getrocknet; der Äther abdestilliert und das rückständige Acetophenon noch einige Zeit im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen. Ausbeute: 23 g, während sich 23,7 g berechnen. Die Spaltung des Acetophenencyanhydrins erfolgt annähernd quantitativ.

## Zimtaldehydcyanhydrin.

15,9 g (100 M. M.) Zimtaldehydcyanhydrin wurden mit einer Lösung von 6 g Kali (100 M. M. = 5,6 g) in 100 ccm Wasser übergossen und der Wasserdampfdestillation unterworfen; das Zimtaldehydcyanhydrin verflüssigt sich sofort und es geht mit den Wasserdämpfen ein Öl über, welches eigentlich nicht den charakteristischen Geruch des Zimtaldehyds besitzt; es wurde so lange mit der Destillation fortgefahren, bis das Destillat klar war; im Kolben hinterblieb ziemlich viel einer braunen harzigen Masse. Das Destillat wurde in Hydrazinsulfatlösung aufgefangen, gut durchgeschüttelt, nach 24 Stunden das abgeschiedene Aldazin abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 3,4 g. Das so gewonnene Aldazin schmolz unscharf zwischen 100—110°, während reines Zimtaldazin bei 167—168° unter vorherigem Sintern schmilzt. Da nun das mit den Wasserdämpfen übergehende Öl nicht den charakteristischen Geruch des Zimtaldehyds besaß (der Geruch wurde von einigen Beobachtern für den des Benzaldehyds erklärt) und da außerdem der Schmelzpunkt des Aldazins so niedrig lag, war es möglich, daß ein Gemisch von Zimtaldazin und Benzaldazin vorlag. Es sollte nun versucht werden, das ev. Gemisch von Aldazinen durch Äther zu trennen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die ungefähre Löslichkeit des Benzaldazins und des Zimtaldazins in Äther festgestellt; 2 g Benzaldazin lösen sich glatt in 20 ccm Äther, während 2 g Zimtaldazin sich noch nicht in 200 ccm Äther lösen, dem Anscheine nach ist kaum die Hälfte gelöst. Bei diesen Löslichkeitsverhältnissen mußte eine Trennung durch Äther möglich sein. Das bei der Destillation des Zimtaldehydcyanhydrins gewonnene Aldazin wurde mit 30 ccm Äther übergossen und unter häufigem Umschütteln längere Zeit stehen gelassen. Dann wurde abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und aus Alkohol unkristallisiert. F. P. 167—168° unter vorherigem Sintern; der in Äther schwer lösliche Anteil ist also jedenfalls Zimtaldazin. Die ätherische Lösung wurde vom Äther befreit; hierbei hinterbleibt ein rotbraunes Öl von eigentümlich stechendem Geruch, welches allmählich zu einer gelben, öldurchtränkten Masse erstarrt. Auf Ton abgestrichen und aus Alkohol unkristallisiert. Gelbe Masse, die bei 74—75° schmilzt. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol. Der leicht lösliche Anteil ist also jedenfalls kein Benzaldazin. Bei der Behandlung des

Zimtaldehydecyanhydrins mit Alkali treten außer der Spaltung noch andere Vorgänge auf.

#### Glycolsäurenitril.

1. 10 g Glycolsäurenitril wurden mit einer Lösung von 11 g Kali in 100 ccm Wasser übergossen und der Wasserdampfdestillation unterworfen; die Lösung färbt sich zuerst gelb, dann dunkelbraunrot; mit den Wasserdämpfen gehen reichliche Mengen Ammoniak über; ein Tropfen des Destillats färbt fuchsin-schweflige Säure nur schwach rot. Die stark nach Ammoniak riechenden Destillate wurden auf dem Wasserbade eingedampft, der sehr geringe Rückstand mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen und mit Bromwasser versetzt. Es entstand sofort ein gelbroter Niederschlag von Tetrabromhexamethylentetramin. Die Ausbeute an Formaldehyd ist auf diese Weise außerordentlich gering.

2. 5 g Silbernitrat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und 1,74 g  $\text{HNO}_3$  (13,5 ccm doppelt normal) hinzugefügt. 1,5762 g Glycolsäurenitril wurde mit einer ungefähr doppelt normalen Lösung von 1,551 g KOH gemischt und diese zu der Silbernitratlösung unter Umrühren hinzugefügt. Nach 12 stündigem Stehen wurde das Silbercyanid abfiltriert, bei  $100^\circ$  getrocknet und gewogen. Ausbeute: 0,0666 g Ag CN.

3. Ebenso wie Mandelsäurenitril wird auch Glycolsäurenitril durch Natriumäthylat unter Abscheidung von Natriumcyanid gespalten. 5 g Natrium wurden in 100 ccm absolutem Alkohol gelöst und eine Lösung von 13 g Glycolsäurenitril in wenig absolutem Alkohol hinzugefügt; es scheidet sich sofort eine farblose kristalline Substanz aus, welche sich auf Zusatz des doppelten Volumens Äther noch vermehrte. Abgesaugt, mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet; farblose kristalline Substanz, Ausbeute: 2 g. Es sind also 17,9% des Glycolsäurenitrils zersetzt worden. Daß in dem farblosen kristallinen Körper tatsächlich Natriumcyanid vorlag und nicht das Natriumsalz des Glycolsäurenitrils, geht aus den Analysen hervor.

0,3946 g Substanz gaben	0,5476 g $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,
0,3328 g " "	0,4614 g "
0,5160 g " "	1,3392 g AgCN.

Ber.:	Gef.:
46,95 % Na	45,00 — 44,97 % Na.
53,10 % CN.	50,44 % CN.

Das Natriumcyanid ist nicht ganz rein; es löst sich in Wasser mit brauner Farbe.

a) 3 g Silbernitrat wurden in 200 ccm Wasser gelöst und so lange konzentriertes Ammoniak hinzugefügt, bis das zuerst ausgefallene Silberoxyd wieder in Lösung gegangen war. Zu dieser ammoniakalischen Silbernitratlösung wurde dann 0,9516 g Glycolsäurenitril hinzugegeben. Die zuerst klare Lösung begann sich nach 10 Minuten zu trüben; es wurde nun mit Salpetersäure angesäuert, 24 Stunden lang stehen gelassen und das ausgeschiedene Cyansilber auf einem Goochtiiegel abfiltriert. Es wurden 0,2660 g Ag CN erhalten; es sind also 13,99 % des Glycolsäurenitrils gespalten worden.

b) 4 g Silbernitrat wurden in 200 ccm Wasser gelöst, so lange konzentriertes Ammoniak hinzugefügt, bis das zuerst ausgefallene Silberoxyd wieder in Lösung gegangen war und nun nochmals dieselbe Menge Ammoniak hinzugegeben; zu dieser Lösung wurde nun 1,2498 g Glycolsäurenitril hinzugefügt; nach 10 Minuten begann sich die Lösung zu trüben und es schied sich allmählich ein farbloser kristalliner Niederschlag ab; nach zwei Stunden wurde mit Salpetersäure angesäuert und das ausgeschiedene Silbercyanid nach 24 Stunden abfiltriert. Es wurden 2,2060 g Ag CN erhalten; es sind also 88,35 % des Glycolsäurenitrils zersetzt worden.

c) Die ammoniakalische Silberlösung wurde in genau derselben Weise wie vorher hergestellt und 1,2970 g Glycolsäurenitril hinzugefügt; nach 15 stündigem Stehen wurde mit Salpetersäure angesäuert und nach weiteren 24 Stunden das Silbercyanid abfiltriert. Erhalten 2,9602 g Ag CN. Es sind also 97,20 % des Glycolsäurenitrils zersetzt worden.

#### Acetaldehydcyanhydrin.

Die ammoniakalische Silberlösung wurde genau so hergestellt, wie beim Glycolsäurenitril angegeben. 3,5 g Ag NO<sub>3</sub> in 200 ccm Wasser. Während bei der Zersetzung des Glycolsäurenitrils der weiße Niederschlag erst nach ca. 10 Minuten auftrat, bildete er sich bei der Zersetzung des Acetaldehydcyanhydrins sofort.

1,2408 g Acetaldehydcyanhydrin gaben 2,1646 g Ag CN. Es sind also 92,56% des Milchsäurenitrils zersetzt worden.

Um zu sehen, ob der Niederschlag wirklich aus Silbercyanid bestand, wurde eine Silberbestimmung ausgeführt.

1,0434 g Substanz gaben 0,8388 g Ag.

Ber. für Ag CN:            §        Gef.:

80,56 % Ag.                    80,40 % Ag.

#### Acetoncyanhydrin.

Die Silberlösung wurde wie gewöhnlich hergestellt. 3 g Ag NO<sub>3</sub> gelöst in 200 ccm Wasser. Ebenso wie bei der Zersetzung des Acetaldehydcyanhydrins trat auch hier der weiße Niederschlag sofort auf.

1,1590 g Acetoncyanhydrin gaben 1,7062 g Ag CN. Es sind also 93,50% des Acetoncyanhydrins zersetzt worden.