

d-Mannonose,  $C_9H_{18}O_9$ , weisse krystallinische Masse, ebenso leicht gährend, wie Mannose oder Traubenzucker.

Gluconose,  $C_9H_{18}O_6$ , wurde aus Glucononsäure als syrupöser, nicht gährungsfähiger Zucker erhalten und gibt mit Natriumamalgam einen gesättigten neunwerthigen Alkohol: Glucononit,  $C_9H_{20}O_6$ , aus heissem Wasser lange Tafeln, Smp.  $194^\circ$ .

Nach den vorliegenden Resultaten lässt sich der Aufbau der complicirteren Zuckerarten fast ebenso leicht wie die Synthese der aliphatischen Kohlenwasserstoffe und Säuren bewerkstelligen (Fischer, B. 23, 2238; 29, R. 9).

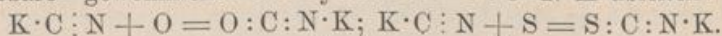
## Stickstoffhaltige Verbindungen der Fettreihe.

Das Cyan,  $*C:N$ , so benannt weil es mit Eisen blaue (*κυανος*) Verbindungen zu liefern vermag, ist eine den Halogenen in ihrem Gesamtverhalten ähnliche einwerthige Atomgruppe (Radical), die man in zahlreichen Verbindungen antrifft. Als eigenthümliche Modification des Cyans erscheint das Isocyan,  $C:N^*$  oder  $C:N^*$ , eine Atomgruppe, in der entweder fünfwerthiger Stickstoff oder zweiwerthiger Kohlenstoff angenommen werden muss. Zwar kennt man nur einen dem Chlorwasserstoff  $ClH$  entsprechenden Cyanwasserstoff, die Blausäure  $H:C:N$ , aber zwei dem Chlormethyl  $CH_3Cl$  entsprechende Verbindungen  $CH_3(CN)$ , nämlich das Methylcyanid oder Acetonitril,  $H_3C:C:N$ , und das Methylisocyanid,  $H_3C:N:C$ , zwei in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten durchaus verschiedene Substanzen. Aehnliche Isomerieen, deren Erklärung indessen noch nicht in allen Fällen mit der erwünschten Sicherheit hat gegeben werden können, sind durch die grosse Gruppe der Cyanverbindungen hindurch vielfach anzutreffen.

Cyanverbindungen, namentlich das Cyankalium  $CNK$ , entstehen durch directen Zusammentritt ihrer Elemente, z. B. beim Glühen stickstoffhaltiger organischer Substanzen in Gegenwart von Pottasche. Sie bilden in der Praxis wegen ihrer leichten Zugänglichkeit eines der wichtigsten Ausgangsmaterialien für die Synthese stickstoffhaltiger organischer Verbindungen, und da viele dieser letzteren sich auch theoretisch von Cyaniden ableiten lassen, so erscheint es nicht unzweckmässig, die Besprechung der ganzen Körperklasse mit derjenigen der Cyanverbindungen zu beginnen. Wesentlich erleichtert wird eine Uebersicht derselben durch die schon erwähnte Analogie zwischen den Halogenen und dem Cyan. Der dem Chlorwasserstoff  $HCl$  ähnliche Cyanwasserstoff  $HCN$  bildet wie jener Salze, die Cyanide, welche den Chloriden (oder Bromiden etc.) in manchen Eigenschaften durchaus gleichen: die Salze z. B. der Alkalien krystallisiren in Würfeln, das Cyansilber bildet einen in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag u. s. f. Wie das freie Chlormolecül nicht ein Einzelatom  $Cl$  ist, sondern aus 2 Atomen ( $Cl_2$ ) besteht, so ist das Radical  $*CN$  für sich nicht existenzfähig, sondern verdoppelt, in Freiheit gesetzt, alsbald sein Molecül zu  $CN \cdot CN$ . In diesem Cyangas verbrennen die Alkalimetalle zu Cyaniden, ganz so wie dieses auch im Chlorgas unter Bildung von Chloriden geschieht.

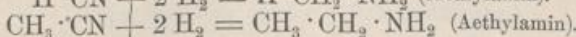
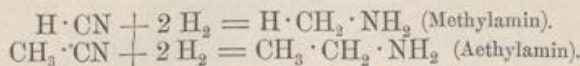
Die in den Cyanverbindungen vorhandene dreifache Bindung des N-atoms an den Kohlenstoff kann durch directe Anlagerung anderer Elemente in eine doppelte oder einfache übergeführt werden.

1. Durch Aufnahme von Sauerstoff (und entsprechend verhält sich Schwefel) gehen die Cyanide in Isocyanate (resp. die schwefelhaltigen Sulfocyanate) über, in denen man doppelt an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff anzunehmen hat, und die sich von der leicht polymerisirbaren gewöhnlichen Isocyanensäure  $O:C:N\cdot H$  ableiten:

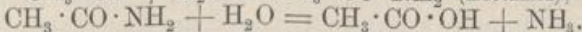
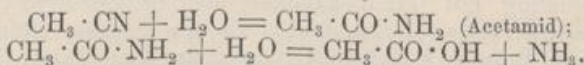


Dem hierdurch aus dem Cyankalium gebildeten Kaliumisocyanat entsprechen analog constituirte Alkylester, wie Methylisocyanat,  $O:C:N\cdot CH_3$ ; ausserdem kennt man aber noch isomere „normale“ Ester, z. B. Methylcyanat,  $N:C\cdot O\cdot CH_3$ , das bei Einwirkung von Chlorycyan  $CNCl$  auf Natriummethylat,  $Na\cdot O\cdot CH_3$ , entsteht. Eine normale Cyansäure,  $N:C\cdot O\cdot H$ , ist dagegen nicht bekannt. (Vgl. Pseudomerie S. 187).

2. Behandelt man den Cyanwasserstoff oder ein Alkylcyanid, wie z. B. Methylcyanid, mit nascirendem Wasserstoff (aus Zink und Schwefelsäure), so wird dieser aufgenommen und es entsteht ein Amin, in welchem der Stickstoff nur noch einfach an den Kohlenstoff gebunden erscheint:



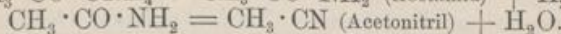
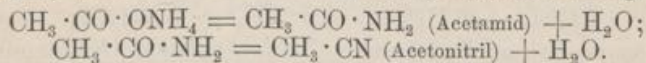
3. In ähnlicher Weise sind die Cyanide im Stande, unter dem Einflusse von Säuren oder Alkalien die Elemente des Wassers aufzunehmen, wobei zunächst immer ein Säureamid entsteht, während bei fortgesetzter Wasseraufnahme das Stickstoffatom in Form von Ammoniak ganz vom Kohlenstoff abgelöst wird, so dass Säurehydrat und  $NH_3$  resultiren:



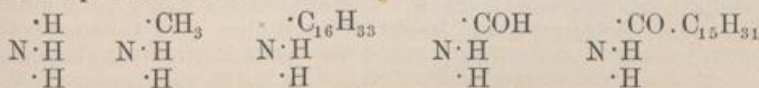
Unterschiedlich hiervon zerfallen die Isocyanide unter Wasseraufnahme in Amine und Ameisensäure (s. u.).

Indem man in solchen Molekülen, welche die Gruppen  $*C:N$ ,  $*C:NH$  und  $\frac{1}{2}C\cdot NH_2$  enthalten, alle Arten von Substitutionen auszuführen vermag, gelangt man zu einer ganzen Reihe von wichtigen Körperclassen.

Umgekehrt verliert Ammoniumacetat bei der trocknen Destillation Wasser und liefert Amid, das durch weitere Wasserentziehung (vermittelt  $P_2O_5$ ) schliesslich in Methylcyanid (Acetonitril) übergeht:

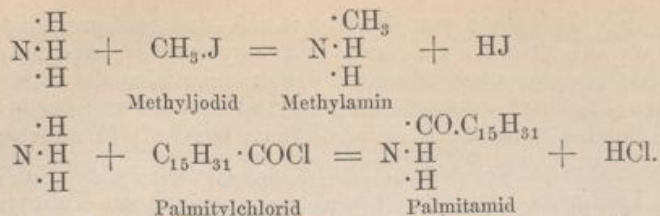


Amine und Amide lassen sich als „substituirt Ammoniak“ auffassen, d. h. als Ammoniak, in welchem Wasserstoffatome durch Alkohol- resp. Säureradiale ersetzt sind:



Ammoniak Methylamin Hexadecylamin Formamid Palmitamid

und dementsprechend gelingt auch mit Leichtigkeit ihre Darstellung durch Einwirkung von  $NH_3$  auf die Halogenverbindungen von Alkohol- oder Säureradicalen:



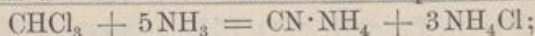
Ganz so wie vom Ammoniak, leiten sich auch vom Hydroxylamin,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{OH}$ , und vom Hydrazin,  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$ , interessante und wichtige Stickstoffverbindungen ab, s. u. Ferner lassen sich nicht nur die „Reste“ ( $\text{N}\cdot\text{OH}$ ) und ( $\text{N}\cdot\text{NH}_2$ ) dieser beiden Verbindungen in organische Substanzen einführen, es ist das auch der Fall mit den Resten ( $\text{NO}_2$ ) und ( $\text{NO}$ ) der Salpetersäure und salpetrigen Säure, wie auch mit einigen anderen stickstoffhaltigen Radicalen der anorganischen Chemie, wodurch man jedesmal zu wohl charakterisirten Körperclassen gelangt.

### Cyanverbindungen.

#### Cyanwasserstoff, Cyanide und Isocyanide.

**Cyanwasserstoff, Blausäure** (Formonitril),  $\text{CNH}$ . Scheele entdeckte die Blausäure 1782; Gay-Lussac erhielt sie wasserfrei und ermittelte ihre Zusammensetzung 1811; ihre Darstellung beruht auf der Zersetzung von Cyanmetallen, namentlich Ferrocyankalium, durch stärkere Säuren (s. u.).

In Verbindung mit Traubenzucker und Benzaldehyd findet man Blausäure (= Säure des Berlinerblaus) als ein durch verdünnte Säuren oder Wasser und Emulsin spaltbares Glycosid, das Amygdalin:  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$ , in den bitteren Mandeln etc. Wie aus  $\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2$  der Chlorwasserstoff entsteht, so erhält man aus Cyangas und Wasserstoff Blausäure durch die dunkle elektrische Entladung oder Erhitzen auf ca.  $500^\circ$ :  $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}_2 = 2\text{CNH}$ ; ebenso aus Acetylen und Stickstoff:  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{CNH}$ . Von theoretischem Interesse ist die Bildung der Blausäure beim Zerfall von Ameisensäurem Ammoniak durch Destillation:  $\text{COH}\cdot\text{ONH}_2 = \text{CNH} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Cyanammonium bildet sich aus Chloroform und Ammoniak bei hohen Temperaturen:



auch aus Ammoniak und glühenden Kohlen entsteht Cyanammonium.

Besonders bei Gegenwart von Alkalimetallen vereinigen sich Kohlenstoff und Stickstoff, am leichtesten in statu nascendi:  $\text{C} + \text{N} + \text{K} = \text{CNK}$ . Hierauf beruht eine noch jetzt im Grossen benutzte Gewinnungsmethode von Cyaniden, insbesondere des nicht giftigen und gut krystallisirenden gelben Blutlaugensalzes oder Ferrocyankaliums,  $(\text{CN})_6\text{FeK}_4$ , das als Ausgangsmaterial für die meisten anderen Cyanverbindungen dient. Man schmilzt kohlenstoff- und stickstoffhaltige Abfälle (Blut, Leder, Wolle, Haare, Horn etc.) in eisernen Kesseln unter möglichstem Luftabschluss mit Pottasche und Eisenspänen zusammen. Es bildet sich CNK und gleichzeitig gibt das Eisen mit dem Schwefel der thierischen Substanzen Schwefeleisen. Man laugt die Schmelze mit Wasser aus, wobei sich das im Gegensatz zu dem durch Wasser zersetzlichen Cyankalium beständige Ferrocyankalium bildet:  $6\text{CNK} + \text{FeS} = (\text{CN})_6\text{FeK}_4 + \text{K}_2\text{S}$  und dampft die Laugen zur Krystallisation ein.

Neuerdings wird zur Darstellung von Cyanverbindungen auch die an Cyan reiche Reinigungsmasse der Gasanstalten (gemahlener und durch Sägespäähne gelockerter Raseneisenstein, ein Eisenhydroxyd) verwendet, welche Rhodanammonium und Eisencyanide enthält. Man laugt das Rhodanammonium und andere Ammoniaksalze mit Wasser aus, und erhitzt den mit Kalk gemengten Rückstand durch Wasserdampf, wobei die Eisencyanide in lösliches Ferrocyancalcium,  $(\text{CN})_6\text{FeCa}_2$  übergehen. Man zieht nunmehr auch dieses aus, concentrirt und fällt vermittelst  $2\text{KCl}$  in der Hitze das fast unlösliche Ferrocyankaliumcalcium  $(\text{CN})_6\text{FeCaK}_2$ , welches durch  $\text{CO}_2\text{K}_2$  unter Abscheidung von  $\text{CO}_2\text{Ca}$  vollständig in  $(\text{CN})_6\text{FeK}_4$  umgewandelt wird. Neuerdings gewinnt man auch Rhodan ammon  $\text{CNS}\cdot\text{NH}_4$  aus  $\text{CS}_2$  und  $2\text{NH}_3$ , führt dasselbe zunächst in Calciumrhodanid und dieses in Kaliumrhodanid über, das man vermittelst Eisen entschweifelt und zugleich durch das entstandene  $\text{FeS}$  (s. o.) in Ferrocyankalium überführt. In der Technik wird das Ferrocyankalium auf Cyankalium verarbeitet (s. u.), hauptsächlich aber auf Berlinerblau. S. Anorg. Chemie, II. Aufl. S. 393.

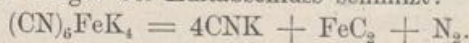
Zur Darstellung der Blausäure mischt man in einem Rundkolben 10 Theile mässig fein gepulvertes krystallisirtes Ferrocyankalium mit 11 Theilen Wasser und 6 Thln.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , verbindet mit einem Liebig'schen Kühler durch welchen zweckmässig Eiswasser durchfliesst, und erhitzt den Kolben in einem gut passenden halbkugelförmigen Sandbade. Die alsbald übergehende nahezu reine Blausäure wird in einer Vorlage aufgefangen, die an den Kühler vermittelst Korks befestigt ist und sich in einer Kältemischung befindet. Man nimmt die Operation am besten im Freien oder doch unter einer guten Abzugsnische vor; Vorsicht ist auch dann erforderlich, wenn der Kolbeninhalt (besonders gegen Ende der Destillation) stark stösst. Die so dargestellte Blausäure wird mit Chlorcalcium entwässert, das man nur allmählich zugibt, um Erwärmung und Entweichen von Blausäure zu vermeiden. Unter denselben Vorsichtsmaassregeln, wie bei der Darstellung, wird die wasserfreie Säure nochmals überdestillirt, indem man den Kolben in ein Wasserbad von  $40\text{--}50^\circ$  eintaucht und das Uebergehende wieder im Kältegemisch auffängt. Verwendet man bei der Darstellung eine grössere Wassermenge (bis zu 40 Thl.), dann destillirt verdünnte wässrige Säure über.

Die vollkommen reine Blausäure bildet eine beständige Flüssigkeit, die bei  $-15^\circ$  erstarrt und bei  $+26.5^\circ$  siedet.  $D_7 = 0.706$ ;  $D_{18} = 0.697$ . Mit Wasser ist sie mischbar; kleine Mengen Wasser und Ammoniak wirken rasch zersetzend; die verdünnte wässrige Lösung wird jedoch durch den Zusatz geringer Mengen Salz- oder Schwefelsäure haltbarer. Die Blausäure brennt mit blauvioletter Flamme. Sie ist äusserst giftig, ebenso schon ihre Dämpfe, die einen an Bittermandelöl erinnernden stechenden und im Schlund heftig reizenden Geruch besitzen. Als Gegengifte kommen Chlor oder Bleichkalk zur Anwendung. Der Nachweis der Blausäure ist noch mit Spuren möglich durch Ueberführung in Berlinerblau oder in Rhodaneisen (Rothfärbung). Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien geht die Blausäure in Ameisensäure über:  $\text{CNH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{COH}\cdot\text{OH} + \text{NH}_3$ , durch Mischen der gut abgekühlten Blausäure mit 1 Mol. äusserst concentrirter Salzsäure entsteht Formamid  $\text{COH}\cdot\text{NH}_2$ . Mit nascirendem Wasserstoff bildet sich Methylamin,  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2$ . Krystallinische Additionsproducte wie  $\text{HC}:\text{N}:\text{HCl}$  (ebenso mit  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$ ), werden durch Wasser und Alkohol leicht gespalten. Die Blausäure verbindet sich auch mit Metallechloriden:  $\text{SnCl}_4 + 2\text{HCN}$ ;  $\text{SbCl}_5 + 3\text{HCN}$ . Unter Umständen polymerisirt sie sich zu einer krystallinischen Substanz, die in der Wärme verpufft. Ihre Fähigkeit, sich namentlich an Aldehyde anzulagern, ist von Bedeutung für die Synthese (Milchsäure S. 174, Kohlenhydrate S. 268, u. s. f.).

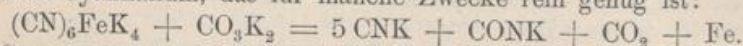
**Metallcyanide.** Die Salze der Blausäure leiten sich von dieser durch Ersatz des H-atoms durch Metall ab und erhalten somit die allgemeine Formel CNM. Doch deuten einzelne Reactionen derselben auf eigenthümliche Isomerieerscheinungen hin; so verhält sich z. B. das Cyansilber bei der Bildung der Isonitrile wie  $C : N \cdot Ag$ .

**Cyanammonium,  $CN \cdot NH_4$ .** Aus  $NH_3$  und glühenden Kohlen, sowie aus  $CHCl_3$  und  $NH_3$  (s. o.). Aus Blausäure und Ammoniak; trocken durch Erhitzen von  $CINH_4$  mit CNK oder von 1.5 Thln. Ferrocyankalium mit 1 Thl.  $CINH_4$ . — Farblose Würfel, die sich gegen  $40^\circ$  verflüchtigen. In Wasser und Alkohol sehr löslich. Reagirt alkalisch. Aeusserst giftig.

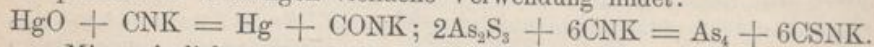
**Cyankalium, CNK.** Ueber verschiedene Bildungsweisen s. o. Metallisches Kalium verbrennt in Cyangas zu Cyankalium. Reines Cyankalium entsteht, wenn man scharf getrocknetes Ferrocyankalium in einem eisernen Tiegel bei Luftabschluss schmilzt:



Bei Zusatz von Pottasche erhält man isocyanathaltiges sog. Liebig'sches Cyankalium, das für manche Zwecke rein genug ist:



Ganz reines Cyankalium wird durch Einleiten oder Zufügen von Blausäure aus einer Lösung von KOH (1 Thl.) in Alkohol (3 Thle.) niedergeschlagen. — Würfel oder Octaeder. Sehr giftig. In Wasser leicht löslich und an feuchter Luft zerfliesslich. Die wässrige Lösung riecht nach Blausäure, da diese schwache Säure schon durch das Kohlendioxyd der Luft in Freiheit gesetzt wird. In absolutem Alkohol ist Cyankalium so gut wie unlöslich. Seine wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen in Ameisensäure und Ammoniak; unter Luftabschluss geschmolzen, ist das Salz beständig, nimmt dagegen bei Luftzutritt Sauerstoff auf und vereinigt sich auch mit Schwefel (S. 293). Wegen seiner Verwandtschaft zu Sauerstoff und Schwefel bildet das Cyankalium bei höherer Temperatur ein vortreffliches Reductionsmittel, das u. a. zu qualitativen Prüfungen vielfache Verwendung findet:



Mit unlöslichen Cyaniden, z. B.  $CNAg$ , bildet es leicht lösliche Doppelcyanide, wie  $CNAg \cdot CNK$ , aus denen das Metall sich leicht niederschlagen lässt (Verwendung in der Galvanoplastik und in der Photographie). Ferner dient es neben Ferrocyankalium zur Darstellung organischer Cyanide. — Cyannatrium  $CN \cdot Na$  wird aus alkoholischer Natronlösung durch wasserfreie Blausäure ausgefällt. Cyanquecksilber  $(CN)_2Hg$ . Man löst  $HgO$  in verdünnter wässriger Blausäure oder kocht Berlinerblau mit  $HgO$  bis zum Verschwinden des Blaus. Seine wässrige Lösung lässt sich unzersetzt eindampfen; das Salz krystallisirt in quadratischen Prismen. Gegen  $400^\circ$  gibt es Quecksilber ab; bei noch stärkerem Erhitzen entwickelt sich Cyangas,  $C_2N_2$ .

**Cyansilber,  $CNAg$ .** Blausäure und Cyanide fallen aus Silberlösung weisses käsiges Cyansilber, am Lichte beständig. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich. Durch Salzsäure wird es zersetzt. In  $NH_3$  löst es sich als  $CNAgNH_3$  und in CNK unter Bildung von gut krystallisirendem  $CNK \cdot CNAg$  (s. o.). Gegen einzelne Jodide verhält sich

das Cyansilber, wie wenn das Ag-atom an Stickstoff gebunden wäre:  $C : N \cdot Ag$ , und gibt zur Bildung von Isonitrilen Veranlassung; in anderen Fällen reagirt es ganz wie  $Ag \cdot C : N$ .

**Cyanhaloide.** Chloreyan,  $CNCl$ . Man leitet Chlor in 15–20-procentige Blausäure unter Kühlung ein und destillirt das ausgeschiedene Chloreyan über  $HgO$ . Auch aus Chlor und  $(CN)_2Hg$ . Erstarret bei  $-5^\circ$  und siedet bei  $15.5^\circ$ . Schwerer als Wasser und darin wenig löslich; leicht in Alkohol und Aether. Riecht heftig und erstickend. Polymerisirt sich zu Cyanurechlorid.

Cyanbromid (Bromcyan),  $CNBr$ . Aus Blausäure und Bromwürfel. Smp.  $52^\circ$ , Sdp.  $62^\circ$ . Polymerisirbar.

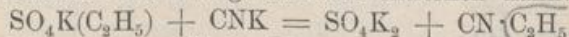
Cyanjodid (Jodecyan),  $CNJ$ . Aus pulverisirtem Cyanquecksilber (1 Thl.) und Jod (2 Thl.) in ätherischer Lösung. Farblose Nadeln oder Würfel, die gegen  $50^\circ$  sublimiren. Es polymerisirt sich nicht.

#### Nitrile und Isonitrile.

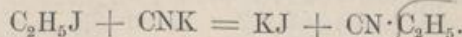
Deutlicher wie bei den Cyanmetallen treten Isomerieerscheinungen bei den Alkylverbindungen der Cyangruppe zu Tage, indem es hier zwei scharf geschiedene isomere Reihen gibt, die normalen Cyanide und die Isocyanide.

#### Cyanide der Alkoholradicale oder Nitrile.

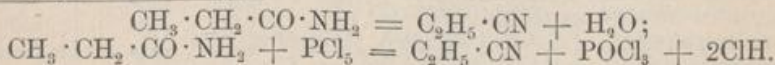
Darstellungsweisen. 1. Die Alkyleyanide lassen sich darstellen durch Destillation von  $CNK$  mit ätherschwefelsauren Salzen, wobei meistens kleine Mengen von Isocyaniden mitgebildet werden, die man durch Schütteln mit wenig Salzsäure entfernen kann:



oder durch Erhitzen von Alkyljodiden in alkoholischer Lösung mit  $CNK$  unter Druck:

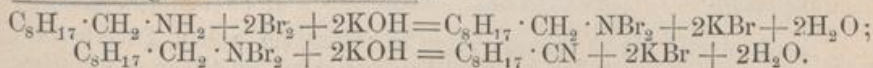


2. Eine sehr ergiebige Darstellungsmethode beruht auf der Destillation von Ammoniumsalzen der Fettsäuren, besser noch der Amide, mit  $P_2O_5$  oder mit  $PCl_5$  (welches in vielen Fällen am leichtesten einwirkt):



3. Die aus den primären Säureamiden mit Brom und Alkali gebildeten Bromamide, wie  $C_2H_5 \cdot CO \cdot NBr$ , geben mit  $PCl_5$  Nitrile.

4. Höhere primäre Amine lassen sich durch Einwirkung von Brom und Kalilauge in Nitrile übertühren:



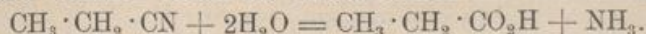
5. Aldehyde geben mit Hydroxylamin Aldoxime (s. d.), und diese bei Wasserentziehung (Essigsäureanhydrid) Nitrile.

Verhalten. Als Homologe des Cyanwasserstoffs oder Formonitrils erweisen sich die Alkyleyanide,  $\underline{CN}(C_nH_{2n+1})$ , oder Nitrile der Fett-

säuren, ätherisch riechende und unzersetzt destillierbare Substanzen. Vom Myristonitril,  $C_{14}H_{27}N$ , Smp.  $19^{\circ}$ , aufwärts sind es feste Körper.

Wie die Blausäure durch nascirenden Wasserstoff in Methylamin übergeht, liefern die höheren Cyanide Aethylamin, Propylamin, u. s. f.

Beim Ueberhitzen mit Wasser oder der Einwirkung von wässrigen Säuren und Alkalien bilden die Nitrile Säuren und Ammoniak:



Als Zwischenproducte dieser Reaction sind die Säureamide zu betrachten:  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN + H_2O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ .

Lagert sich statt  $H_2O$  an ein Cyanid  $H_2S$  an, so entsteht ein Thiamid:  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN + H_2S = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$ .

Durch Aufnahme von  $2ClH$  entstehen Amidchloride, z. B.  $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot NH_2$ , von HCl Imidechloride, z. B.  $CH_3 \cdot CCl : NH$ . Diese Amidchloride und Imidechloride, bisher nur in der aromatischen Reihe isolirt, sind häufig Zwischenproducte der Einwirkung von  $PCl_5$  auf Säureamide, unter schliesslicher Bildung von Säurenitrilen (s. o.).

Von den Nitrilen oder Alkylecyaniden ausgehend kann man ausser den primären Säureamiden (vermittelt conc. Schwefelsäure) auch noch secundäre und tertiäre Säureamide, ferner Imidoäther, Amidine und Amidoxime gewinnen.

Wie man sieht, sind die Nitrile sehr additionsfähige Körper.

#### Säurenitrile, oder: Cyanide der Alkoholradicale.

Benennung	Formel	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Cyanwasserstoff, Formonitril	$H \cdot CN$	$-15^{\circ}$	$+26.5^{\circ}$	$D_7 = 0.706$
Methylecyanid, Acetonitril	$CH_3 \cdot CN$	—	$81.5^{\circ}$	$D_0 = 0.805$
Aethylecyanid, Propionitril	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$	—	$98^{\circ}$	$D_0 = 0.801$
1. Normalpropylecyanid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	—	$118.5^{\circ}$	$D_{12.5} = 0.795$
2. Isopropylecyanid	$(CH_3)_2CH \cdot CN$	—	$108^{\circ}$	—
1. Normalbutylecyanid	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CN$	—	$140^{\circ}$	$D_0 = 0.8164$
2. Isobutylecyanid	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CN$	—	$130^{\circ}$	$D_0 = 0.8227$
3. Tertiärbutylecyanid	$(CH_3)_3C \cdot CN$	$+15-16^{\circ}$	$105-106^{\circ}$	—
Isoamylecyanid, Isocapronitril	$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	—	$155^{\circ}$	$D_{20} = 0.8061$
Dimethyläthylacetnitril	$(CH_3)_2(C_2H_5)C \cdot CN$	—	$130^{\circ}$	—
Normalhexylecyanid	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CN$	—	$178^{\circ}$	—
Normalheptylcyanid	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CN$	—	$198^{\circ}$	$D_{13} = 0.8201$
Normaloctylecyanid	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot CN$	—	$216^{\circ}$	—
Lauronitril	$CH_3 \cdot (CH_2)_{10} \cdot CN$	$+4^{\circ}$	$198^{\circ} (100 \text{ mm})$	$D_4 = 0.8350$
Myristonitril	$CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot CN$	$19^{\circ}$	$226.5^{\circ} (100 \text{ mm})$	$D_{19} = 0.8281$
Palmitonitril	$CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CN$	$31^{\circ}$	$251.5^{\circ} (100 \text{ mm})$	$D_{31} = 0.8224$
Stearonitril	$CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot CN$	$41^{\circ}$	$274.5^{\circ} (100 \text{ mm})$	$D_{41} = 0.8178$

**Acetonitril, Methylecyanid,  $CH_3 \cdot CN$ .** Im rohen Theerbenzol; aus Acetamid mit  $P_2O_5$ . In reichlichster Menge erhält man es neben Diacetamid bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Acetamid (B. 23, 2394).

Angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit. Sdp.  $81.5^{\circ}$ .  $D_0 = 0.805$ . Brennt mit violetter Flamme. Mischt sich mit Wasser; durch Salze aus

der wässrigen Lösung abscheidbar. Mit nascirendem Wasserstoff entsteht Aethylamin, mit Natrium Kyanmethin. Verbindet sich mit Halogenwasserstoffen. Geht beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Essigsäure über.

Chloracetonitril,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CN}$ , aus Chloracetamid,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . Stechend riechende Flüssigkeit; Sdp.  $127^\circ$ ;  $D_{20} = 1.193$ . — Dichloracetonitril,  $\text{CHCl}_2\cdot\text{CN}$ , Sdp.  $112-113^\circ$ ;  $D_{11.4} = 1.374$ . — Trichloracetonitril,  $\text{CCl}_3\cdot\text{CN}$ . Aus Trichloracetamid oder durch Chloriren von Acetonitril. Sdp.  $83-84^\circ$ .

Propionitril, Aethylcyanid.  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$ . Durch Erhitzen von Aethyljodid, Aethylalkohol und reinem CNK auf  $180^\circ$ . Aetherisch riechende Flüssigkeit. Sdp.  $98^\circ$ .  $D_0 = 0.801$ . In Wasser reichlich löslich, durch  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{NaCl}$  abscheidbar. Nascirender Wasserstoff liefert Propylamin; Natrium Kyanaethin; Verseifen gibt Propionsäure.

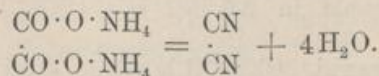
Die Uebersicht über eine Anzahl von höheren Cyaniden gibt die Tabelle. Die Nitrile der höheren Fettsäuren sind aus deren Amidn durch Destillation mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  (resp.  $\text{PCl}_5$ ) im stark luftverdünnten Raume leicht in reinem Zustande zu gewinnen. Als Beispiel sei genannt das Lauronitril,  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\cdot\text{CN}$ , aus Lauramid  $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\cdot\text{CONH}_2$  (Smp.  $102^\circ$ ) und nicht ganz dem halben Gewicht  $\text{P}_2\text{O}_5$ , bildet ein leicht bewegliches, wasserhelles Oel von wenig Geschmack, aber eigenthümlichem Geruch (nach Blattwanzen). Abgekühlt erstarrt es zu einer grosskrystallinischen Masse, Smp.  $+4^\circ$ ; Sdp.  $198^\circ$  ( $100\text{ mm}$ );  $D_4 = 0.8350$ . Die Nitrile mit 14, 16 und 18 C-atomen haben einen immer mehr paraffinähnlichen Charakter; vgl. d. Tab. und B. 15, 1729; 26, 2840.

Ein Cyanid mit ungesättigtem Alkoholradical ist das Crotonsäurenitril (sog. Allylcyanid)  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CN}$ , aus Allyljodid und Cyankalium unter Verschiebung der Doppelbindung entstehend; auch aus Senföl. Lauchähnlich riechende Flüssigkeit; Sdp.  $119^\circ$ ;  $D_0 = 0.8491$ .

### Dicyan (Cyan) und Dicyanide.

Das Dicyan,  $\text{CN}\cdot\text{CN}$ , und die Dicyanide,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CN})_2$ , lassen sich als Nitrile der Dicarbonsäuren,  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO}\cdot\text{OH})_2$ , auffassen und sind aus den Ammoniaksalzen oder Amidn der Oxalsäure und ihrer Homologen durch Wasserentziehung zu gewinnen, ganz wie die Nitrile der Fettsäuren aus diesen letzteren. Sie lassen sich ferner darstellen aus den Bromiden  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Br}_2$  der Aethylenreihe durch Einwirkung von Cyankalium.

Dicyan, Cyan,  $\text{CN}\cdot\text{CN}$ . Bildet sich beim starken Erhitzen von Ammoniumoxalat:



Am leichtesten gelingt die Darstellung von Cyangas durch starkes Glühen von gepulvertem Cyanquecksilber  $(\text{CN})_2\text{Hg}$  in einer Röhre oder Retorte aus schwer schmelzbarem Glas. Hierbei bildet sich gleichzeitig dunkles, nicht flüchtiges Paracyan. Bildung von Cyan erfolgt schon bei mässigem Erwärmen in Gegenwart von Sublimat:



Cyan entwickelt sich auch, wenn man eine concentrirte Cyankaliumlösung (1 Thl. CNK) langsam in concentrirte Kupfervitriollösung (2 Thle.  $\text{CuSO}_4$ ) fliessen lässt und erhitzt.

Das Cyan bildet ein farbloses, intensiv riechendes Gas, welches mit schön violetter Flamme brennt. Bei sehr starker Abkühlung erstarrt es



zu durchsichtigen Krystallen, die bei  $-34.4^{\circ}$  schmelzen; das flüssige Cyan siedet unter gew. Druck bei  $-21^{\circ}$ . Durch starken Druck verflüssigtes Cyan hat das spec. Gew.  $D_{17.2} = 0.866$ . Wasser von  $20^{\circ}$  löst sein 4.5faches Volum Cyan; die Lösung bräunt sich bald unter Abscheidung brauner Azulmsäure. Alkohol löst sein 20faches Volum. Die Alkalimetalle verbrennen bei etwas erhöhter Temperatur in Cyan zu KCN, NaCN. Mit Wasserstoff bildet Cyan bei etwa  $500^{\circ}$  HCN. Wasser wird bei Anwesenheit kleiner Mengen Aldehyd unter Bildung von Oxamid,  $(CO \cdot NH_2)_2$ , aufgenommen.  $H_2S$  gibt gelben Flaveanwasserstoff,  $CN \cdot CS \cdot NH_2$ , und gelbrothen Rubeanwasserstoff  $CS(NH_2) \cdot CS(NH_2)$ .

Ein Polymeres des Cyans, das Paracyan.  $(CN)_x$ , entsteht neben Cyangas beim Erhitzen von Cyanquecksilber oder Cyansilber, sowie auch aus flüssigem Cyan durch theilweise Polymerisirung bei  $500^{\circ}$ . Es bildet eine lockere, dunkle Masse, die bei hoher Temperatur in Cyan zerfällt.

**Methylencyanid** (Malonitril),  $CN \cdot CH_2 \cdot CN$ , aus Cyanacetamid und  $P_2O_5$ . Smp.  $30^{\circ}$ ; Sdp.  $219^{\circ}$ . Löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Wasser. Ist sehr reactionsfähig; über homologe Nitrile vgl. B. 24, R. 73; 27, 690. Derivate s. B. 29, 1168.

**Aethylencyanid** (Bernsteinsäurenitril).  $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . Man erhitzt Aethylenbromid in alkoholischer Lösung mit CNK unter Rückfluss. Das Aethylencyanid wird im luftverdünnten Raume ausfractionirt. Sdp.  $158^{\circ}$  bei 20 mm; Smp.  $54.5^{\circ}$ . Gibt beim Kochen mit wässrigen Alkalien oder mit Salzsäure Aethylendicarbonensäure (Bernsteinsäure),  $C_2H_4(CO_2H)_2$ , unter Abspaltung von  $2 NH_3$ . Nascirender Wasserstoff wird direct aufgenommen unter Bildung von Butylendiamin,  $C_4H_8(NH_2)_2$ ; arbeitet man mit Natrium in alkoholischer Lösung, dann entsteht nebenher unter Abspaltung von  $NH_3$  und Ringschliessung Pyrrolidin,  $C_4H_8 \cdot NH$ .

**Trimethylencyanid** (n-Brenzweinsäurenitril),  $CN \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . Aus Trimethylenbromid in alkoholischer Lösung und CNK. Flüssigkeit. Sdp.  $149^{\circ}$  unter 15 mm;  $274^{\circ}$  unter gew. Druck. Geht durch Verseifen mit starker Salzsäure in Glutarsäure (S. 199) über. Mit Natrium in alkoholischer Lösung entstehen Pentamethylendiamin,  $NH_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2$ , und unter Ringschliessung Piperidin  $C_5H_{10} \cdot NH$  (s. d.).

**Propylencyanid** (Brenzweinsäurenitril),  $CH_3 \cdot CH(CN) \cdot CH_2(CN)$ . Aus gew. Propylenbromid in Alkohol mit CNK. Smp.  $+12^{\circ}$ . Sdp. ca.  $255^{\circ}$ .

**Octomethylencyanid**,  $CN \cdot (CH_2)_8 \cdot CN$ . Wird durch Erwärmen und nachherige Destillation von Sebacinamid (aus Sebaeylchlorid und starkem Ammoniak), Smp.  $208^{\circ}$ , mit 2 Mol.  $PCl_5$  im stark luftverdünnten Raume erhalten. Flüssigkeit, die unter 15 mm bei  $199-200^{\circ}$  siedet. Gibt Dekamethylendiamin, Smp.  $61.5^{\circ}$ , Sdp.  $140^{\circ}$  bei 12 mm.

Ueber dimoleculare Dinitrile, z. B. Diacetonitril, s. B. 28, R. 846.

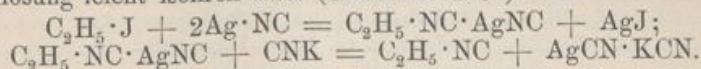
### Isocyanide der Alkoholradicale oder Isonitrile (Carbylamine).

Während den wahren Cyaniden oder Nitrilen die Constitution  $R \cdot CN$  zukommt und hier bei der Verseifung durch wässrige Alkalien oder Mineralsäuren das Stickstoffatom in Form von Ammoniak abgespalten

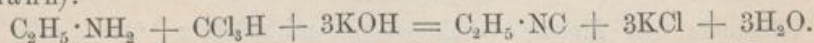
wird, das C-atom der CN-gruppen dagegen in Verbindung mit dem Radicale bleibt:  $R \cdot C : N + H_2O$  gibt Säureamid:  $R \cdot CO \cdot NH_2$ , dies gibt mit  $H_2O$  eine Carbonsäure:  $R \cdot CO \cdot OH + NH_3$  — kennt man eine isomere Körperklasse von durchaus abweichendem Verhalten, die Isocyanide. In diesen muss man entweder fünfwerthigen Stickstoff, oder zweiwerthigen Kohlenstoff wie im CO annehmen und ertheilt ihnen die Constitutionsformel  $R \cdot N : C$ , resp.  $R \cdot N : C$ , weil bei ihrer Verseifung durch Mineralsäuren (Salzsäure) das N-atom in Verbindung mit dem Radical bleibt, während das C-atom der NC-gruppe nur Ameisensäure liefert:  $R \cdot N : C + 2H_2O$  gibt ein Alkylamin  $R \cdot NH_2$  und Ameisensäure  $H \cdot CO \cdot OH$ .

**Bildungsweisen:** Die Isocyanide, die sich von den Cyaniden durch einen stechenden, äusserst widerlichen Geruch unterscheiden, können auf verschiedenen Wegen erhalten werden.

1. Wenn man 2 Mol. Cyansilber mit 1 Mol. Alkyljodid unter Verdünnung durch wenig Aether im Einschmelzrohr einige Stunden auf  $130-140^\circ$  erhitzt, entsteht eine Doppelverbindung des Isocyanids mit Cyansilber, aus welcher sich das Isocyanid durch Erhitzen mit Cyankaliumlösung leicht isoliren lässt (Gautier 1866):



2. Zusatz von alkoholischem Kali zur Mischung von Chloroform und primären Aminbasen bewirkt energische Reaction (A. W. Hofmann):



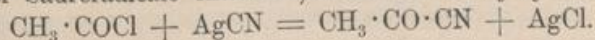
Der intensive furchtbare Geruch der entstehenden Isoeyanide macht diese Reaction zum Nachweis der primären Amine geeignet.

3. Beim Destilliren von äthylschwefelsauren Salzen mit CNK erhält man neben den Cyaniden kleine Mengen von Isocyaniden.

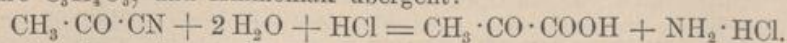
Manche Isocyanide lassen sich durch Erhitzen in Cyanide umlagern. Methylisocyanid (Methylcarbylamin, Isoacetonitril),  $CH_3 \cdot NC$ , bildet eine in 10 Thln. Wasser lösliche Flüssigkeit vom Sdp.  $60^\circ$ . Aethylisocyanid (Aethylcarbylamin),  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot NC$ . Sdp.  $78^\circ$ . Polymerisirt sich bei  $190^\circ$  theilweise unter Bildung eines sehr zersetzlichen Körpers. Isopropylisocyanid (Isopropylcarbylamin),  $(CH_3)_2CH \cdot NC$ . Sdp.  $87^\circ$ . Ist gegen Salzsäure beständiger wie die vorigen und liefert damit auch Isopropylformamid. Isobutylisocyanid (Isobutylcarbylamin),  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NC$ . Sdp.  $117^\circ$ .  $D_4 = 0.7873$ . Isoamylisocyanid (Isoamylcarbylamin),  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC$ . Sdp.  $137^\circ$ .

#### Cyanide der Säureradicale.

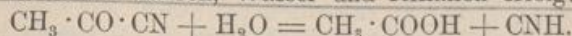
Während das Cyansilber mit Alkyljodiden Isonitrile liefert und sich wie  $Ag \cdot NC$  verhält, reagirt es mit Säurechloriden beim mehrstündigen Erhitzen im Einschmelzrohre auf  $100^\circ$  wie  $Ag \cdot CN$ , indem die normalen Cyanide der Säureradicale entstehen, z. B. das Acetylcyanid:



Concentrirte Salzsäure wirkt auf Säurecyanide verseifend, in derselben Weise wie auf die normalen Alkylcyanide, indem z. B. das Acetylcyanid unter Wasseraufnahme in eine „Ketonsäure“, die Brenztraubensäure  $C_3H_4O_3$ , und Ammoniak übergeht:



Durch verdünnte Säuren, Wasser und Alkalien erfolgt Spaltung:

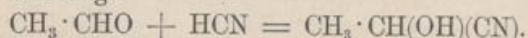


Beim längeren Stehen oder unter dem Einfluss gewisser Reagentien polymerisiren diese Cyanide sich unter Verdoppelung des Molecüls.

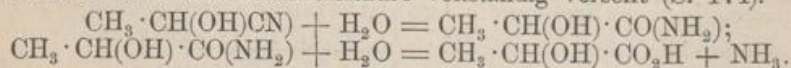
Acetylcyanid,  $C_3H_3ON = CH_3 \cdot CO \cdot CN$ . Wird wie angegeben dargestellt. Es bildet sich auch aus Nitrosoaceton  $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot NOH$  durch Wasserabspaltung. Flüssig. Sdp.  $93^\circ$ . Beim Aufbewahren oder mit Natrium oder KHO polymerisirt es sich zu Diacetyldicyanid. Smp.  $69^\circ$ . Sdp.  $208^\circ$ . Durch vorsichtige Behandlung mit Salzsäure geht es zuerst in das Amid,  $CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ , der Brenztraubensäure und dann in diese selbst über. Trichloracetylcyanid,  $CCl_3 \cdot CO \cdot CN$ , bildet sich aus dem Bromid  $CCl_3 \cdot COBr$  und Cyansilber oder  $(CN)_2Hg$ . Flüssig. Sdp.  $122^\circ$ . — Bromacetylcyanid  $CH_2Br \cdot CO \cdot CN$ , monocline Tafeln. Smp.  $77-79^\circ$ . Homolog sind Propionycyanid,  $C_4H_5ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CN$ . Aus Propionylchlorid. Sdp.  $108-110^\circ$ . Polymerisirt sich gleichfalls zu Dipropionydicyanid, Smp.  $59^\circ$ . Sdp.  $210^\circ$ . Normalbutyrylcyanid,  $C_4H_7ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CN$ . Flüssig. Sdp. ca.  $137^\circ$ . Polymerisirbar. Isobutyrylcyanid,  $(CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CN$ . Flüssig. Sdp. ca.  $120^\circ$ . Polymerisirt sich.

### Oxycyanide.

Aldehyde und Ketone verbinden sich mit CNH zu Oxycyaniden oder Cyanhydrinen. Man lässt hierzu meistens eine concentrirte (20–30-procentige) Blausäurelösung einige Zeit unter allmählich gesteigertem Erwärmen einwirken; oder man zersetzt mit Wasser angefeuchtetes Cyankalium (1 Mol.) in Gegenwart des Aldehyds respect. Ketons durch langsamen Zusatz von rauchender Salzsäure (1 Mol.) unter Umschütteln und Kühlung.



Die Cyanhydrine werden durch andauernde Einwirkung von rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Amide der entsprechenden Oxysäuren übergeführt und diese dann durch Erwärmen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure vollständig verseift (S. 174).



Cyanhydrine erhält man ferner aus Chlorhydrinen durch CNK (l. c.).

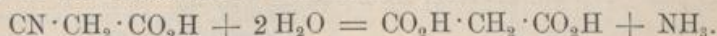
Glycolsäurenitril,  $HO \cdot CH_2 \cdot CN$ , aus Formaldehyd und Blausäure. Flüssigkeit vom Sdp.  $119^\circ$  unter  $24 \text{ mm}$ . Aethylglycolsäurenitril,  $(C_2H_5)O \cdot CH_2 \cdot CN$ . Aromatisch riechende Flüssigkeit. Sdp.  $135^\circ$ . Zwei isomere Milchsäurenitrile. 1.  $\alpha$ -Oxypropionsäurenitril,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . Aus Aldehyd und reiner Blausäure (S. 122). Flüssig. Sdp. ca.  $182^\circ$  (unter theilweis. Zersetzung). 2.  $\beta$ -Oxypropionsäurenitril  $CH_2(OH) \cdot CH_2 \cdot CN$ . Aus Aethylenoxyd und Blausäure. Flüssig. Sdp.  $222^\circ$ . Oxyisobuttersäurenitril,  $(CH_3)_2C(OH) \cdot CN$ . Aus Aceton und Blausäure (S. 165). Die höheren Oxycyanide zerfallen beim Destilliren wieder in ihre Componenten. Von besonderer Wichtigkeit sind derartige Blausäureadditionsproducte in neuerer Zeit für die genauere Kenntniss der Glycosen geworden (vgl. S. 268).

## Cyanfettsäuren.

Cyanirte Fettsäuren oder deren Ester bilden sich namentlich durch Einwirkung von Cyankalium auf die Ester monobromirter oder -chlorirter Fettsäuren; sie sind in freiem Zustande nur wenig beständig und gehen unter Aufnahme von  $2\text{H}_2\text{O}$  leicht in zweibasische Säuren über.

Cyanaameisensäure (Cyankohlensäure),  $\text{CN}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , existirt nur in Form ihrer Ester, welche aus denjenigen der Oxaminsäure durch Wasserentziehung mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  entstehen. — Methyl ester,  $\text{CN}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ , Sdp.  $100^\circ$ ; — Aethyl ester,  $\text{CN}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdp.  $115^\circ$ .

**Cyanessigsäure**,  $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Der Ester wird durch Kochen von 5 Th. Chloressigester mit 6 Th. CNK und 24 Th. Wasser, bis zum Verschwinden des Blausäuregeruchs, dargestellt. Die freie Säure gibt gut ausgebildete Krystalle, Smp.  $65-66^\circ$ ; beim Erhitzen zerfällt sie in Acetonitril,  $\text{CN}\cdot\text{CH}_3$ , und  $\text{CO}_2$ . Wässrige Säuren oder Alkalien führen in der Siedehitze in Malonsäure über:



Cyanessigsäureäthylester,  $\text{CN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ , Sdp.  $205^\circ$ , liefert analog dem Malonsäureester eine Natriumverbindung,  $\text{CN}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ , als staubiges, hygroskopisches Pulver, dessen Metallatom mit Hilfe von Jodalkylen durch Alkyle, ebenso vermittelt Säurechloriden durch Säureradicale ersetzt werden kann.

Die Cyanpropionsäure existirt als Monosubstitutionsproduct der Propionsäure in 2 isomeren Formen:  $\alpha$ -Cyanpropionsäure,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Der Aethyl ester aus  $\alpha$ -Brompropionsäureester und CNK, ist eine nitrilähnlich riechende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit; Sdp.  $197-198^\circ$ ; Verseifung führt zu Isobernsteinsäure. —  $\beta$ -Cyanpropionsäure,  $\text{CH}_2(\text{CN})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus  $\beta$ -Chlorpropionsäure; führt zur Bernsteinsäure.

Dicyanessigester,  $\text{CH}(\text{CN})_2\cdot\text{CO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ , aus Chloreyan und Natriumcyanessigester (B. 23, R. 567).

## Amin- und Iminbasen der Alkoholradicale.

Monamine  $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}\text{N}$ .

Wenn man 1, 2 oder alle 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks NHHH durch Alkoholradicale ersetzt, erhält man die dem Ammoniak in physikalischer und chemischer Hinsicht äusserst ähnlichen, flüchtigen und brennbaren Amine, die man nach der Zahl der im Ammoniak substituirten Wasserstoffatome als Amin-, Imin- oder Nitrilbasen bezeichnet. Ueber deren Entdeckung s. S. 44. Vom hypothetischen Ammoniumhydroxyd  $\text{NH}_4\cdot\text{OH}$  leiten sich in entsprechender Weise die Ammoniumbasen durch Ersatz der Wasserstoffatome ab.

Aus der Zusammenstellung S. 304 ergibt sich sofort auch die Möglichkeit zahlreicher Isomerieen. So sind isomer das primäre Aethylamin mit dem secundären Dimethylamin, ferner: Propylamin (u. Isopropylamin) mit Methyläthylamin und dem tertiären Trimethylamin u. s. w.

Wichtigere Darstellungsmethoden dieser Verbindungen sind:

1. Man erhitzt die Alkyljodide oder Bromide unter Druck mit alkoholischem Ammoniak auf  $100^\circ$ . Dabei geht, wie man auch die Mengen der Ausgangsmaterialien wählen mag, die Substitution von Wasserstoffatomen des Ammoniaks durch Alkyle successive immer weiter und das Endergebniss ist ein Gemenge von primärem, secundärem und tertiärem

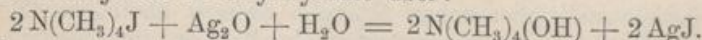
	CH <sub>5</sub> N	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	C <sub>3</sub> H <sub>9</sub> N u. s. w. . .	
Monosubstituirte Ammoniake Primäre Amine oder Aminbasen	$\begin{array}{c} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{H} \\ \cdot \text{H} \end{array}$ Methylamin	$\begin{array}{c} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{H} \\ \cdot \text{H} \end{array}$ Aethylamin	$\begin{array}{c} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{N} \cdot \text{H} \\ \cdot \text{H} \end{array}$ Propylamin	
Disubstituirte Ammoniake Secundäre Amine oder Iminbasen.		$\begin{array}{c} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \cdot \text{H} \end{array}$ Dimethylamin	$\begin{array}{c} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \cdot \text{H} \end{array}$ Methyl- aethylamin	Ammoniumbasen $\begin{array}{c} \cdot \text{CH}_3 \\ \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \cdot \text{CH}_3 \\ \cdot \text{CH}_3 \\ \cdot \text{OH} \end{array}$
Trisubstituirte Ammoniake Tertiäre Amine oder Nitrilbasen.			$\begin{array}{c} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{CH}_3 \\ \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ Trimethyl- amin	Tetra- methyl- ammonium- jodid      Tetra- methyl- ammonium- oxydhydrat

Aminjodhydrat mit Ammoniumjodid. Man hat nacheinander die folgenden Umsetzungen (A. W. Hofmann 1849):

1.  $\text{CH}_3\text{J} + \text{NH}_3 = \text{N}(\text{CH}_3)\text{H}_2 \cdot \text{HJ}$ ;
2.  $\text{N}(\text{CH}_3)\text{H}_2 \cdot \text{HJ} + \text{CH}_3\text{J} + \text{NH}_3 = \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H} \cdot \text{HJ} + \text{NH}_3 \cdot \text{HJ}$ ;
3.  $\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H} \cdot \text{HJ} + \text{CH}_3\text{J} + \text{NH}_3 = \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HJ} + \text{NH}_3 \cdot \text{HJ}$ ;
4.  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HJ} + \text{CH}_3\text{J} + \text{NH}_3 = \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J} + \text{NH}_3 \cdot \text{HJ}$ .

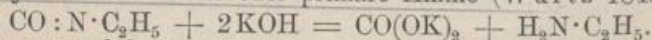
Mit Methyljodid entsteht vorzugsweise  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ , mit Aethyljodid dagegen  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H} \cdot \text{HJ}$ ; die folgenden homologen Alkyljodide liefern hauptsächlich secundäre und tertiäre Amine. Aus Isopropyljodid,  $\beta$ -Hexyljodid,  $\beta$ -Octyljodid erhält man nur Amin-, und keine Iminbasen; daneben Olefine. Aus Jodiden tertiärer Alkohole spaltet Ammoniak nur HJ ab.

Aus den Jodhydraten der primären, secundären und tertiären Amine werden durch Destillation mit Kalihydrat die Amine in Freiheit gesetzt; die Ammoniumjodide werden hierbei nicht zerlegt, sondern bleiben im Rückstand. Durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd gehen dagegen die Ammoniumjodide in Oxydhydrate über:



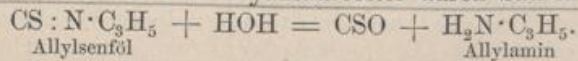
Diese Ammoniumoxydhydrate zerfallen beim Destilliren in tertiäres Amin und Alkohol; mit Alkyljodiden gehen sie wieder in Ammoniumjodide über.

2. Wie die Cyansäure  $\text{CO}:\text{NH}$  mit Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  zerfällt, liefern die Isocyansäureester mit Kalihydrat neben Kaliumcarbonat alkylirte Ammoniake oder primäre Amine (Wurtz 1848):



Isocyansäureäthylester

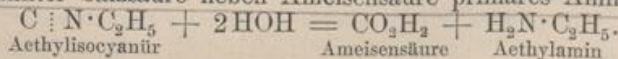
Ebenso werden die Isothiocyansäureester durch Säuren zerlegt:



Allylsenföhl

Allylamin

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die Isonitrile (S. 301), indem sie mit verdünnter Salzsäure neben Ameisensäure primäres Amin geben:

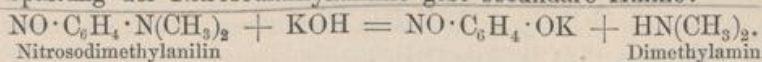


Aethylisocyanür

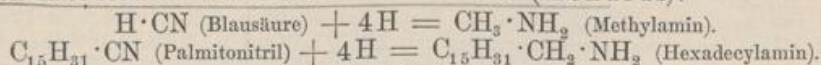
Ameisensäure

Aethylamin

Spaltung der Nitrosodialkylaniline gibt secundäre Amine:

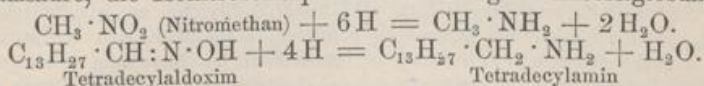


3. Die Cyanide der Alkoholradicale (Nitrile) gehen unter Aufnahme von nascirendem Wasserstoff in Amine über (Mendius):

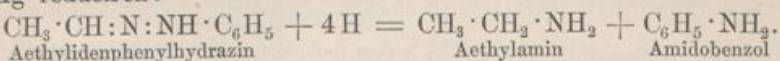


Die in Wasser löslichen Cyanide behandelt man mit Zn und verd. Schwefelsäure; besonders die in Wasser nicht löslichen höheren Cyanide werden in alkoholischer Lösung von metallischem Natrium glatt reducirt.

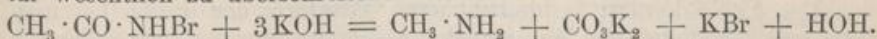
Durch nascirenden Wasserstoff gehen auch Nitro- und Isonitrosoverbindungen der Fettreihe in Amine über; erstere reducirt man mit Zinn und Salzsäure, die Isonitrosokörper durch NaHg in Eisessiglösung:



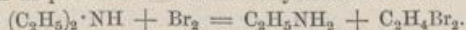
Ebenso lassen sich Condensationsproducte des Phenylhydrazins durch NaHg reduciren:



4. Man verwandelt zunächst die Amide der Fettsäuren durch Br<sub>2</sub> und KOH in Bromamide, indem man das Gemisch gleicher Molecüle Amid und Brom mit 10procentiger Kalilauge bis zur Gelbfärbung versetzt: CH<sub>3</sub>·CO·NH<sub>2</sub> + Br<sub>2</sub> + KOH = CH<sub>3</sub>·CO·NBr + KBr + HOH; nunmehr erwärmt man für 1 Mol. Monobromamid 3 Mol. KOH in 30procentiger Lösung auf 60 bis 70°, und lässt die (BrKhaltige) Lösung des Bromamids in langsamem Strahle zufließen, ohne vorstehende Temperatur wesentlich zu überschreiten:



Man erhält nach dieser Methode, die für die höheren etwas schwerer reagirenden Homologen passend zu modificiren ist, die primären Amine vollkommen frei von secundären und tertiären. Doch wird von der Valeriansäure aufwärts die Ausbeute dadurch heruntergedrückt, dass ein Theil des Amids in Nitril verwandelt wird; so geht z. B. das Nonylsäureamid CH<sub>3</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·CO·NH<sub>2</sub> in Octylamin CH<sub>3</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>·NH<sub>2</sub> über, indem CO austritt, das Octylamin gibt mit Brom ein Dibromamin CH<sub>3</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·NBr<sub>2</sub>, welches durch Kalilauge in das Nitril CH<sub>3</sub>·(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>·CN übergeht. Secundäre Amine gehen mit Brom und Alkali in primäres Amin und Alkylbromid über:



5. Wie vermittelt des vorstehenden Verfahrens die Carboxylgruppe durch die Amidogruppe ersetzt wird, erreicht man dasselbe auch bei der Zersetzung der (explosiven) Säureazide R·CO·N<sub>3</sub> durch Wasser resp. Alkohol, wobei unter Austritt von N<sub>2</sub> sich das dritte Stickstoffatom zwischen den Kern R. und die CO-gruppe schiebt.

Man esterificirt die betreffende Säure, ersetzt mittelst Hydrazinhydrat Oxäthyl durch (NHNH<sub>2</sub>), verwandelt das Säurehydrazid, R·CO·NH·NH<sub>2</sub>, mit salpetriger Säure in das Azid, R·CO·N<sub>3</sub>, kocht letzteres mit Wasser oder Alkohol und spaltet aus dem entstehenden Harnstoff oder Urothan durch conc. Salzsäure die betreffende alkylierte Base ab. (B. 27, 781).

Das Verfahren wird besonders zur Darstellung complicirterer Amidkörper benutzt.

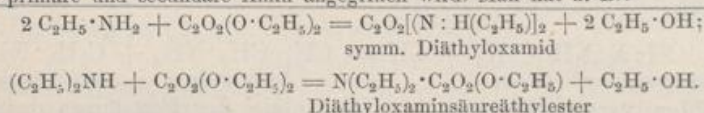
6. Alkohole lassen sich durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak  $ZnCl_2 \cdot 2NH_3$  auf  $250-260^\circ$  in Amine überführen, indem das Chlorzink den Austritt von  $H_2O$  befördert. Neben Amidbasen werden durch secundäre Einwirkung auch Imid- und Nitrilbasen gebildet. —

Die Aminbasen erhält man besonders leicht rein aus den Nitrilen (sowie Nitro- und Isonitrosokörpern) durch Reduction, ebenso aus den Säureamiden vermittelt Brom und Alkali; ferner aus Isocyan säureestern mit Alkali und aus Isonitrilen mit Säuren.

Behandelt man Ammoniak mit Alkyljodiden bis zur Erschöpfung, so hat man zuletzt reine Ammoniumjodide, frei von den vorausgehenden Aminbasen.

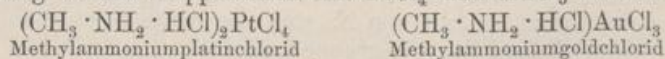
Die Nitrilbasen erhält man sodann in völlig reinem Zustande, indem man, wo dieses angeht, die Ammoniumjodide destillirt, wobei dieselben in Nitrilbase und Alkyljodid zerfallen. — Mit Ferrocyanwasserstoff bilden die Nitrilbasen schwer lösliche saure Salze, die zur Isolirung geeignet sind.

Einzig die Reindarstellung der Iminbasen gelingt nicht leicht. Hat man das Gemisch der aus  $NH_3$  und Alkyljodiden erhaltenen Jodhydrate mit alkoholischem Kali behandelt, und die hierbei frei gemachten primären, secundären und tertiären Amine von dem zurückbleibenden Ammoniumjodid abdestillirt, so lässt man zum gut abgekühlten Destillat langsam Oxalsäureäthylester  $C_2O_2(O \cdot C_2H_5)_2$  fließen, durch welchen nur das primäre und secundäre Amin angegriffen wird. Man hat z. B.:



Nachdem man die freie Nitrilbase abdestillirt hat, wird das feste Aethylloxamid durch Ausziehen mit heissem Wasser (oder scharfes Abpressen) isolirt und kann die Aminbase daraus leicht wieder durch Destillation mit Kalilauge gewonnen werden. Der rückständige oder abgepresste flüssige Diäthylloxaminsäureester wird schliesslich rectificirt und gewinnt man nun hieraus durch Aetzkali die Iminbasen.

Eigenschaften und Verhalten. Die untersten Amine sind ammoniakalisch riechende, in Wasser äusserst lösliche Gase oder leicht flüchtige Flüssigkeiten; in den höheren Gliedern der Reihe hat man feste und geruchlose, in Wasser schwer lösliche, nur im luftverdünnten Raume destillirbare Körper vor sich. Aus ihren gut krystallisirenden in Alkohol löslichen Salzen vom Typus des Chlorammoniums,  $NH_4Cl$ , setzt man die Amine durch  $KOH$  oder Kalilauge (1 : 2 Wasser) in Freiheit. Sehr viele Amine haben die Fähigkeit, verhältnissmässig beständige Hydrate zu bilden (B. 27, R. 579). Getrocknet werden die niederen Homologen durch Aetzbaryt oder vermittelt metallischen Natriums; die höheren Glieder geben alle Feuchtigkeit beim Destilliren unter 10—15 mm sofort ab. Die Amine sind in Folge Eintritts positiver Alkylradicale stärkere Basen als Ammoniak, das sie aus seinen Salzen austreiben. Zur Moleculargewichtsbestimmung einzelner Amine dient vor allem die Metallbestimmung in den Doppelsalzen mit  $PtCl_4$  und  $AuCl_3$  wie z. B.:



Durch Kaliumpermanganat oxydiren sich die an Stickstoff gebundenen Kohlenwasserstoffreste zu Aldehyden, resp. Säuren von gleichem Kohlenstoffgehalt, welche Zersetzung ein Mittel bietet zur Entscheidung, ob man z. B. Propylamin  $(C_3H_7)NH_2$  oder Trimethylamin  $(CH_3)_3N$  in Händen hat, indem bei der Oxydation ersteres Propionsäure, letzteres nur Ameisensäure liefert. Ob man eine primäre, secundäre oder tertiäre Base vor sich hat, kann man auch dadurch feststellen, dass man prüft, wie vielmal sich  $CH_3J$

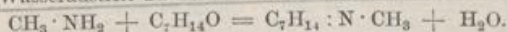
noch einführen lässt. Dazu digerirt man wiederholt 1 Mol. der zu untersuchenden Base mit 1 Mol. Methyljodid, hierbei nach jeder Digestion die Base in Freiheit setzend; das Resultat ergibt sich dann aus der Analyse des ursprünglichen und des neuen Platindoppelsalzes.

Aminbasen werden durch salpetrige Säure (1 Mol.) in Alkohole übergeführt:  $C_6H_{13}\cdot NH_2 + NO\cdot OH = C_6H_{13}\cdot OH + N_2 + H_2O$ , Iminbasen gehen dagegen in Nitrosamine über:  $(CH_3)_2NH + NO\cdot OH = (CH_3)_2N\cdot NO + HOH$ , während Nitrilbasen durch dieses Reagenz nicht leicht angegriffen werden.

Nur die primären Amine lassen sich durch Chloroform und Alkali in Carbylamine (s. d.) oder durch  $CS_2$  und wässrige Sublimatlösung in Senföle (s. d.) überführen. Primäre und secundäre Amine vereinigen sich mit Isocyan säureestern oder Senfölen zu substituirten Harnstoffen (s. d.) oder Thioharnstoffen (s. d.).

Benzoylchlorid setzt sich nur mit Aminbasen um, unter Bildung substituirter Benzamide:  $CH_3\cdot NH_2 + C_6H_5\cdot COCl = C_6H_5\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3 + HCl$ .

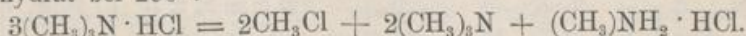
Mit Aldehyden (1 Mol.) condensiren sich Amin- (1 Mol.) und Iminbasen (2 Mol.) sehr leicht unter Wasseraustritt zu neutralen Substanzen z. B.:



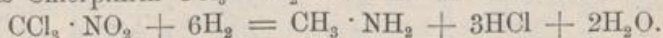
In eigenthümlicher Weise werden die Amine der Fettreihe verändert durch  $SOCl_2$  (Thionylamine),  $SO_3$  (s. alkylirte Sulfaminsäuren),  $SO_2Cl_2$  (Disulfamide),  $Zn [C_2H_5]_2$  etc.

Bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf die wässrige Lösung der Amine bilden sich Monohalogen- und Dihalogenamine z. B.  $C_2H_5\cdot NCl_2$ ;  $C_2H_5\cdot NBr_2$ ;  $C_2H_5\cdot NJ_2$ .

**Methylamin**,  $CH_3\cdot NH_2$ . Findet sich im Kraut von Mercurialis annua und perennis, in der Häringlake und im rohen Holzgeist neben Di- und Trimethylamin, im Knochenöl und im Destillat der Schlempe aus Rübenmelasse. Bildet sich auch beim Erhitzen mancher Alkaloide mit KOH, z. B. aus Morphin, Codein, Caffein. Aus Trimethylaminchlorhydrat bei  $290^\circ$ :



Aus Chlorpikrin  $CCl_3\cdot NO_2$  mit Zinn und Salzsäure:



Die Darstellung des Methylamins geschieht aus Acetamid, Brom (oder Chlor) und Alkali in der bereits oben mitgetheilten Weise. Das gebildete Methylamin wird mit Wasserdampf übergetrieben, ins Chlorhydrat übergeführt und letzteres durch Umkrystallisiren aus Alkohol von kleinen Mengen ungelöst bleibenden Salmiaks befreit.

Methylamin bildet ein ammoniakähnlich riechendes Gas. Durch starke Abkühlung verdichtet, raucht es stark an der Luft und siedet bei  $-6^\circ$ . Es hat stärkere basische Eigenschaften als Ammoniak und löst sich noch leichter in Wasser: bei  $12\cdot 5^\circ$  nimmt letzteres 1150 Volume Methylamin auf; die wässrige Lösung schlägt wie  $NH_3$  viele Metallhydroxyde nieder, und löst manche derselben, im Ueberschuss angewandt, wieder auf; jedoch nicht die Oxyde des Ni und Co.

Methylaminchlorhydrat,  $CH_3\cdot NH_2\cdot HCl$ . Grosse Krystallblätter, in Wasser zerfliesslich und auch in Alkohol löslich. Methylammoniumplatinchlorid  $(CH_3\cdot NH_2\cdot HCl)_2PtCl_4$ . Gelbe hexagonale Tafeln, bei gew. Temperatur in 50 Th. Wasser löslich.  $CH_3\cdot NH_2\cdot HNO_3$ . Zerfliessliche rhombische Prismen. Smp.  $99-100^\circ$ .

**Dimethylamin**,  $(CH_3)_2NH$ . Man kocht das Nitrosodimethylamin  $(CH_3)_2N\cdot NO$  mit Salzsäure:  $(CH_3)_2N\cdot NO + H_2O = (CH_3)_2NH + NO_2H$ . Oder man kocht 2 Thle. salzsaures Nitrosodimethylanilin mit 90 Th. Wasser und 10 Th. Natronlauge (1:25): hierbei erfolgt die Zersetzung:  $C_6H_4(NO)\cdot N(CH_3)_2 + H_2O = C_6H_4(NO)\cdot OH$  (Nitrosophenol) +  $(CH_3)_2NH$ .



Übersicht über einige Monamine  $C_nH_{2n+3}N$ .

Benennung des Radicals	Primäre Amine (Methylamin, Äthylamin,...)	Secundäre Amine (Dimethylamin, Diäthylamin,...)	Tertiäre Amine (Trimethylamin, Triäthylamin,...)
Methyl-	$CH_3 \cdot NH_2$ ; Sdp. $-6^\circ$ ; $D_{-10.8} = 0.699$ .	$(CH_3)_2NH$ ; Sdp. $+7.2$ ; $D_{-5.8} = 0.6865$ .	$(CH_3)_3N$ ; Sdp. $+3.5^\circ$ ; $D_{-5.2} = 0.662$ .
Äthyl-	$C_2H_5 \cdot NH_2$ ; Sdp. $+18.7^\circ$ ; $D_8 = 0.6986$ .	$(C_2H_5)_2NH$ ; Sdp. $+55.5^\circ$ ; $D_{15} = 0.711$ .	$(C_2H_5)_3N$ ; Sdp. $89^\circ$ ; $D_{15} = 0.735$ .
1. Normalpropyl-	$C_3H_7 \cdot NH_2$ ; Sdp. $49^\circ$ ; $D_0 = 0.728$ .	$(C_3H_7)_2NH$ ; Sdp. $98^\circ$ .	$(C_3H_7)_3N$ ; Sdp. $156.5^\circ$ ; $D_{18.2} = 0.7563$ .
2. Isopropyl-	$C_3H_7 \cdot NH_2$ ; Sdp. $39^\circ$ ; $D_8 = 0.690$ .	$(C_3H_7)_2NH$ ; Sdp. $85^\circ$ ; $D_{22} = 0.722$ .	$(C_3H_7)_3N$ ; Sdp. $160^\circ$ .
1. Normalbutyl-	$C_4H_9 \cdot NH_2$ ; Sdp. $76.5^\circ$ ; $D_0 = 0.755$ .	$(C_4H_9)_2NH$ ; Sdp. $160^\circ$ .	$(C_4H_9)_3N$ ; Sdp. $215^\circ$ ; $D_0 = 0.791$ .
2. Isobutyl-	$C_4H_9 \cdot NH_2$ ; Sdp. $65.5^\circ$ ; $D_{18} = 0.736$ .	$(C_4H_9)_2NH$ ; Sdp. $135 - 137^\circ$ .	$(C_4H_9)_3N$ ; Sdp. $184 - 186^\circ$ ; $D_{21} = 0.788$ .
3. Secundärbutyl-	$C_4H_9 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ ; Sdp. $63^\circ$ .		
4. Tertiärbutyl-	$(CH_3)_3C \cdot NH_2$ ; Sdp. $45^\circ$ ; $D_0 = 0.7137$ .		
1. Normalamyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot NH_2$ ; Sdp. $103^\circ$ .	$(C_5H_{11})_2NH$ ; Sdp. $187^\circ$ ; $D_0 = 0.7825$ .	$(C_5H_{11})_3N$ ; Sdp. $257^\circ$ .
2. Isoamyl-	$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_2 \cdot NH_2$ ; Sdp. $95^\circ$ .		
Secundäramyl-	$(CH_3)_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2$ ; Sdp. ca. $90^\circ$ .		
Tertiäramyl-	$(CH_3)_2C \cdot NH_2$ ; Sdp. $78^\circ$ ; $D_0 = 0.7611$ .		
Normalhexyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot NH_2$ ; Sdp. $129^\circ$ ; $D_{17} = 0.768$ . — $\beta$ -Hexylamin, $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ ; Sdp. $116^\circ$ ; $D = 0.7638$ .		
Normalheptyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot NH_2$ ; Sdp. $153 - 155^\circ$ .		
Normaloctyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_7 \cdot NH_2$ ; Sdp. $186^\circ$ . — $(C_8H_{17})_2NH$ ; Smp. $36.5^\circ$ ; Sdp. $297 - 298^\circ$ . — $(C_8H_{17})_3N$ ; fest; Sdp. $365 - 367^\circ$ .		
Secundäroctyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ ; Sdp. $175^\circ$ . — $(C_8H_{17})_2NH$ ; Sdp. $260 - 270^\circ$ . — $(C_8H_{17})_3N$ ; Sdp. ca. $370^\circ$ .		
Normalnonyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_8 \cdot NH_2$ ; Sdp. $193^\circ$ .		
Normaldecyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_9 \cdot NH_2$ ; Smp. $27 - 28^\circ$ ; Sdp. $134 - 135^\circ$ bei $15\text{ mm}$ .		
Normaltridecyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_{12} \cdot NH_2$ ; Smp. $37^\circ$ ; Sdp. $162^\circ$ bei $15\text{ mm}$ .		
Normaltetradecyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_{13} \cdot NH_2$ ; Smp. $46^\circ$ ; Sdp. $330^\circ$ (corr.); $187^\circ$ bei $15\text{ mm}$ . — $(C_9H_{19})_2NH$ ; Smp. $27^\circ$ ; Sdp. $195^\circ$ ( $15\text{ mm}$ ).		
Normalhexadecyl-	$CH_3 \cdot (CH_2)_{15} \cdot NH_2$ ; Smp. $6^\circ$ ; Sdp. $204 - 206^\circ$ ( $15\text{ mm}$ ).		
Normalheptadecyl-	— $(C_9H_{19})_2(C_{16}H_{33})N$ ; Smp. $6^\circ$ ; Sdp. $204 - 206^\circ$ ( $15\text{ mm}$ ).		

Ebenso aus Dinitrodimethylanilin. Ueber Natrium destillirt siedet das Dimethylamin bei  $+7.2^{\circ}$ , ist in Wasser sehr leicht löslich, und gibt zum Unterschied von Methylaminchlorhydrat in Chloroform leicht lösliches Dimethylaminchlorhydrat,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ .

**Trimethylamin**,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ . Wird aus Häringslake und durch Destillation aus Melassenschlempe (s. Betaïn) gewonnen. Rein erhält man es durch Destillation von Tetramethylammoniumoxydhydrat. Ammoniakalisch riechende, bei  $3.2$  bis  $3.8^{\circ}$  siedende Flüssigkeit. In Wasser sehr leicht löslich. Das zerfliessliche Chlorhydrat zersetzt sich bei  $290^{\circ}$  unter Bildung von Methylamin (s. o.) und Chlormethyl, was zur Darstellung des letzteren benutzt wird.

**Tetramethylammoniumjodid**,  $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ , entsteht vorzugsweise bei Einwirkung von  $\text{CH}_3\text{J}$  auf  $\text{NH}_3$ . In absolutem Alkohol kaum löslich; wird durch Umkrystallisiren aus Wasser, das in der Kälte nur schwer löst, gereinigt. Quadratische Säulen. Gibt mit feuchtem Silberoxyd Tetramethylammoniumoxydhydrat (Tetramethylumhydrat),  $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{OH}$ , eine stark alkalische Krystallmasse,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  begierig anziehend und in der Hitze in  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  und  $\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$  zerfallen.

**Aethylamin**,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ , bildet eine ammoniakalisch riechende, leicht bewegliche, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom Sdp.  $18.7^{\circ}$ . Vertreibt Ammoniak aus seinen Salzen; löst Kupferhydroxyd und Aluminiumhydroxyd auf (Trennung des letzteren vom Eisen). Das Chlorhydrat,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , bildet zerfliessliche, bei  $76-80^{\circ}$  schmelzende Blätter.  $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \text{PtCl}_4$  orangegelbe Rhomboeder. Aethyldichloramin  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NCl}_2$  leicht zersetzliches Oel, Sdp.  $89^{\circ}$ ,  $D_{15} = 1.230$ .

**Diäthylamin**,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , wird rein dargestellt indem man das Nitrosodiäthylin  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NO}$  [gelbliches Oel, Sdp.  $177^{\circ}$ ] mit concentrirter Salzsäure kocht. Sdp.  $55.5^{\circ}$ . In Wasser sehr leicht löslich. Das Chlorhydrat,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ , schmilzt bei  $215-217^{\circ}$ .

**Triäthylamin**,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ , wird leicht durch Erhitzen von Tetraethylammoniumoxydhydrat rein erhalten. Auch aus Isocyan säureester mit 2 Mol. Natriumalkoholat. In Wasser wenig lösliches Oel. Sdp.  $89^{\circ}$ .

**Tetraethylammoniumjodid**,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$ , krystallinische Masse, aus Triäthylamin und Jodäthyl. Gibt mit feuchtem Silberoxyd Tetraethylumhydrat  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \cdot \text{OH}$ . Nadeln, hygroskopisch und  $\text{CO}_2$  anziehend; starke Base, die Ammoniak verdrängt und Fette verseift.

Ueber Darstellung, Eigenschaften und Derivate einiger gemischten secundären Amine (Methylpropylamin etc.) s. B. 29, 2110.

Die wichtigsten Eigenschaften einer Anzahl höherer Amine, die nach den obigen synthetischen Methoden gewonnen werden, sind in der Tabelle S. 308 zusammengestellt. Vom Normaldodecylamin,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25} \cdot \text{NH}_2$ , Smp.  $27-28^{\circ}$  aufwärts bilden die Amine grossblättrig krystallinische Substanzen, die im stark luftverdünnten Raume unzersetzt flüchtig sind. Die Darstellung dieser höheren Homologen gelingt besonders leicht, indem man die höheren Alkylcyanide (aus den Fettsäuren resp. Fettsäureamiden und  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{PCl}_5$ ) durch Natrium in alkoholischer Lösung reducirt. Man nimmt z. B. auf 3 Th. Palmitonitril, in 30 Th. Alkohol gelöst, 4 Th. Natrium; die noch warme Lösung wird nach Verbrauch des Natriums in sehr verdünnte Salzsäure gegossen und zur Verjagung des Alkohols stark eingedampft, worauf sich besonders nach weiterem Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung festes Normalhexadecylaminchlorhydrat,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ , aus-

scheidet. Das aus Aether schön krystallisirende Salz wird mit Kalilauge (1:2 Wasser) zerlegt, und das Hexadecylamin durch Vacuumdestillation gereinigt; Smp. 45°. Sdp. 187° bei 15 mm. An der Luft zieht die freie Base rasch CO<sub>2</sub> an.

**Vinylamin**, CH<sub>2</sub>:CH·NH<sub>2</sub>, aus Bromäthylaminbromhydrat und Kalilauge. Wasserhelle, leicht bewegliche, nebelbildende ammoniakalische Flüssigkeit; Sdp. 55°; D<sub>24</sub> = 0,8321. (B. 28, 2929.).

**Allylamin**, CH<sub>2</sub>:CH·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, wird aus Allylisocyanäureester C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>:N:CO oder aus Senfö (Sulfoallyl) C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>:N:CS gewonnen. Stark reizend und ammoniakalisch riechende Flüssigkeit; Sdp. 58°; D<sub>15</sub> = 0,864. Die Salze sind leicht löslich und hygroskopisch. — Diallylamin, (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, Sdp. 111°. Triallylamin, (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, Sdo. 151°. *i*-Butylpropargylamin, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>:NH·C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, wasserlösliche Flüssigkeit. Sdp. 135° (B. 24, 3046). Ueber Crotylamin, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>:NH<sub>2</sub>, s. B. 29, 1433.

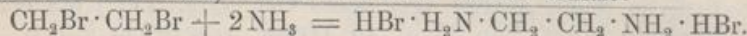
**Methylmethylenamin**, CH<sub>2</sub>:N·CH<sub>3</sub>, aus Formaldehyd und Methylamin. Farblose Flüssigkeit, Sdp. 166°. (B. 26, R. 934.).

**Methylenamidoacetonitril**, CH<sub>2</sub>:N·CH<sub>2</sub>:CN, aus Cyanammonium und Formaldehyd: CN·NH<sub>4</sub> + 2 HCHO = CH<sub>2</sub>:N·CH<sub>2</sub>:CN + 2 H<sub>2</sub>O. Lange farblose Prismen vom Smp. 129,5°. Alkoholische Salzsäure verwandelt in salzsaures Amidoacetonitril HCl·NH<sub>2</sub>:CH<sub>2</sub>:CN. (B. 27, 59.).

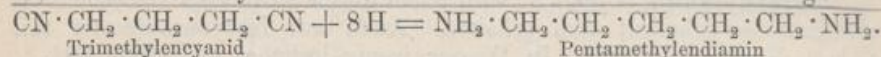
#### Diamine C<sub>n</sub>H<sub>2n+4</sub>N<sub>2</sub>.

Wie bei Ersatz von mehreren Wasserstoffatomen der Paraffine durch Hydroxyle (OH) mehrwerthige Alkohole gebildet werden, so entstehen bei Einführung mehrerer Amidogruppen (NH<sub>2</sub>) an die Stelle von Wasserstoff mehrsaurige Aminbasen, beispielsweise das dem Glycol, CH<sub>2</sub>(OH)·CH<sub>2</sub>(OH), entsprechende zweisaurige Aethyldiamin, CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>)·CH<sub>2</sub>(NH<sub>2</sub>).

Zur Darstellung dieser Substanzen lässt man auf die Bromide zweierwerthiger Alkoholradicale, z. B. auf Aethylenbromid, Ammoniak im Ueberschuss einwirken, indem man unter Druck erhitzt:



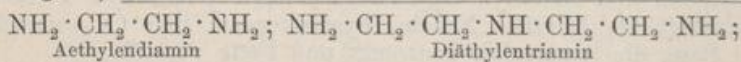
Ein weiteres, allgemein anwendbares Verfahren beruht auf der Reduction von Dicyaniden durch Natrium in alkoholischer Lösung:



Trimethyleneyanid

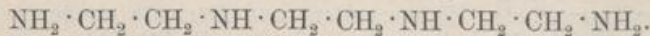
Pentamethyldiamin

Die Diamine der aliphatischen Reihe besitzen, ähnlich den Glycolen, die Fähigkeit, sich zu zwei oder mehreren Moleculen zu condensiren:



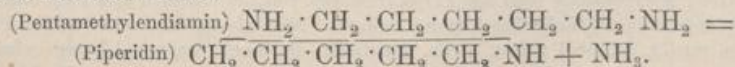
Aethyldiamin

Diäthylentriamin



Triäthylentetramin

Erfolgt der NH<sub>3</sub>-austritt aus ein und demselben Molecul, was besonders beim Erhitzen der Chlorhydrate der Diamine der Fall ist, dann vollzieht sich zugleich eine Ringschliessung, und man gelangt zu Iminen, die mit den Wasserstoffadditionsproducten der Pyrrole und Pyridine identisch sind:



Aus der Luft ziehen die stark kaustischen Diamine (die flüchtigeren unter schwachem Rauchen) gierig Feuchtigkeit und Kohlenoxyd an. —

Ebenso wenig, wie einen Glycol,  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ , kennt man ein freies „Methylendiamin,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)_2$ “, wohl aber gibt es (dem Methylal analog) alkylierte Abkömmlinge dieses Diamins, z. B. Methylentetraäthyldiamin,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , eine in Wasser kaum lösliche, widerlich riechende Flüssigkeit; Sdp. 166—169°.

**Aethylendiamin**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . Zur Darstellung erhitzt man Aethylenchlorid mit einem sehr grossen Ueberschuss (bis zu 20 Mol.) wässrigen Ammoniaks im Autoclav auf 115—120°. Die ammoniakalisch riechende Base schmilzt bei + 10° und siedet bei 123°. Mit Aldehyden und Ketonen, namentlich Diketonen (Benzil, Phenanthrenchinon etc.), entstehen Condensationsproducte (B. 20, 267, 276; 21, 2358). Chlorhydrat,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl}$ , glänzende zerfliessl. Nadeln. Platindoppelsalz,  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{PtCl}_4$ .

Diacetyläthylendiamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Nadeln; Smp. 172°; verliert nach der Schmelzung Essigsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , indem Aethylenäthylamidin (s. u.) entsteht (B. 21, 2332).

Propylendiamin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , aus Propylenbromid. Sdp. 120°. Lässt sich durch fractionirte Krystallisation seines weinsauren Salzes in seine beiden optisch activen Isomeren zerlegen (B. 28, 1179).

Trimethylendiamin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , aus Trimethylenbromid. Sdp. 137°.

**Tetramethylendiamin**,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ . Durch Reduction von Aethylencyanid; auch aus Pyrrol. Identisch mit dem aus Fäulnissproducten isolirten „Putrescin“. Smp. 24°; Sdp. ca. 160°. Ammoniakaustritt führt zu Pyrrolidin,  $\text{C}_4\text{H}_8(\text{NH})$ .

**Pentamethylendiamin**,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$ . Durch Reduction von Trimethylencyanid; identisch mit dem aus Fäulnissproducten isolirten „Cadaverin“. In der Kälte fest. Sdp. 179°. Gibt unter  $\text{NH}_3$ -abspaltung Piperidin,  $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{NH})$ . Das isomere Neuridin,  $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N}_2$ , wurde aus Fäulnissproducten (von Fleisch, Fischen etc.) erhalten; gelatinöse Masse. Ueber Ptomaine oder Fäulnissalkaloide vgl. B. 20, R. 67; 68.

Enthalten Amine gleich dem Propylendiamin asymmetrische Kohlenstoffatome, so treten sie in stereoisomeren Formen auf; dies ist auch der Fall beim 2·5-Diaminohexan  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$ . Das Gemisch, welches man bei Reduction des Diphenylhydrazons des Acetylacetons erhält, lässt sich durch die Dibenzoylverbindungen (Smp. 238°, resp. 193°) hindurch trennen; die eine Base siedet bei 175·5°, die andere bei 174·5° (B. 28, 379).

Ueber Spaltung optischer activer Basen in beide Componenten s. B. 29, 43.

Höhere Diamine s. B. 20, 1654; 22, 1858. — Hexamethylendiamin,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{NH}_2$ , aus dem Azid der Korksäure. — Octamethylendiamin,  $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{NH}_2$ , Smp. 50°; Sdp. 236°. — Dekamethylendiamin,  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$ , aus Octamethylencyanid; Smp. 61·5°; Sdp. 140° (12 mm).

### Monimine $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}$ und Diimine $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{N}_2$ .

Die Iminbasen nehmen eine Zwischenstellung zwischen Nitrilen und Aminbasen ein. Solche Imine, in denen die zweiwerthige Gruppe (NH) mit beiden Valenzen an ein- und dasselbe Kohlenstoffatom eines zweiwerthigen Kohlenwasserstoffradicals gebunden ist, sind zwar bisher nicht dargestellt worden, dagegen kennt man zahlreiche Imine von complicirter Zusammensetzung, die bei den heterocyclischen Verbindungen näher besprochen werden.

Imine, deren NH-Gruppe an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist, wodurch geschlossene Ringe entstehen, bilden sich beim Erhitzen der Diaminchlorhydrate (S. 311) als intensiv riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten.

Trimethylenimin,  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}}$ , ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Sdp. 67°.

Tetramethylenimin,  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}}$ , durch Erhitzen des Tetramethyldiaminchlorhydrats (B. 20, 442.). Flüssigkeit von starkem Piperidingeruch, Sdp. 87°.

Pentamethylenimin,  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}}$ , Bildung s. S. 311, identisch mit dem flüssigen, bei 107° siedenden „Piperidin“ (= Hexahydropyridin) (s. d.).

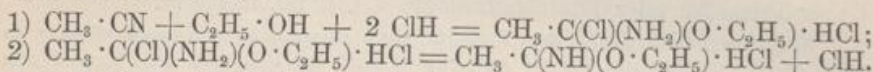
In die Classe der Diiminbasen mit geschlossenem Ringe gehört auch das erst in neuester Zeit genauer untersuchte Piperazin,  $\overline{\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}}$ , vorher als „Diäthyldiimin“, oder als „Aethylenimin“ beschrieben (B. 23, 3297; 3718; 3741; 24, 2400). Glänzende, anscheinend quadratische Täfelchen, die bei 104° schmelzen und bei 146° sieden; an feuchter Luft äusserst zerfliesslich und rasch Kohlendioxyd anziehend.

Auch **Triimine** sind bekannt; dahin zu rechnen ist beispielsweise das Chlorhydrat des Succinimidins,  $\overline{\text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{HCl}}$ , durch Auflösen von salzsaurem Succinamidin (s. u.) in Wasser entstehend, lange glänzende Blättchen; gibt mit ammoniakalischer Silberlösung einen nicht unlöslichen pulverigen Niederschlag des Silbersalzes  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_3\text{Ag}$ .

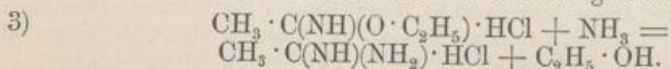
#### Amidine $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{N}_2$ .

Die Amidine enthalten eine Amidgruppe ( $\text{NH}_2$ ) und eine Imidgruppe ( $\text{NH}$ ) neben einander, so z. B. Aethenylamidin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)$ .

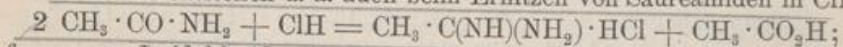
Aus den Mischungen der Nitrile (Alkylcyanide) mit 1 Mol. Alkohol erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff zunächst die Chlorhydrate von Chloramidoäthern (1) und aus diesen unter  $\text{ClH}$ -Austritt salzsaure Imidoäther (2):



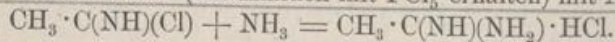
Erwärmen der Imidoäther mit alk. Ammoniak gibt dann Amidine (3):



Amidine entstehen u. a. auch beim Erhitzen von Säureamiden in  $\text{ClH}$ :



ferner aus Imidchloriden (aus Amididen mit  $\text{PCl}_5$  erhalten) mit Ammoniak:



Ersetzt man das Ammoniak in diesen Processen durch Amine, so gelangt man zu alkylirten Amidinen.

Während die freien Amidine unbeständig sind und leicht zerfallen, besonders unter Wasseraufnahme in Säureamide und Ammoniak liefern sie als starke einsäurige Basen beständige, krystallisirende Salze.

Methenylamidinchlorhydrat (Formamidin-),  $\text{H} \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$  (Gautier). Aus salzsaurem Formimidoäther,  $\text{H} \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{HCl}$ , entsteht dasselbe mit alkoholischem Ammoniak. Aus Alkohol krystallisirbar; zerfliessliche Kryställchen, Smp. 81°.

Erwärmen auf 100° spaltet sofort in  $\text{HCN}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Alkalien in Ameisensäure u.  $\text{NH}_3$ . Aethenylamidinchlorhydrat (Acetamidin-),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$  (Strecker). Bildungsweisen s. o. Zur Darstellung erhitzt man Acetamid anhaltend im  $\text{ClH}$ -strome

auf 150—170°, zerstört das unveränderte Acetamid durch Erwärmen mit alkohol.  $\text{NH}_3$  und fällt das Amidinchlorhydrat aus der alkoholischen Lösung mit Aether aus. Oder man behandelt salzsauren Acetamidoäther in gelinder Wärme mit alkohol.  $\text{NH}_3$ , bis der anfangs ausgeschiedene Salmiak wieder gelöst ist. Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen; Smp. 167°.

Propenylamidinchlorhydrat,  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$ , lange zerfliessliche Prismen; Smp. 129°. Hexenylamidinchlorhydrat,  $n\text{-C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$ , hygroskopische Blättchen; Smp. 107°. Ueber hochmoleculare Amidine s. B. 26, 2842.

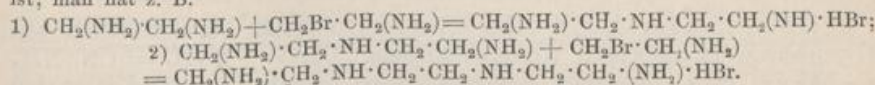
Von theoretischem Interesse sind die Amidine aus zweibasischen Säuren:

Oxalamidinchlorhydrat (Oxamidin-),  $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot 2 \text{HCl}$ , entsteht aus salzsaurem Oximidoäther,  $\text{C}(\text{NH})(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{NH})\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5) \cdot 2 \text{HCl}$  (aus Dicyan, Alkohol und  $\text{ClH}$ ) beim andauernden Zusammenstehen mit alkoholischem Ammoniak. Es ist krystallisirbar, aber sehr zersetzlich.

Succinamidinchlorhydrat,  $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2) \cdot 2 \text{HCl}$ , Mikrokrystallinisch; bei der Lösung in Wasser entsteht salzsaures Succinimidin,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ .

### Imidodiamine.

Mit diesem Namen lassen sich eine Anzahl noch wenig untersuchter Basen bezeichnen, die ihre Entstehung wahrscheinlich dem Bestreben des Aethylendiamins verdanken, sich mit einem bei seiner Bildung aus Aethylenbromid (resp. Chlorid) und Ammoniak intermediär entstehenden Bromäthylamin,  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CH}_2(\text{NH}_2)$ , oder auch mit Aethylenbromid, zu condensiren, besonders wenn das Ammoniak nicht im Ueberschuss vorhanden ist; man hat z. B.

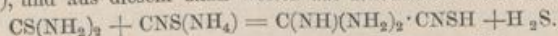


Das nach Gleichung (1) entstehende sogenannte Diäthylentriamin,  $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3$ , durch sein schwer lösliches Platindoppelsalz isolirbar, bildet eine stark alkalische Flüssigkeit, die nicht ganz unzersetzt bei 208° siedet; das Triäthylentetramin,  $\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$ , auch direct aus Aethylenbromid (1 Mol.) und Aethylendiamin (2 Mol.) erhältlich, wird als stark alkalischer Syrup beschrieben.

Aus Aethylenbromid und Aminen entstehen ebenso alkylierte Imidoamine.

**Guanidin** (Carbimidodiamin),  $(\text{NH})\text{C}(\text{NH}_2)_2$ . Wurde zuerst durch Oxydation des Guanins mittelst Kaliumchlorat und Salzsäure, neben Parabansäure, Oxalursäure und Xanthin, erhalten (Strecker 1861). Synthetisch aus Chlorpikrin,  $\text{C}(\text{NO}_2)\text{Cl}_3$ , und alkoholischem Ammoniak, oder aus Orthokohlensäureäther mit wässrigem Ammoniak, aus Cyanamid in alkoholischer Lösung und Salmiak bei 100°, nach der Gleichung:  $\text{CN} \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_3 \cdot \text{HCl} = (\text{NH})\text{C}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ , u. s. w. — Man kann das Guanidin als Harnstoff,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , betrachten, in welchem das Sauerstoffatom durch die Imidogruppe  $(\text{NH})$  ersetzt ist; dementsprechend vermag man unschwer aus der Harnstoffgruppe in die Guanidingruppe zu gelangen, und umgekehrt.

Zur Darstellung des Guanidins erhitzt man trockenes Rhodanammium,  $\text{CNS}(\text{NH}_4)$  etwa 20—30 Stunden auf 180—200°. Es bildet sich hierbei zunächst Sulfoharnstoff,  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , (s. d.), und aus diesem dann weiter das Rhodansalz des Guanidins:



Die Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, und das aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirte Salz in conc. wässriger Lösung mit 0.58 Thln.  $\text{CO}_3\text{K}_2$  zersetzt; der eingedampften Masse wird das Rhodankalium mit heissem Alkohol entzogen, das rückständige Guanidincarbonat ins Sulfat übergeführt und aus dem letzteren das Guanidin durch Baryt in Freiheit gesetzt.

Das Guanidin bildet eine Krystallmasse, die Wasser und Kohlendioxyd aus der Luft mit grosser Energie anzieht; die stark ätzende Substanz ist auch in Alkohol leicht löslich. Beim Kochen mit Barytwasser geht sie unter Wasseraufnahme in Harnstoff und Ammoniak über.

Als starke einsäurige Base gibt das Guanidin gut krystallisierende Salze. Das Chlorhydrat,  $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ , feine reguläre Krystalle, in Wasser, Alkohol und Aetheralkohol leicht löslich. Nitrat,  $\text{CH}_5\text{N}_3 \cdot \text{HNO}_3$ , grosse, in Wasser schwer lösliche, unzersetzt schmelzende Blätter. Carbonat,  $(\text{CH}_5\text{N}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$ , Quadratoctaeder oder Säulen, leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Methylguanidin (Methyluramin)  $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NH} \cdot \text{CH}_3)$ , aus Cyanamid und Methylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bei  $70^\circ$ :  $\text{CN} \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{HCl} = \text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{HCl}$ . Zerfliessliche alkalische Krystallmasse; einsäurige Base.

Dimethylguanidin,  $\text{C}(\text{NH})(\text{NH}_2)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ , aus Cyanamid und Dimethylamin. Triäthylguanidin,  $\text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ , alkalische Flüssigkeit aus Diäthylsulfoharnstoff und Aethylamin, mit  $\text{HgO}$ , in Alkohol:  $\text{CS}(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HgO} = \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{HgS} + \text{H}_2\text{O}$ .

Man gelangt überhaupt von substituirten (namentlich auch von phenylirten) Sulfoharnstoffen zu Guanidinen, indem man erstere in ammoniakalischer (etc.) Lösung durch Bleioxyd entschweifelt.

Als Derivate des Guanidins kann man Kreatin und Kreatinin (s. d.) betrachten.

### Cyanamid, $\text{CN}_2\text{H}_2$ .

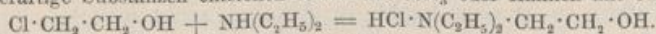
Das Cyanamid,  $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$  (Bineau) entsteht beim Einleiten von Cyanchlorid in ätherische Ammoniaklösung:  $\text{CNCl} + 2\text{NH}_3 = \text{CN} \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ; man verdunstet das salmiakfreie Filtrat. Cyanamid lässt sich bequem darstellen, indem man dem Sulfoharnstoff  $\text{H}_2\text{S}$  entzieht (vermittelt  $\text{HgO}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$  etc.):  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{HgO} = \text{CN}_2\text{H}_2 + \text{HgS} + \text{H}_2\text{O}$ . Es bildet eine zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Krystallmasse, Smp.  $40^\circ$ . Geschmolzen und weiter erhitzt geht es unter starker Wärmeentwicklung in Dicyandiamid,  $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$ , über; Blättchen vom Smp.  $205^\circ$  (B. 26, 1583.). Rasch auf  $150^\circ$  erhitzt, polymerisirt es sich sogar zu Tricyantriamid (Melamin)  $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$  (s. d.).

In ätherischer Lösung vereinigt sich das Cyanamid direct mit Halogenwasserstoffen zu salzartigen Verbindungen, z. B.  $\text{CN}_2\text{H}_2 \cdot 2\text{HCl}$ , in Wasser äusserst lösliches Krystallpulver. Andererseits lassen sich beide Wasserstoffatome des Cyanamids durch Metalle, sowie durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzen. —  $\text{CN}_2\text{NaH}$ , feines hygroskopisches Krystallpulver, aus Cyanamid und Natriumalkoholat;  $\text{CN}_2\text{Na}_2$ , nur auf trockenem Wege (z. B. durch Zusammenschmelzen von Natriumcyanat und Natriumamid:  $\text{CNONa} + \text{NaNH}_2 = \text{CN}_2\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$ );  $\text{CN}_2\text{NaK}$ , beim Leiten von Natriumdampf und Stickstoff über glühendes Cyankalium:  $\text{CN}_2\text{Ca}$ , durch Schmelzen von Calciumcyanat:  $(\text{CNO})_2\text{Ca} = \text{CN}_2\text{Ca} + \text{CO}_2$ . Die Salze der Schwermetalle sind dagegen auf nassem Wege darstellbar:  $\text{CN}_2\text{Ag}_2$ , gelber amorpher Niederschlag;  $\text{CN}_2\text{Pb}$ , blassgelb und amorph, aber alsbald dunkler und krystallinisch werdend;  $\text{CN}_2\text{Cu}$ , tief braunschwarzer Niederschlag. — Die Alkyläther des Cyanamids leiten sich theils von diesem, theils von dem pseudomeren Carbodiimid,  $\text{C}(\text{NH})_2$ , ab. Diäthylcyanamid,  $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , flüssig, Sdp.  $186^\circ$ ; zerfällt mit Säuren oder Alkalien in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Dipropylcyanamid,  $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ , aus Dipropylamin und Cyankalium mit Bromwasser; Sdp.  $220^\circ$ . Isomer damit ist das Dipropylcarbodiimid,  $\text{C}(\text{NC}_3\text{H}_7)_2$ , durch Entschwefelung von Dipropylthioharnstoff in Benzol mit  $\text{HgO}$ ; Sdp.  $171^\circ$ ; durch Säuren weit leichter zerfallend als das Isomere (B. 26, R. 189.).

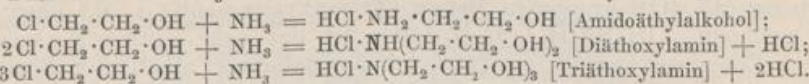
## Amidoalkohole.

Als amidirten Alkohol kann man den früher (S. 119) bereits erwähnten Aldehydammoniak betrachten,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2)(\text{OH})$ .

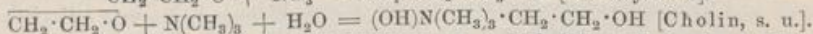
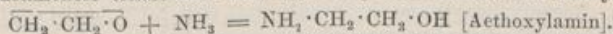
1. Derartige Substanzen entstehen ferner aus  $\text{NH}_3$  oder Aminen mit Chlorhydrinen



Dabei kann sich  $\text{NH}_3$  mit einem oder mehreren Mol. Chlorhydrin condensiren:

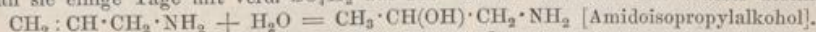


2. Amidoalkohole erhält man auch aus  $\text{NH}_3$  oder Aminen mit Aethylenoxyden:



Auch hier bilden sich durch Verbindung von 1 Mol.  $\text{NH}_3$  mit 2 oder 3 Mol. des Aethylenoxyds Körper wie Diäthoxylamin, Triäthoxylamin u. s. f.

3. Allylamin, wie ungesättigte Amine überhaupt, nehmen Wasser auf, z. B. wenn man sie einige Tage mit verd.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auf  $140^\circ$  erhitzt und dann mit Wasser destillirt:



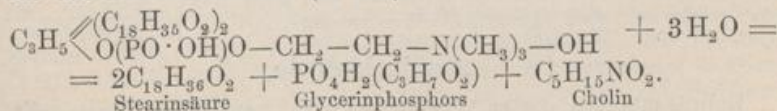
Die Amidoalkohole verbinden sich direct mit Säuren; durch Oxydation werden sie in die entsprechenden Carboxylverbindungen (Säuren) übergeführt.

Amidoäthylalkohol (Aethoxylamin),  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Nur in Form von Salzen bekannt; das hygroskopische Nitrat (flache Krystalle, Smp.  $52-55^\circ$ ) wurde aus Vinylamin erhalten (B. 21, 2661).

Imidoäthylalkohol (Diäthoxylamin),  $\text{NH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2$ , unzersetzt destillirbar; gibt mit Salzsäure im Einschmelzrohr ein Chlorhydrin  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ , welches beim Kochen mit Alkali  $\text{ClH}$  abspaltet unter Bildung eines ringförmigen Anhydrids („Morpholin“)  $\text{NH} \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{matrix} > \text{O}$  (s. d.).

Triäthoxylamin,  $\text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3$ . Dickfl. in Wasser leicht löslicher Syrup.

**Cholin** (Bileneurin oder Trimethyloxäthylammoniumoxydhydrat),  $(\text{OH})\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ . Wurde 1862 von Strecker in der lecithinhaltigen Galle aufgefunden und hiernach benannt. Die Lecithine sind Verbindungen von Glycerin mit 2 Mol. Fettsäure (Palmitinsäure, Stearinsäure oder Oelsäure), 1 Mol. Phosphorsäure und 1 Mol. Cholin unter Austritt von 4 Wassermoleculen und von grosser Verbreitung im Thierorganismus. Sie finden sich namentlich auch in der Milch, im Gehirn, den Nerven, den Blutkörperchen; zu ihrer Isolirung benutzt man den Eidotter. Die Lecithine sind wachsartige, hygroskopische und mit Wasser schleimig quellende Substanzen; sie lösen sich in Alkohol und Aether auf, wie die ähnlich zusammengesetzten Fette (Fettsäureglycerinester), mit denen sie sich in jedem Verhältniss mischen. Durch Kochen mit Barytwasser zerfallen sie unter Wasseraufnahme in Oelsäure, Palmitinsäure (Stearinsäure), Glycerinphosphorsäure und Cholin. Man hat z. B. für das Distearinlecithin (S. 218):



Das Cholin findet sich auch im Hopfen, aus dem es ins Bier gelangt. Man hat es ferner auch aus dem Alkaloid des weissen Senfens durch Kochen mit Barytwasser erhalten. Synthese aus Aethylen-



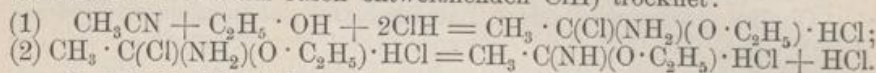
oxyd (oder Glycolchlorhydrin), Trimethylamin und Wasser s. o. (Wurtz). Das Cholin bildet einen zerfliesslichen, stark alkalisch reagirenden und nur schwer krystallisirenden Syrup, der Kohlendioxyd aus der Luft absorbiert. Das Platindoppelsalz  $(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$  bildet rothgelbe monocline Tafeln, in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich.

Durch Oxydation geht das Cholin unter Umwandlung der  $CH_2 \cdot OH$ — in eine  $CO \cdot OH$ -gruppe in Betaïn (Trimethylglycocoll, s. d.) über; ein Oxycholin,  $(OH)N(CH_3)_3 \cdot C_2H_3(OH)_2$ , ist das sehr giftige Muscarin des Fliegenschwamms, zerfliessliche Krystalle von alkalischer Reaction, die sich aus Cholin mit concentrirter Salpetersäure erhalten lassen.

**Neurin**, (Trimethylvinylammoniumoxydhydrat),  $(OH)N(CH_3)_3 \cdot CH : CH_2$ . Aethylenbromid und Trimethylamin vereinigen sich zu einem Bromid  $BrN(CH_3)_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$ , ein entsprechendes Jodid erhält man aus Cholin mit 2JH; diese Substanzen liefern mit wässrigem Silberoxyd die in Wasser sehr leicht lösliche und giftige Ammoniumbase. Bei der Zersetzung des Lecithins mit Barytwasser entsteht wie es scheint zunächst diese Vinylbase, um dann beim Kochen mit Barytwasser unter Wasseraufnahme in die Oxäthylbase (Cholin) überzugehen. Die Bezeichnung „Neurin“ wird in Folge dieser nahen, aber nicht sehr sicheren Beziehungen häufig auch für das Cholin benutzt.

### Imidoäther.

Die Chlorhydrate der Imidoäther (Aether von Imidoalkoholen die nicht in freiem Zustande bekannt sind) erhält man, indem man Chlorwasserstoff in die Lösung eines Nitrils (1 Mol.) in einem Alkohol (1 Mol.) einleitet und die zunächst gebildeten unbeständigen Chlorhydrate von Chloramidoäthern über Aetzkalk oder Kalihydrat (zur Absorption des besonders im Vacuum rasch entweichenden ClH) trocknet:



Formimidoäthyläther, salzsaurer,  $H \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$ . Aus CNH u. Alkohol. Prismen. Acetimidoäthyläther, salzsaurer,  $CH_3 \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$ . Glänzende Krystalle, aus denen durch Natronlauge der freie Aether als eine bei 97° siedende Flüssigkeit isolirt wird. Propionimidoäthyläther, salzsaurer,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$ . Prismen; zersetzen sich bei 92°. — Vgl. B. 28, 473.

Imidoäther erhält man auch aus Dicyaniden (1 Mol.) und (2 Mol.) Alkohol:

Oxalimidoäthyläther, salzsaurer,  $C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$ , durch Einleiten von Cyangas in mit Salzsäure nicht völlig gesättigten absoluten Alkohol unter Abkühlung. Der freie Aether bildet grosse Krystalle. Smp. 25°; Sdp. ca. 170°.

Succinimidoäthyläther,  $C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NH)(O \cdot C_2H_5) \cdot HCl$ . Das Chlorhydrat bildet seidenglänzende Nadeln, in Alkohol und Aether kaum löslich, mit Wasser in Bernsteinsäureäthylester übergehend.

Die Imidoäther (Pinner) sind von Interesse für die Amidine (S. 312).

### Amidoaldehyde.

Repräsentanten dieser Gruppe wurden neuerdings dargestellt.

Amidoacetaldehyd,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot COH$ . Aus Amidoacetal,  $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ , durch Kochen mit verd. Schwefelsäure. Das Chloroplatinat krystallisirt gut (B. 26, 93.).

Amidoacetaldehyd geht durch Destillation mit Sublimatlösung in Pyrazin über. Ueber Hydrazidoacetaldehyd s. B. 27, 178.

$\delta$ -Amidovaleraldehyd,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ . Durch Vermischen von Piperidin mit einer äquivalenten Menge Wasserstoff-superoxyd. Sehr leicht flüchtige weisse Blättchen, Smp.  $39^\circ$ . Reducirt Edelmetalle und Kupferlösung. Verbindet sich mit Phenylhydrazin. Das Chlorhydrat krystallisirt monoclin. Bromhydrat Smp.  $130^\circ$ . (B. 25, 2780.)

$\gamma$ -Methyl- $\delta$ -Amidovaleraldehyd,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ , durch Spaltung von  $\beta$ -Pipicolin mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Sdp. ca.  $81^\circ$  unter 10 mm. Chlorhydrat Smp.  $139^\circ$ . B. 28, 1466.

$\delta$ -Methyl- $\delta$ -Amidovaleraldehyd  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ , aus  $\alpha$ -Pipicolin mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (B. 26, 2993.).

$\delta$ -Propyl- $\delta$ -Amidovaleraldehyd,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ , aus Coniin mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Aminartig riechendes, in der Kälte erstarrendes Oel vom Sdp.  $103^\circ$  unter 10 mm.

$\delta$ -Methyl- $\alpha$ -Aethyl- $\delta$ -Amidovaleraldehyd,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COH}$ , aus Copellidin mit  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Sdp.  $111^\circ$  unter 10 mm. B. 28, 2273.

#### Amidoketone.

Amidoaceton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . Das zerfliessliche salzsaure Salz erhält man bei der Spaltung von Acetylphthalimid  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} : \text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4$  mit Salzsäure, oder durch Reduction von Isonitrosoaceton. Auf Zusatz von Alkalien scheidet sich ein dickflüssiges Oel ab. Amidoaceton besitzt stark reducirende Eigenschaften; vorsichtige Oxydation verwandelt es in Dimethylpyrazin. (B. 26, 2198; 28, 2220; 29, 866.)

Diamidoaceton,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . Das leicht durch Reduction von Diisonitrosoaceton erhaltliche Chlorhydrat  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \cdot 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ , bildet grosse Prismen. Derivate s. B. 28, 1519. Amidoäthylmethylketonchlorhydrat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)(\text{NH}_2) \cdot \text{HCl}$ , zerfliessliche feine Nadeln, Smp.  $111^\circ$ , und Homologe s. B. 27, 1037; 28, 2036.

Acetonbasen entstehen auch durch Condensation von 2 oder 3 Mol. Aceton mit  $\text{NH}_3$ ; das Ammoniak wirkt indessen auf die Ketone minder leicht ein, als auf die Aldehyde. Ein  $\beta$ -Amidoketon ist das

Diacetonamin,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO} = (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Leichte, alkalisch riechende und stark alkalisch reagirende, in Wasser (besonders in der Wärme) wenig lösliche Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur in Mesityloxyd und  $\text{NH}_3$  zerfällt, die sich indessen umgekehrt leicht zu Diacetonamin vereinigen. Gibt mit 1 Aequivalent Säure Salze, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ , aus Alkohol rhombische Prismen.  $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ , monocline Krystalle, leicht in Wasser und Alkohol löslich. Die freie Base wird aus ihren Salzen (dem Dioxalat) durch Zusatz von Natronlauge und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Das Chlorhydrat liefert mit Kaliumnitrit Diacetonalkohol,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Bei der Oxydation mit Chrommischung gibt Diacetonamin  $\alpha$ -Amidoisobuttersäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  und  $\beta$ -Amidoisovaleriansäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Triacetonamin,  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO} (+ \text{H}_2\text{O}) = \text{NH} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CO}$ .

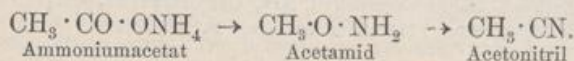
Aus Diacetonamin und Aceton bei anhaltendem Kochen. Wird dargestellt, indem man  $\text{NH}_3$  durch siedendes Aceton leitet und durch das oxalsäure Salz hindurch reinigt. Schmilzt wasserhaltig bei  $58^\circ$ , wasserfrei bei  $39.5^\circ$ . Einsäurige Base von schwach alkalischer Reaction.  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ , in Alkohol leicht lösliche Prismen. Das Nitrosamin,  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}(\text{NO})$ , schmilzt bei  $73^\circ$  und zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Phoron,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Natriumamalgam reducirt das Triacetonamin zu Triacetonalkamin  $\text{NH} : \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array} : \text{CH}(\text{OH})$ , Schmp.  $128^\circ$ , und dem isomeren bei  $180^\circ$  schmelzenden Pseudotriacetonalkamin. Das erstere Alkamin geht unter Wasseraustritt in das piperidin-ähnliche bei  $147^\circ$  siedende Triacetonin  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$  über.

**Amidverbindungen ein- und mehrwerthiger Säuren.**  
**Säureamide  $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot NH_2$ .**

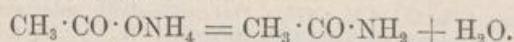
In ähnlicher Weise wie die Amine lassen sich die Säureamide auffassen als Ammoniak, dessen Wasserstoffatome durch Säureradiale ersetzt sind, wie z. B. das Acetamid,  $NH_2(CO \cdot CH_3)$ . Man kann aber auch eben so gut die Amide, z. B. diejenigen  $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot NH_2$  betrachten als Carbonsäuren  $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot OH$ , deren Hydroxylgruppe durch eine Amidogruppe ersetzt ist. Neben den primären Amiden, mit einem Säureradical, kennt man noch secundäre und tertiäre Amide mit zwei, resp. drei Säureradicalen.

Darstellungsmethoden der primären Amide  $NH_2(CO \cdot C_{H_{2n+1}})$ .

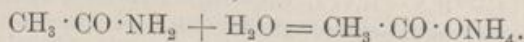
1. In ihrer Zusammensetzung nehmen die Amide die Mitte zwischen Ammoniaksalzen und Nitrilen ein:



Aus Ammoniaksalzen erhält man dem entsprechend Amide nach ca. 6stündigem Erhitzen auf  $230^\circ$ :



Umgekehrt gehen die Amide beim Erhitzen mit Wasser unter Druck wieder in Ammoniaksalze über (weit leichter noch durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Alkalien):

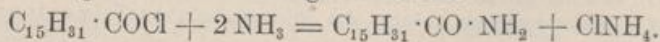


Zwischen diesen beiden sich entgegenstehenden Umsetzungen tritt ein Gleichgewichtszustand ein, sobald man ein Ammoniaksalz im geschlossenen Gefäß erhitzt; dann verwandelt sich z. B. das Ammoniumacetat bei  $150^\circ$  nur zur Hälfte unter Wasserabspaltung in Acetamid; bei  $215^\circ$  ist ein Grenzzustand erreicht, indem sich 83 Proc. des Salzes in Amid umgesetzt haben.

Die Amidbildung erfolgt am raschesten bei den normalen Fettsäuren, langsamer bei den secundären, wie z. B. Isobuttersäure  $(CH_3)_2CH \cdot COOH$ , und am wenigsten rasch bei den tertiären Säuren.

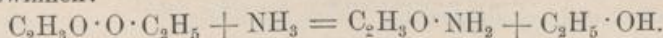
Durch weiteren Wasserentzug gehen die Amide in Nitrile über (S. 297). Umgekehrt lassen sich Amide aus Nitrilen durch Addition von 1  $H_2O$  erhalten; am besten bewirkt man diese durch kalte concentrirte Salzsäure oder Mischen mit Eisessig oder Schwefelsäure.

2. Amide entstehen leicht durch Einwirkung von trockenem Ammoniumcarbonat oder von Ammoniaklösung auf Säurechloride, besonders auf die der höheren Fettsäuren. Hier lässt man das nach der Gleichung  $C_nH_{2n+1} \cdot CO \cdot OH + PCl_5 = C_nH_{2n+1} \cdot COCl + POCl_3 + ClH$  entstandene Gemisch direct unter guter Kühlung und Umrühren in concentrirte wässrige Ammoniaklösung einfließen:



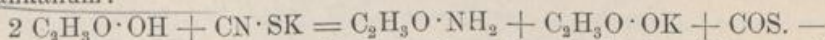
Das Phosphoroxychlorid löst sich zu Ammoniumphosphat, während sich das Amid ausscheidet. — Amide bilden sich neben Ammoniumsalzen auch aus Ammoniak und Säureanhydriden.

3. Aus Säureestern lassen sich Amide durch alkohol. Ammoniak leicht gewinnen:

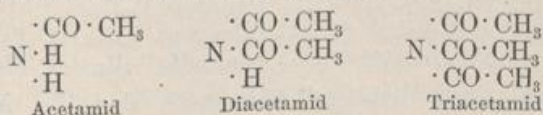


Ersetzt man  $NH_3$  durch Amine, z. B. durch  $CH_3 \cdot NH_2$ , so erhält man alkylirte Säureamide, wie Methylacetamid,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH(CH_3)$ .

4. Durch Destillation oder beim Erhitzen von Fettsäuren mit Rhodankalium:

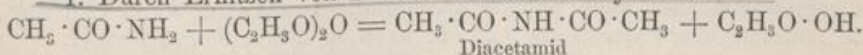


An die primären Amide (mit einem Säureradical) schliessen sich die secundären und tertiären Amide an:

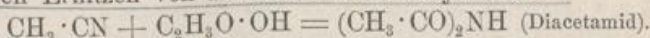


Secundäre Amide lassen sich gleichfalls nach mehreren Methoden darstellen:

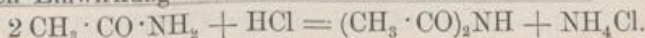
1. Durch Erhitzen von Amidn mit Säureanhydriden:



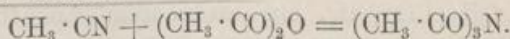
Durch Erhitzen von Nitrilen mit Säurehydraten:



Durch Einwirkung von HCl auf Säureamide:



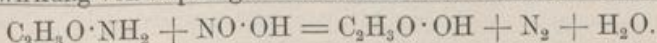
Tertiäre Amide gewinnt man durch Vereinigung von Säureanhydriden mit Nitrilen:



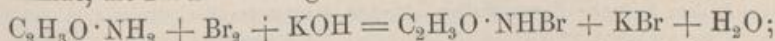
Verhalten und Eigenschaften. Von den Aminen unterscheiden sich die Amide durch ihre oben erwähnte leichte Verseifbarkeit.

— Durch den Eintritt eines negativen Radicals ins Ammoniak büsst dieses seinen basischen Charakter fast ganz ein: zwar wird eine salzartige Verbindung, das Acetamidchlorhydrat,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2 \cdot HCl$  beim Einleiten von HCl in die ätherische Lösung von Acetamid ausgefällt, dieselbe zersetzt sich indessen schon mit Wasser. — In der  $CO \cdot NH_2$ -gruppe lässt sich der Wasserstoff sogar, ähnlich wie in der  $CO \cdot OH$ -gruppe, durch verschiedene Metalle unter Bildung salzähnlicher Substanzen wie Silberacetamid,  $C_2H_5O \cdot NHAg$ ; Quecksilberacetamid,  $(C_2H_5O \cdot NH)_2Hg$ . u. s. f. ersetzen.

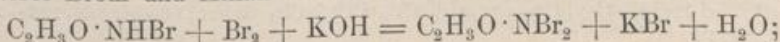
Einwirkung von salpetriger Säure verwandelt Amide in Carbonsäuren:



Moleculare Gemische von Amid und Brom geben mit Alkali Monobromamide, die zur Darstellung substituierter Harnstoffe und Amine dienen:



weiteres Brom und Alkali verwandelt Monobromamid in Dibromamid:



Die secundären Amide besitzen gar keine basischen Eigenschaften mehr und sind unter dem Einfluss der Wärme und anderer Agentien mit grosser Leichtigkeit spaltbar.

Uebersicht über einige Fettsäureamide  $C_n H_{2n+1} \cdot CO \cdot NH_2$ .

Formamid, $H \cdot CO \cdot NH_2$ ; fl.; Sdp. ca. 200° (zers.).	Oenanthamid, $C_6 H_{13} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Smp. 95°.
Acetamid, $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ ; Smp. 82°; Spd. 222°.	Caprylamid, $C_7 H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Smp. 106°.
Propionamid, $C_2 H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ ; Sm. 79°; Sd. 213°.	Pelargonamid, $C_8 H_{17} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Smp. 99°.
Butyramid, $C_3 H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ ; Sm. 115°; Sd. 216°.	Caprinamid, $C_9 H_{19} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Smp. 98°.
Isobutyramid, $i-C_3 H_7 \cdot CO \cdot NH_2$ ; Sm. 129°; Sd. 216°.	Lauramid, $C_{11} H_{23} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Smp. 102°.
Valeramid, $C_4 H_9 \cdot CO \cdot NH_2$ ; Smp. 114—116°.	Myristamid, $C_{13} H_{27} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Smp. 104,5°.
Isovaleramid, $i-C_4 H_9 \cdot CO \cdot NH_2$ ; Sm. 128°; Sd. 232°.	Palmitamid, $C_{15} H_{31} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Smp. 107°.
Capronamid, $C_5 H_{11} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Sm. 100°; Sd. 255°.	Stearamid, $C_{17} H_{35} \cdot CO \cdot NH_2$ ; Smp. 109°.

Mit Ausnahme des flüssigen Formamids sind die Amide feste, krystallinische Substanzen, und wenigstens im luftverdünnten Raume bis zu den höheren Homologen aufwärts unzersetzt, aber beträchtlich schwerer als die zugehörigen Fettsäuren flüchtig; sie sind farblos und in reinem Zustande auch nahezu geruchlos. In Wasser lösen sich nur die Anfangsglieder der Reihe; die höheren in Alkohol und Aether.

**Formamid**,  $H \cdot CO \cdot NH_2$ , wird durch Erhitzen von Ameisensäurem Ammoniak mit Harnstoff auf 140° oder von Ameisensäureester mit alkoholischem Ammoniak auf 100° dargestellt und unter Minderdruck rectificirt. Rasches Erhitzen spaltet in CO und  $NH_3$ , HCl in der Wärme in CO und  $NH_4Cl$ . — Aethylformamid,  $H \cdot CO \cdot NH(C_2 H_5)$ , aus Ameisensäurem Aethylamin; Sdp. 199°. — Diäthylformamid,  $H \cdot CO \cdot N(C_2 H_5)_2$ , aus Ameisensäurem Diäthylamin; Sdp. 178°.

**Acetamid**,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH_2$ , aus essigsäurem Ammoniak beim Erhitzen oder Destilliren in einem Ammoniakstrom; Smp. 82°; Sdp. 222°. Eigenartig riechende, an der Luft zerfliessende Substanz, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Fällt aus der Lösung in absolutem Aether beim Einleiten von Chlorwasserstoff als Acetamidchlorhydrat,  $C_2 H_5 O \cdot NH_2 \cdot HCl$ , in feinen Nadeln aus. Von einer wässrigen Acetamidlösung wird gelbes HgO unter Bildung von Quecksilberacetamid,  $(C_2 H_5 O \cdot NH)_2 Hg$ , aufgenommen; farblose Krystalle; Smp. 195°. — Gechlorte Essigsäureester geben mit Ammoniaklösung gechlorte Acetamide. — Aethylacetamid,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH(C_2 H_5)$ ; Sdp. 205°. — Diäthylacetamid,  $CH_3 \cdot CO \cdot N(C_2 H_5)_2$ ; Sdp. 185°.

Die Eigenschaften der homologen Amide s. in der Tabelle.

**Diacetamid**,  $(CH_3 \cdot CO)_2 NH$ . Luftbeständige, neutral reagirende lockere Krystallmasse, die zum Unterschied von Acetamid aus ihrer ätherischen Lösung durch Chlorwasserstoff nicht ausgefällt wird; Smp. 78°; Sdp. 223° (760 mm); 108° (10 mm). Durch die Wärme wird das Diacetamid bei genügend hoher Temperatur sofort in Acetonitril,  $CH_3 \cdot CN$ , und Essigsäure,  $CH_3 \cdot CO_2 H$ , gespalten; Wasser zerlegt in der Kälte langsam, rascher in der Wärme in Acetamid und Essigsäure; ebenso sehr rasch Kalilauge. Das Diacetamid, dem basische Eigenschaften abgehen, besitzt im Verhältniss zum Acetamid gesteigerte saure Eigenschaften und liefert daher, in ätherischer Lösung anhaltend mit Natrium digerirt, das leicht zerfliessliche Natriumdiacetamid,  $(CH_3 \cdot CO)_2 NNa$ , das mit Jodmethyl bei 120° Methyl diacetamid,  $(CH_3 \cdot CO)_2 NCH_3$ , liefert; flüssig; Sdp. 192—193° (B. 23, 2394).

**Triacetamid**,  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_3\text{N}$ , scheint aus Natriumdiacetamid und Acetylchlorid zu entstehen.

**Säureamide  $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .**

Von den zweiwerthigen und einbasischen Säuren, der Glycolsäure, Milchsäure und ihren Homologen leiten sich Amide in gleicher Weise ab wie von den Fettsäuren und sind auch nach ganz entsprechenden Methoden darstellbar. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen dieselben leicht wieder in Oxysäuren und Ammoniak.

**Glycolsäureamid**,  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Durch Erhitzen von tartronsaurem Ammoniak auf  $150^\circ$ , oder durch directe Vereinigung von Glycolid mit  $\text{NH}_3$  unter Erwärmen. In Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln; Smp.  $120^\circ$ . Das gegen  $100^\circ$  schmelzende Aethylglycolsäureamid,  $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , destillirt bei  $225^\circ$ .

Amide leiten sich auch von der Diglycolsäure  $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$  ab: aus deren Ester entsteht mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte das Diglycolsäureamid,  $\text{O}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ , rhomb. Prismen; in Alkohol schwer, in heissem Wasser leicht löslich, und mit letzterem bei  $100^\circ$  unter  $\text{NH}_3$ -austritt Diglycolaminsäure,  $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , bildend, Smp.  $135^\circ$ . Ein ringförmig geschlossenes Molecül,  $\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$ , besitzt das Diglycolsäureimid, Smp.  $142^\circ$ , durch Erhitzen des sauren Diglycolsäureamids.

**Milchsäureamid**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Lactid, oder Milchsäureanhydrid, oder Milchsäureäthylester und Ammoniakgas. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystallmasse; Smp.  $74^\circ$ .

**Säureamide  $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ .**

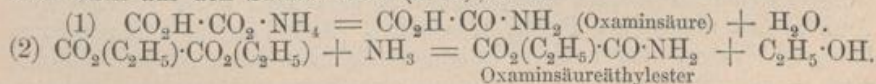
Man erhält die Amide der Brenztraubensäure und anderer Ketonsäuren durch Zusammenbringen ihrer Nitrile (Cyanide von Säureradicalen) mit starker Salzsäure. Brenztraubensäureamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Acetylcyanid, Prismen oder Tafeln. Smp.  $125^\circ$ . Propionylcarbonsäureamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Propionylcyanid. Krystalle. Smp.  $117^\circ$ . Laevulinsäureamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Laevulinsäureäthylester und alkohol.  $\text{NH}_3$ . Smp.  $107-108^\circ$  (zers.).

Amide ungesättigter Oxysäuren sind das Ricinoleinamid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , aus Ricinusöl mit alkoholischem Ammoniak, warzenförmige Krystalle, Smp.  $66^\circ$ ; ferner das isomere Ricinelaidinamid,  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , aus Ricinelaidin, Smp. ca.  $93^\circ$ .

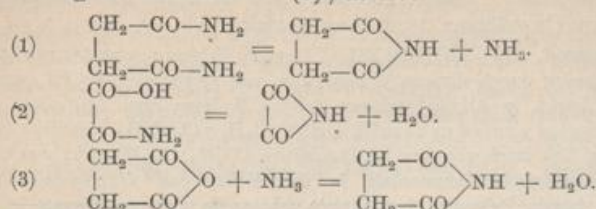
**Säureamide  $(\text{CO} \cdot \text{OH})\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)$  und  $(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)$ .**

Die Amide  $(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)$  der zweibasischen Säuren einschliesslich der Oxalsäure werden nach Methoden dargestellt, welche denjenigen zur Gewinnung der Monamide  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$  vollkommen entsprechen; diese Amide besitzen ganz die Eigenschaften der Amide einbasischer Säuren (S. 319).

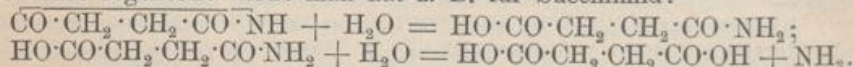
Daneben kennt man Aminsäuren  $(\text{CO} \cdot \text{OH})\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)$ , in denen nur eine Carboxylgruppe der Dicarbonsäure verändert wurde, während die andere Carboxylgruppe mit ihren salzbildenden Eigenschaften noch vorhanden ist. Man erhält die Aminsäuren durch Erhitzen der sauren Ammoniaksalze der Dicarbonsäuren (1), oder ihre Ester durch Einwirkung einer nur geringen Ammoniakmenge auf die Säureester (2); oder auch aus den Säureimiden (s. u.); z. B.:



Die Säureamide  $C_nH_{2n}(CO \cdot NH_2)_2$  lassen sich zum Theil durch vorsichtiges Erhitzen unter Ammoniakaustritt in Säureimide überführen (1), Substanzen, in denen man ringförmig geschlossene Verkettung der Atome anzunehmen hat; diese Imide entstehen auch aus den Aminosäuren  $(CO \cdot OH)C_nH_{2n}(CO \cdot NH_2)$  bei Wasseraustritt unter Ringschließung (2); endlich erhält man die Imide auch aus Säureanhydriden bei der Behandlung mit Ammoniak (3); z. B.:



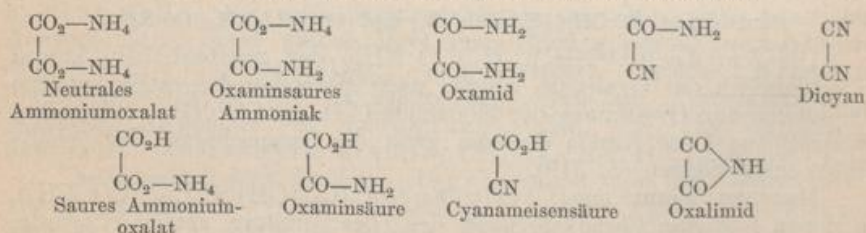
Bei gemässigter Einwirkung einer äquivalenten Basenmenge (Baryt oder Kalk) gehen die Imide unter Aufnahme von  $H_2O$  wieder in Aminosäuren über, aus denen bei weiterem  $H_2O$ -Zutritt schliesslich die Dicarbonsäure regenerirt wird: man hat z. B. für Succinimid:



In den Imiden ist das Wasserstoffatom der  $NH$ -gruppen bedeutend leichter wie bei den Amidn durch Metallatome, unter Bildung salzartiger Substanzen, vertretbar.

Weitere Verbindungen entstehen aus den vorgenannten durch Alkylierung der  $NH_2$ - oder  $NH$ -gruppen. — Endlich lässt sich in jedem einzelnen Falle die  $CO \cdot NH_2$ -gruppe durch Wasserentziehung in die Cyangruppe umwandeln, sodass man zu Dicyaniden oder Cyanfettsäuren gelangt, welche demnach als Nitrile der zweibasischen Säuren aufzufassen sind (vgl. S. 300).

#### Amidartige Verbindungen der Oxalsäure.



**Oxamid**,  $NH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . Beim Erhitzen von Ammoniumoxalat oder durch Wasseraufnahme aus Dicyan, z. B. indem man dasselbe in concentrirte Salzsäure einleitet. Am bequemsten wird es durch Schütteln von rohem Oxalsäureäthylester mit wässrigem Ammoniak dargestellt, wobei es sich als weisses krystallinisches, in Wasser (oder Alkohol und Aether) fast unlösliches Pulver abscheidet. Aus heissem chlorcalciumhaltigen Wasser, oder nach mehrtägigem Erhitzen mit absolutem Alkohol setzt es sich in monoclinen Krystallen ab. Beim Erhitzen sublimirt es

und zerfällt zugleich theilweise in Wasser und Dicyan. Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien spaltet in Oxalsäure und Ammoniak; Kochen mit wässrigem Ammoniak gibt oxaminsaures Salz.

Alkylirte Oxamide entstehen u. a. bei Einwirkung von Aminen auf Oxalsäureester; dieselben lösen sich in Wasser und Alkohol leichter wie Oxamid, sind schmelzbar und destilliren unzersetzt. Methyloxamid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , mikroskopische Nadeln, Smp. 229°. Dimethyloxamid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , Nadeln (aus heissem Wasser), Smp. 217°. Aethyloxamid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , biegsame Nadeln, in heissem Wasser oder Alkohol leicht löslich, Smp. 202—203°. Diäthyl-oxamid (symm.)  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , gut krystallisirende Prismen, Smp. 179°. Diäthyl-oxamid (unsymm.),  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , grosse Prismen, Smp. 127°, Sdp. 266—268° (unter theilw. Zersetzung). Triäthyl-oxamid,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , flüssig, Sdp. 257°.

**Oxaminsäure**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , wird am bequemsten dargestellt, indem man eine siedende wässrige Lösung von Oxamaethan (= Oxaminsäureaethylester s. u.) durch fortgesetzten Zusatz von Ammoniak schwach alkalisch erhält, bis diese Reaction beim Kochen bestehen bleibt; die vom nebenher entstandenen Oxamid abfiltrirte Lösung wird bis zur beginnenden Krystallisation des oxaminsauren Ammoniaks eingedampft und noch heiss mit Salzsäure versetzt; beim Erkalten krystallisirt reine Oxaminsäure aus. Dieselbe bildet ein Krystallpulver, Smp. 210° (unter Zersetzung); sie löst sich bei 17° in 60 Thl. Wasser, kaum in Alkohol.

Als einbasische Säure bildet die Oxaminsäure meist schwerlösliche Salze. Oxaminsaures Ammoniak,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 \cdot \text{NH}_4$ , monocline Krystalle. Silbersalz,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 \cdot \text{Ag}$ , weisse, seidenglänzende Nadeln. Oxaminsäureaethylester (Oxamaethan),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ; zu der Lösung von Oxalsäureaethylester in 2 Vol. Alkohol setzt man 1 Mol. alkoholisches Ammoniak langsam zu und krystallisirt das Ausgeschiedene aus Alkohol um; grosse rhombische Prismen, Smp. 115°. — Methyloxaminsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , durch Erhitzen von saurem oxalsauerm Methylamin, in Wasser leicht lösliche Krystalle, Smp. 146°; leicht sublimirend und auch mit Wasserdampf flüchtig; sie bildet sich auch bei der Oxydation von Caffeïn, Theobromin u. s. w. Aethyl-oxaminsäure,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , aus Wasser sechseckige Tafeln, Smp. 120°; sublimirt sehr leicht; gibt mit concentrirter Kalilauge schon in der Kälte Aethylamin. Diaethyl-oxaminsäure,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , schiefe rhombische Säulen, in Wasser und Alkohol leicht löslich, Smp. 99—101°. Ihr Aethylester, Diaethyl-oxamaethan, flüssig, Sdp. 254°, findet Verwendung für Trennung der Aminbasen. (S. 306).

**Oxalimid**,  $\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$ . Aus Oxaminsäure durch Wasserentziehung mit  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{PCl}_3\text{O}$ . Stark glänzende Prismen, ziemlich löslich in warmem Wasser, neutral reagirend; durch kochendes Wasser tritt rasche Zersetzung in Oxalsäure und Oxamid ein.

**Malonsäureamid**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , entsteht bei der Digestion von Malonsäureester mit Ammoniak; bei 170° schmelzende Krystalle.

#### Amidartige Verbindungen der Bernsteinsäure.

$\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$
$\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$
Neutrales bernsteinsäures Salz	Succinaminsaures Ammoniak	Succinamid	Cyanpropion-säureamid	Aethylen-dicyanid.
$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CO}$	
$\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{NH}_4$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	$\text{CH}_2 \cdot \text{CO}^{\text{NH}}$	
Saures bernsteinsäures Ammoniak	Succinaminsäure	Cyanpropion-säure	Succinimid	



**Succinamid**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Entsteht beim Schütteln von Bernsteinsäureester mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak als weisses Krystallpulver, das sich in 9 Thl. siedenden, in 200 Thl. kalten Wassers löst. Bei  $200^\circ$  gibt es Succinimid und  $\text{NH}_3$ .

**Succinaminsäure**,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ . Salze dieser einbasischen Säure erhält man beim Erwärmen von Succinimid mit 1 Aequivalent einer Base (Baryhydrat, Kalkhydrat etc.) Die freie Succinaminsäure bildet grosse, in Wasser leicht, in Alkohol nicht lösliche Krystalle, die bei  $300^\circ$  in Succinimid und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfallen. Succinaminsaures Baryum,  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ , in Wasser lösliche Nadeln.

**Succinimid**,  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$ , aus den beiden vorigen, oder bei der Destillation von bernsteinsaurem Ammoniak, oder beim Erwärmen von Bernsteinsäureanhydrid in Ammoniakgas. Aus Wasser rhombische Krystalle mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ , die an der Luft verwittern. Aus Aceton krystallisiert es wasserfrei in Rhombenocaedern, Smp.  $126^\circ$ , Sdp.  $288^\circ$ . Succinimidsilber,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{NAg}$ , aus einer alkoholischen, ammoniakalischen Lösung von Succinimid mit  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , verfilzte Nadeln, verpufft. Methylsuccinimid,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{NCH}_3$ , durch Destillation von bernsteinsaurem Methylamin; Smp.  $66.5^\circ$ ; Sdp.  $234^\circ$ . Aethylsuccinimid,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{NC}_2\text{H}_5$ ; aus Succinimidkalium und Jodäthyl; Smp.  $26^\circ$ ; Sdp.  $234^\circ$ .

Normalbrenzweinsäureimid (Glutarsäureimid),  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$ , bildet glänzende, sublimirbare Schuppen. Smp.  $152^\circ$ . — Brenzweinsäureimid  $\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$ , sechsseitige Tafeln, Smp.  $66^\circ$ ; nur im luftverdünnten Raume unzersetzt flüchtig. — Die amidirten Abkömmlinge der Homologen der Bernsteinsäure sind nur sehr unvollständig bekannt.

**Amide ungesättigter Dicarbonsäuren.** Fumaramid,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$ , aus Fumarsäureester; kaum lösliche Schuppen, Smp.  $266^\circ$ . Citraconamid  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$ , glasglänzende, langsam matt werdende Tafeln; gibt bei ca.  $185^\circ$  Citraconimid,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 \cdot \text{NH}$ , Nadeln, sublimirbar, Smp.  $110^\circ$ . Itaconamid,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$ , durchscheinende Krystalle, Smp.  $192^\circ$ . Mesaconamid,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2(\text{NH}_2)_2$ , durchsichtige Krystalle, Smp.  $176.5^\circ$ . Fumarimid s. S. 222.

**Amide dreiatomiger, zweibasischer Säuren.** Tartronamid,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , Blättchen; Smp. ca.  $198^\circ$ . Tartronaminsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , durch Kochen einer verdünnten Lösung von dialursäurem Natron; aus Wasser in Prismen, Smp.  $160^\circ$ . Malamid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , beim mehrtägigen Stehen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von Aepfelsäureäthylester; krystallisiert beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum-essiccator in rechteckigen Prismen. Malaminsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , Prismen, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; Smp.  $146^\circ$ .

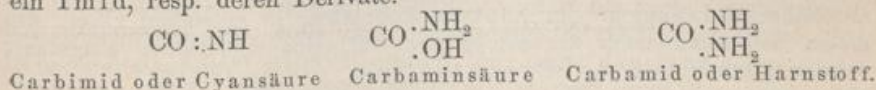
**Amide der Weinsäure.** Tartramid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , durch Sättigung einer alkoholischen Lösung von Weinsäureäthylester mit Ammoniak aus ammoniakhaltigem Wasser schießt es in rhombischen Krystallen mit hemiedrischen Flächen an. Tartraminsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ . Das Ammoniak-salz entsteht in harten Krusten (neben efflorescirendem weinsauren Ammoniak) beim Verdunsten einer Mischung von Weinsäureäthylester mit wässrigem Ammoniak; die freie Säure wurde als Syrup erhalten.

**Amide der Citronensäure.** Citramid,  $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})(\text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$ , durch Ueber-giessen von Citronensäuretrimethylester (1 Thl.) mit starkem wässrigem Ammoniak, spec. Gew. 0,88 (5 Thl.) bei gew. Temperatur; Krystalle, in kaltem Wasser schwer, in heissem

leicht löslich; in Alkohol und Aether nicht löslich. Schmilzt gegen  $210^{\circ}$  unter Schwärzung. Citrodiaminsäure,  $C_3H_4(OH)(CO \cdot NH_2)_2(CO \cdot OH)$ , aus der eingedampften Mutterlauge von der Bereitung des vorigen; weisse luftbeständige Blättchen, Smp.  $158^{\circ}$ . Citromonaminsäure,  $C_3H_4(OH)(CO \cdot NH_2)(CO \cdot OH)_2$ , in Wasser äusserst lösliche, hygroskopische Krystalle; Smp.  $138^{\circ}$ . — Beim Uebergiessen des einen oder anderen dieser Amide mit ca. 5 Thl. 75-procentiger Schwefelsäure und Eintragen der Mischung in 3 Vol. Wasser erhält man Citrazinsäure,  $C_6H_2(OH)_2N \cdot CO_2H$ , eine Dioxypyridin-carbonsäure, in Wasser kaum löslich und oberhalb  $300^{\circ}$  verkohlend.

#### Amidartige Verbindungen der Kohlensäure.

Obwohl man die Kohlensäure,  $CO(OH)_2$ , als niederes Homologon der Glycolsäure  $CH_2(OH) \cdot CO(OH)$  und Milchsäure,  $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO(OH)$ , betrachtet kann, unterscheidet sie sich von diesen Säuren doch wesentlich durch ihren zweibasischen Charakter. Deshalb entspricht auch das Verhalten ihrer amidartigen Abkömmlinge ganz demjenigen der Amide der Dicarbonsäuren. Man kennt ein Amid, eine Aminsäure und ein Imid, resp. deren Derivate.



#### Cyansäure, Cyanate und Isocyanate.

Das Oxydationsproduct des Cyankaliums beim Schmelzen an der Luft oder besser noch in Gegenwart von leicht reducibaren Oxyden, wie Braunstein oder Mennige, ist cyansaures Kalium,  $CONK$ . Dasselbe bildet sich auch beim Einleiten von Chlorcyan oder Cyangas in Kalilauge. Die entsprechende Säure bezeichnet man als

**Cyansäure** oder **Isocyansäure** (Carbimid),  $CONH = CO : NH$  (oder  $CN \cdot OH$ ). Ist nur in einer Form bekannt, für die beide Formeln vorgeschlagen sind. Zur Darstellung wird die polymere Cyanursäure  $C_3N_3O_3H_3$  in einer Kohlendioxydatmosphäre erhitzt und die entweichende Flüssigkeit in einer Kältemischung condensirt. Hier sammelt sich ein stechend riechendes, flüchtiges Liquidum an, dass zu Thränen reizt und auf der Haut schmerzhaft Blasen zieht: die Cyansäure. Schon bei  $0^{\circ}$  wandelt dieselbe sich langsam in ein amorphes Polymeres, das Cyamelid, um; entfernt man die Kältemischung, dann erfolgt diese Umwandlung äusserst stürmisch. Beim Erhitzen gibt das Cyamelid  $(CONH)_x$  wieder Cyansäure. In Eiswasser löst die Cyansäure sich auf; beim Erwärmen zerfällt diese Lösung:  $CONH + H_2O = CO_2 + NH_3$ .

Die gewöhnlichen cyansauren Salze, welche keine Isomerieen aufweisen, scheinen Isocyanate zu sein, da z. B. das Silbersalz mit Alkyljodiden Isocyansäureester  $CO : N(C_nH_{2n+1})$  liefert, und entsprechen somit der Formel  $CO : NM$ . Sie sind für sich noch bei schwacher Rothglut beständig, zerfallen aber beim Erhitzen mit Wasser in Carbonate und  $NH_3$ .

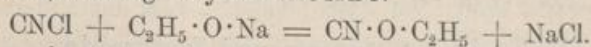
**Ammoniumisocyanat**,  $CO : N(NH_4)$ . Krystallinisches Pulver, aus Cyansäuredämpfen und Ammoniak. Auch aus  $2 CO : NK + (NH_4)_2SO_4$ . Die wässrige Lösung gibt in der Wärme rasch Harnstoff.

Kaliumisocyanat, gew. cyansaures Kali,  $\text{CO:NK}$ . Durch Schmelzen von  $\text{CNK}$  an der Luft, leichter mit Mennige. Oder man erhitzt 8 Th. scharf getrocknetes Ferrocyankalium mit 3 Th.  $\text{CO}_3\text{K}_2$  und fügt unter Umrühren 15 Th. Mennige zu. Gegen Ende wird wieder stärker erhitzt und, nachdem das Blei sich abgesetzt hat, das geschmolzene Salz abdecantirt und das cyansaure Kali mit siedendem 90-procentigem Alkohol extrahirt. Vgl. B. 26, 2442. Kaliumcyanat bildet quadratische Blättchen, die in 90-procentigem Alkohol nur mässig, in Wasser leicht löslich sind. Das Kalisalz dient als Ausgangsmaterial zur Darstellung der übrigen cyansauren Salze, von denen diejenigen der Schwermetalle in Wasser unlöslich sind. Leitet man trocknen  $\text{HCl}$  über das Kalisalz, so gibt es Carbaminsäurechlorid.

Silbercyanat,  $\text{CO:NAg}$ . Bildet einen weissen Niederschlag, der in kochendem Wasser wenig, dagegen in Ammoniak leicht löslich ist.

#### Normale Cyansäureester (Cyanätholine).

Beim Einleiten von Chlore cyan in Kalilauge bildet sich gewöhnliches oder iso-cyansaures Kali. Leitet man jedoch das Chlore cyan in alkoholische Lösungen von Natriumalkoholaten, so entstehen Ester, die ihrem Verhalten nach als solche der normalen Cyansäure aufgefasst werden können, die sog. Cyanätholine:

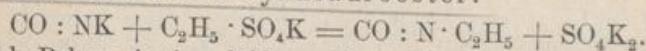


Diese wenig untersuchten Ester sind ätherisch riechende Flüssigkeiten, nicht ohne Zersetzung flüchtig.

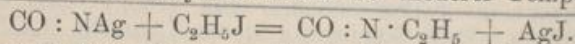
Cyansäureäthylester,  $\text{CN} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  ist ein in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel;  $D_{15} = 1.127$ . Er wird durch Kochen mit Kalilauge in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Aethylalkohol zerlegt. Polymerisirt sich zu normalem Cyanursäuretriäthylester,  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ .

#### Isocyansäureester (Alkylcarbimide).

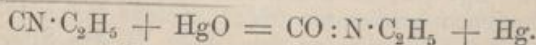
Destillirt man gewöhnliches cyansaures Kali mit ätherschwefelsaurem Kali, so erhält man die Isocyansäureester:



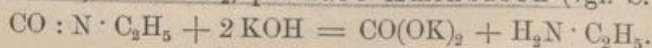
Durch Polymerisation bilden sich in diesem Falle als Nebenproducte die Isocyanursäureester. — Aus cyansaurem Silber und Alkyljodiden bilden sich Isocyansäureester bei niedriger Temperatur:



Von theoretischem Interesse ist die Oxydation der Isonitrile mit  $\text{HgO}$  zu Isocyansäureestern:



Im Gegensatz zu den Cyanätholinen bilden die Isocyansäureester penetrant und unangenehm riechende Flüssigkeiten, die leicht flüchtig sind. In Isocyanursäureester, z. B.  $\text{C}_3\text{O}_3(\text{NC}_2\text{H}_5)_3$ , gehen sie beim Aufbewahren besonders dann über, wenn sie nicht ganz rein sind. Durch Kochen mit Kalilauge werden sie nicht wie die Cyanätholine zerlegt, liefern vielmehr, neben  $\text{CO}_2$ , primäre Aminbasen (vgl. S. 304):



Isocyan säuremethylester,  $\text{CO:N}\cdot\text{CH}_3$ ; Sdp. 45°. KOH gibt Methylamin.

Isocyan säureäthylester,  $\text{CO:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ; Sdp. 60°. Gibt mit KOH Aethylamin; Essigsäure gibt acetyliertes Aethylamin  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ ; Essigsäureanhydrid spaltet;  $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{O} + \text{CO:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 = \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ , unter Bildung von tertiärem Säureamid; Natriumäthylat gibt tertiäres Amin:  $\text{CO:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{ONa} = \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{CO}_2\text{Na}_2$ . Mit  $\text{NH}_3$  und Aminen entstehen substituirte Harnstoffe, z. B.  $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{NHC}_2\text{H}_5)$ ; mit Wasser  $\text{CO}_2$  und sym. disubstituirte Harnstoffe:  $2\text{CO:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH})_2 + \text{CO}$ ; mit Alkoholen alkylirte Carbaminsäureester:  $\text{CO:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ .

Isocyan säureisopropylester,  $\text{CO:N}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ; Sdp. 67°; Isobutylester, Sdp. 110°; Isoamylester, Sdp. 135°.

Der Cyansäure ähnlich ist der auch nur in einer Modification bekannte Rhodanwasserstoff  $\text{CN}\cdot\text{SH}$  (s. d.), der gleichfalls nur eine Reihe von Salzen bildet, die Rhodanate, dagegen zwei Reihen von Estern, die Alkylrhodanide und die Senföle, welche sich zu einander ganz so verhalten, wie die Cyansäureester zu den Alkylcarbimiden.

### Carbaminsäure.

Carbaminsäure, Amidoameisensäure,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ , ist nicht in freiem Zustande bekannt, sondern nur in Form ihrer krystallinischen und destillirbaren Ester, der sogenannten Urethane (wegen ihrer Verwandtschaft mit „urea“, Harnstoff). Carbaminsaures Ammoniak,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{ONH}_4$ , zerfliessliche Blättchen, entsteht durch den Zusammentritt von 2  $\text{NH}_3$  mit  $\text{CO}_2$ , selbst bei Gegenwart von Wasser, und ist daher auch im gewöhnlichen Ammoniumcarbonat enthalten. Es zerfällt bei 60° in 2  $\text{NH}_3$  und  $\text{CO}_2$ . Durch Wasseraufnahme geht es in neutrales kohlen-saures Ammoniak über; erhitzt man es dagegen im Einschmelzrohr auf ca. 140°, dann bildet es unter Wasserabspaltung Harnstoff:  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{ONH}_4 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Carbaminsäureester oder Urethane entstehen in verschiedenartiger Weise: Aus Ammoniak und Chlorkohlensäureestern:  $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ; aus Ammoniak und Kohlensäureestern:  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ ; beim Einleiten von Cyansäure in Alkohole (neben Allophansäureestern)  $\text{CO:NH} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ ; ebenso aus Chlore cyan und Alkoholen:  $\text{CNCl} + 2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ; Harnstoff geht beim Erhitzen mit Alkoholen in Carbaminsäureester über:  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3$ . Umgekehrt erhält man aus Carbaminsäureestern durch Erhitzen mit Ammoniak Harnstoff:  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ .

Methylurethan,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OCH}_3$ . Aus Chlore cyan und Holzgeist. Tafeln; Smp. 52°; Sdp. 177°. Aethylurethan, Urethan,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ , Tafeln. Smp. ca. 50°. Sdp. 184°. Propylurethan,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_3\text{H}_7$ . Grosse Prismen. Smp. 53°. Sdp. 195°.

Zu Carbaminsäureestern, deren  $\text{NH}_2$ -gruppe alkylirt ist, gelangt man durch Einwirkung von Aminen (statt Ammoniak) auf Chlorkohlensäure- oder Kohlensäureester, sowie auch durch Erhitzen von Isocyan säureestern mit Alkoholen unter Druck auf 100°:  $\text{CO:N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} = \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$  (Aethylcarbaminsäureäthylester, flüssig; Sdp. 174–175°).

Carbaminsäurechlorid oder Harnstoffchlorid,  $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . Zur Darstellung leitet man trockenes Phosgen gas bei 400° über Salmiak, wobei das Carbaminsäurechlorid (od. Amid der Chlorkohlensäure) als stechend riechende Substanz sich in der Vorlage ansammelt, die zu langen farblosen Nadeln, Smp. 50°, erstarrt. Sdp. 61–62°, unter Dissociation in  $\text{CONH}$  und  $\text{ClH}$ . Beim Aufbewahren verwandelt es sich in Cyamelid und  $\text{ClH}$ ; Wasser spaltet sofort in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Mit Aminen reagirt es heftig unter Bildung substituirter Harnstoffe. Mit Alkoholen erhält man Allophansäureester (s. u.).

Dem Harnstoffchlorid analoge Alkylharnstoffchloride entstehen aus Phosgen und Aminchlorhydraten: Methylharnstoffchlorid,  $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ , Blättchen, Smp. ca.  $90^\circ$ , Sdp.  $93-94^\circ$  (unter Dissociation); Aethylharnstoffchlorid, Sdp.  $92^\circ$ ; u. s. f.

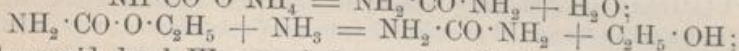
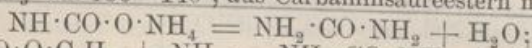
**Imidokohlensäure**,  $(\text{NH})\text{C}(\text{OH})_2$ , ist nur in Form ihrer unbeständigen und nicht destillirbaren flüssigen Ester bekannt, welche durch Reduction vermittelt arsenigsauren Kalis aus den Estern der Chlorimidokohlensäure erhalten werden. Letztere, z. B.:  $(\text{NCl})\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , entstehen aus Unterchlorigsäureestern und einer Lösung von CNK.

### Harnstoff.

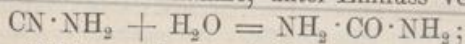
**Harnstoff, Carbamid**,  $\text{CON}_2\text{H}_4 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . Der Harnstoff wurde 1773 von Rouelle im Harn entdeckt, 1799 von Fourcroy und Vauquelin rein dargestellt und 1828 von Wöhler durch Umwandlung des isocyanösen Ammoniaks auf künstlichem Wege erhalten (vgl. S. 40). Er findet sich stets als Träger der Stickstoffabsonderung im Harn der Säugethiere, besonders dem der Fleischfresser; seine Menge hängt wesentlich von derjenigen des in der Nahrung aufgenommenen Eiweisses ab; sie beträgt beim Menschen täglich 20–30 gr und durchschnittlich 2 bis 3 Proc. vom Gewichte des ausgeschiedenen Harns. Der Harnstoff findet sich auch im Blute, Schweiße, Speichel; ferner in zahlreichen anderen thierischen Säften.

Die synthetische Bildung des Harnstoffs beim Eindampfen einer Lösung von Ammoniumisocyanat erklärt man durch intramoleculare Atomumlagerung:  $\text{CO}:\text{N}\cdot\text{NH}_4 = \text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ .

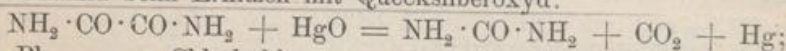
Harnstoff wird ferner künstlich erhalten durch Erhitzen von carbaminsaurem  $\text{NH}_3$  auf  $130-140^\circ$ , aus Carbaminsäureestern mit Ammoniak:



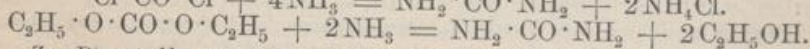
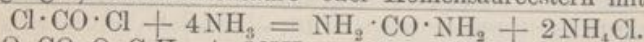
aus Cyanamid durch Wasseraufnahme, unter Einfluss verdünnter Säuren:



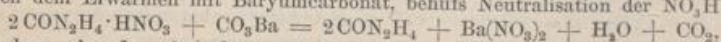
aus Oxamid beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd:



aus Phosgengas, Chlorkohlensäure- oder Kohlensäureestern mit  $\text{NH}_3$ :



Zur Darstellung aus Harn wird Harn stark eingedampft und nach dem Erkalten und der Filtration unter Kühlung mit gewöhnlicher Salpetersäure versetzt; der nach einiger Zeit vollständig abgeschiedene salpetersaure Harnstoff wird abfiltrirt, ausgepresst, wieder in Wasser gelöst, die Lösung durch Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat entfärbt und nach dem Erwärmen mit Baryumcarbonat, behufs Neutralisation der  $\text{NO}_3\text{H}$ :



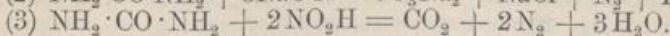
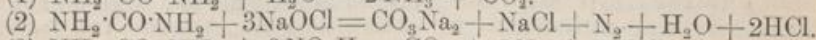
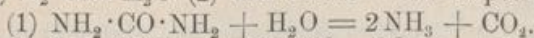
zur Trockene eingedampft (zuletzt auf dem Wasserbad). Dem zerstoßenen Trockenrückstand entzieht man den Harnstoff mittelst erwärmten starken Alkohols, woraus er nach dem Erkalten oder Einengen leicht krystallisirt.

Aus Ammoniumisocyanat. Man schmilzt 1 Th. 95procentiges, grob zerstoßenes CNK mit 4 Th. Bleioxyd in einer eisernen Schale vor den Gebläse, oder in einem hessischen Tiegel im Kohlenfeuer zusammen, fügt zu dem wässrigen Auszug der erkalteten Schmelze 1-2 Th. Ammoniumsulfat zu, erwärmt auf  $60-80^\circ$ , concentrirt hierauf bis zum Auskrystallisiren des meisten Kaliumsulfats und bringt die abdecantirte, den

Harnstoff enthaltende Mutterlauge auf dem Wasserbad zur Trockene. Dem Rückstand wird der Harnstoff mit heissem Alkohol entzogen.

Aus Diphenylcarbonat,  $\text{CO}(\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , erhält man leicht Harnstoff, indem man die auf dem Wasserbade erwärmte Substanz mit Ammoniakgas sättigt; man giesst in warmes Wasser, und trennt nach dem Erkalten die wässrige, harnstoffhaltige Lösung vom ausgeschiedenen Phenol.

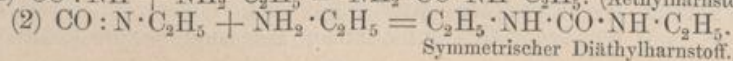
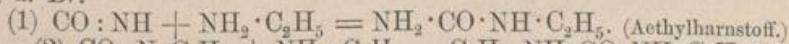
Der Harnstoff krystallisirt in langen tetragonalen Prismen oder Nadeln, die sich sehr leicht in Wasser (ca. 1 Th.), jedoch bedeutend weniger in kaltem Alkohol (ca. 5 Th.) lösen. In Aether und Chloroform ist er kaum löslich. Erhitzt schmilzt er bei  $132^\circ$  und zersetzt sich bei höherer Temperatur, indem besonders Ammoniak, Biuret und Cyanursäure entstehen. Im stark luftverdünnten Raume gelingt übrigens die Sublimation des Harnstoffs. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, sowie der Einwirkung von überhitztem Wasser erfolgt Zerlegung in  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  (1). Erhitzen mit Alkohol führt zu Carbaminsäureestern (s. o.). Natriumhypochlorit (oder -hypobromit) spaltet den Harnstoff in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  (2) und ebenso wirkt salpetrige Säure (3):



Der Harnstoff verbindet sich direct mit Säuren und verhält sich dabei als einsäurige Base, indem eine der beiden  $\text{NH}_2$ -gruppen durch die Nachbarschaft der elektro-negativen CO-gruppe ihre salzbindende Fähigkeit verliert. Salpetersaurer Harnstoff,  $\text{CON}_2\text{H}_4\cdot\text{HNO}_3$ , rhombische Tafeln oder Blättchen, in Wasser nur mässig, in verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich. Oxalsaurer Harnstoff,  $2\text{CON}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , monocline Tafeln, in Wasser wenig löslich. — Der Harnstoff vereinigt sich als Amid auch mit Basen. Quecksilberoxyd-Harnstoff,  $\text{CON}_2\text{H}_4\cdot 2\text{HgO}$ , weisser, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag einer mit Kalilauge versetzten Harnstofflösung mit Quecksilbernitrat. — Weiter liefert der Harnstoff auch gut krystallisirende Doppelverbindungen mit manchen Salzen. Quecksilbernitrat fällt aus Harnstofflösungen je nach deren Concentration Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung, z. B.  $2\text{CON}_2\text{H}_4\cdot\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\cdot\text{HgO}$ , auf deren Bildung ein maassanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Harnstoffs in wässriger Lösung beruht. Harnstoff-Chlornatrium,  $\text{CON}_2\text{H}_4\cdot\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , zerfliessliche rhombische Säulen. Harnstoff-Silbernitrat,  $\text{CON}_2\text{H}_4\cdot\text{AgNO}_3$ , grosse rhombische Säulen.

Zum qualitativen Nachweis des Harnstoffs benutzt man gewöhnlich die schwerlösliche Salpetersäureverbindung, die auf dem Platinblech ohne Hinterlassung eines Rückstandes verpufft und sich vermittelst Baryumcarbonat in Harnstoff umwandeln lässt. Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn fällt man nach Salzsäurezusatz zunächst mit Phosphorwolframsäure aus, neutralisirt mit Kalkhydrat und erhitzt nunmehr die Harnstoff enthaltende Flüssigkeit mit alkalischer Chlorbaryumlösung während 4 Stunden im Einschmelzrohr auf  $220^\circ$ . Dabei verwandelt sich der Harnstoff im Ammoniumcarbonat, das mit dem Chlorbaryum Baryumcarbonat liefert. — Ueber die Bildung des Harnstoffs im Organismus sind verschiedene Ansichten geäussert worden; möglicherweise beruht dieselbe einfach auf einer Wasserabspaltung aus Ammoniumcarbonat.

**Alkylierte Harnstoffe** entstehen in ganz entsprechender Weise wie Harnstoff durch Umlagerung der Isocyanate der Aminbasen (1), oder durch Anlagerung von Ammoniak und Aminbasen an Isocyanatäureester (2), z. B.:



Symmetrischer Diäthylharnstoff.

Die disubstituirten Alkylharnstoffe sind in zwei isomeren Formen bekannt, da man ausser den symmetrischen noch „asymmetrische“ hat, wie z. B.  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .

Während der Harnstoff selbst nicht flüchtig ist, nimmt bei seinen methylirten oder athylirten Derivaten die Flüchtigkeit mit der Anzahl der eingeführten Alkyle zu, entgegen der Steigerung des Moleculargewichts; die tetraalkylirten Harnstoffe sind sogar flüssig.

Methylharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ , auch durch Oxydation von Caffein etc. Prismen. Smp.  $102^\circ$ . Dimethylharnstoff, 1. symm.,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ . Smp.  $100^\circ$ . Sdp. ca.  $270^\circ$ . 2. asymm.,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Smp.  $180^\circ$ . Trimethylharnstoff,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Krystalle Smp.  $75.5^\circ$ . Sdp.  $232.5^\circ$ . Tetramethylharnstoff,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Durch Einleiten von Phosgen  $\text{COCl}_2$  in eine Benzollösung von Dimethylamin  $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$ . Flüssig. Sdp.  $177.5^\circ$ .

Aethylharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Zerfliessliche Prismen, Smp.  $92^\circ$ . Diaethylharnstoff, 1. symm.,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . Prismen. Smp.  $112.5^\circ$ . Sdp.  $263^\circ$ . 2. asymm.,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Smp.  $70.5^\circ$ . Triäethylharnstoff,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Smp.  $63^\circ$ . Sdp.  $235^\circ$ . Tetraethylharnstoff,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Im Wasser unlösliche Flüssigkeit. Sdp.  $210^\circ$ .

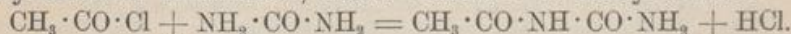
Allylharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ . Prismen. Smp.  $85^\circ$ . Diallylharnstoff, Sinapolin,  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ . Beim Kochen von Allylsenfoel  $\text{CS} : \text{N} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ , mit Barytwasser. Glänzende Blättchen, Smp.  $100^\circ$ .

Methylenharnstoff,  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2$ . Formaldehyd vereinigt sich mit Harnstoff zu einer weissen, körnigen Verbindung. Aethylidenharnstoff,  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ . Aus Acetaldehyd und Harnstoff, in alkoholischer Lösung. Nadeln vom Smp.  $160^\circ$ .

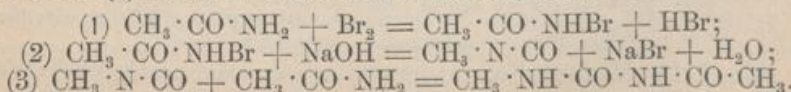
Aethylenharnstoff,  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ . Durch 6-stündiges Erhitzen gleicher Moleküle Aethylenamin und Aethylcarbonat auf  $180^\circ$ . In Wasser und heissem Alkohol leicht lösliche Nadeln. Smp.  $131^\circ$ . Trimethylenharnstoff,  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ . Wie der vorige aus Trimethylenamin und Aethylcarbonat. Feine weisse Nadeln. Smp.  $260^\circ$ . In kleinen Mengen destillirbar.

### Harnstoffderivate der Fettsäuren.

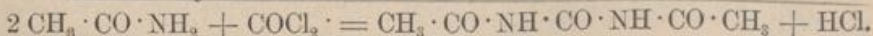
Durch Einwirkung von Chloriden oder Anhydriden einbasischer Säuren vermag man nur ein Säureradical in den Harnstoff und die Alkylharnstoffe einzuführen; derart entsteht z. B. Acetylharnstoff:



Substituirte Harnstoffe mit einem Alkohol- und einem Säureradical erhält man auch durch Einwirkung von  $\text{Br}_2$  auf 2 Mol. eines Säureamids in Gegenwart von Alkali. Das in erster Linie entstandene Bromamid (1) geht in Isocyansäureester über (2) und dieser condensirt sich schliesslich (3) mit dem zweiten Amidmolekül, z. B.:



Höher acidylirte Harnstoffe entstehen aus  $\text{COCl}_2$  mit Säureamiden:



Während die alkylirten Harnstoffe noch einsäurige Basen sind, bilden die mit Säureradicalen substituirten Harnstoffe keine Salze mehr.

Formylharnstoff,  $\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Ameisensäurehydrat und Harnstoff. Durch Wasser zersetzliche Nadeln. Smp. 169°. Acetylharnstoff,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . In Wasser und kaltem Alkohol schwerlösliche Nadeln. Smp. 214°. Chloracetylharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . Feine Nadeln, unter theilweiser Zersetzung sublimirend. Bromacetylharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ . Aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirend. Diacetylharnstoff,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Sublimirbar.

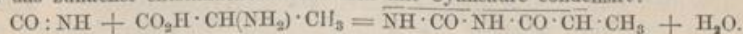
Methylacetylharnstoff,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Grosse monocline Prismen, Smp. 180°. Von derartigen höher substituirtten Harnstoffen (B. 15, 407, 752; 17, 1409.) seien angeführt: Hexyloenanthylharnstoff,  $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}$ , perlmutterglänzende, in Wasser nicht, in Alkohol nur schwer lösliche Blätter. Smp. 97°. Heptylcaprylharnstoff,  $\text{C}_7\text{H}_{15} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}$ . Smp. 101°. Octylpelargylharnstoff,  $\text{C}_8\text{H}_{17} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}$ . Smp. 97°. Septeacylstearylharnstoff,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}$ . Glänzende Blättchen. Smp. 112°.

### Harnstoffderivate der Oxyfettsäuren.

**Glycolylharnstoff, Hydantoin**,  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ , ein fünf-gliedriger geschlossener Ring, künstlich durch Erhitzen von Bromacetylharnstoff (s. o.) mit alkoholischem Ammoniak auf 100°; ferner durch Einwirkung von conc. Jodwasserstoffsäure auf Allantoin oder Alloxansäure (s. u.). In kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln, Smp. 216°. Durch Kochen mit Barytwasser wird das Hydantoin unter Spaltung der in Folge der CO-gruppen wenig beständigen ringförmigen Kette in Hydantoinensäure (Glycolursäure),  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , übergeführt; auch direct aus Glycocoll und Harnstoff unter  $\text{NH}_3$ -austritt; grosse rhombische Prismen, in Wasser und in Alkohol ziemlich schwer löslich; gibt als einbasische Säure leicht lösliche Salze.

Beim Ersatz der Wasserstoffatome des Hydantoins durch Alkyle gelangt man zu ebenfalls ringförmig geschlossenen Derivaten desselben, die je nach Eintritt der Alkylgruppe in das Hydantoinmolecul als  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Derivate bezeichnet werden können.

$\alpha$ -Methylhydantoin, Lactylharnstoff,  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , beim längeren Stehen von Aldehydammoniak mit isocyanathaltigem Cyankalium und Salzsäure, indem das zunächst entstandene Alanin sich mit Cyansäure condensirt:



Wasser- und alkohollösliche Prismen; Smp. 140–145°. Kochen mit Barytwasser gibt Lactursäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , schwerlösliche Prismen; Smp. 155°.

$\alpha$ -Dimethylhydantoin, (Acetonylharnstoff),  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , durch Einwirkung von rauchender Salzsäure auf ein Gemisch von isocyanathaltigem Cyankalium und Aceton. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, sublimirbare Prismen. Smp. 175°. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150–160° zerfällt er in  $\alpha$ -Amidoisobutter-Säure,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$ .

$\beta$ -Methylhydantoin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ , aus Kreatinin durch Erhitzen mit Barytwasser; synthetisch aus Methylglycocoll und Harnstoff. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln; Smp. 156°. Sublimirbar.

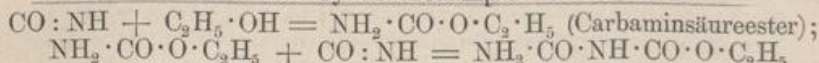
$\beta$ -Aethylhydantoin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2$ , sublimirbare rhombische Säulen. Smp. ca. 100°. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwerlöslich.



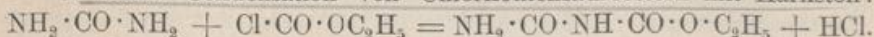
## Harnstoffderivate der Kohlensäure.

Allophansäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , in freiem Zustande ebenso wenig bekannt, wie Kohlensäurehydrat oder Carbaminsäure; die Ester der Säure, Allophansäureester, entstehen:

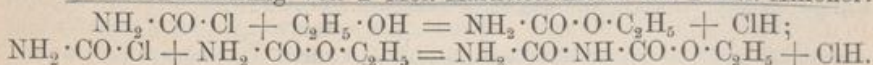
1. Beim Einleiten von Cyansäuredämpfen in Alkohole:



2. Durch Condensation von Chlorkohlensäureestern mit Harnstoff:



3. Bei Einwirkung von 2 Mol. Harnstoffchlorid auf 1 Mol. Alkohol:



Allophansäuremethylester,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ . In Wasser und Alkohol lösliche Krystalle. Smp.  $208^\circ$  unter Zerfall. Aethylester,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Nadeln; Smp.  $191^\circ$ . Octylester,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_8\text{H}_{17}$ , seidenglänzende Nadeln, Smp.  $156^\circ$ . Cetylesther,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ , glänzende Blättchen, Smp.  $70^\circ$ .— Mit Alkalien liefern diese Ester die leicht zersetzlichen allophansäuren Salze.

Allophansäureamid, Biuret,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Entsteht namentlich beim Erhitzen von Harnstoff auf  $150-170^\circ$ :  $2\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 = \text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_3$ . Ferner durch mehrstündige Digestion von Allophansäureäthylester mit wässrigem Ammoniak im Einschmelzrohr bei  $100^\circ$ . Lange Nadeln, in ca. 2/3 Thl. siedenden Wassers, bei  $0^\circ$  in 80 Thl. W. löslich. Smp.  $190^\circ$  unter Zersetzung in Cyanursäure und Ammoniak. Biuret gibt mit Natronlauge und Kupfersulfat carmoisin- bis dunkelviolettrothe Färbungen (vgl. B. 29, 299; R. 589).

Carbonyldiharnstoff,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . Aus Harnstoff und  $\text{COCl}_2$  bei  $100^\circ$ . In kaltem Wasser nur wenig, in Alkohol fast unlösliches Krystallpulver. Erhitzen führt es glatt in Cyanursäure und Ammoniak über; ebenso Kochen mit Alkalien.

## Harnstoffderivate der Dicarbonsäuren.

Dieselben sind grossentheils zuerst als Spaltungsproducte aus der Harnsäure erhalten worden. — Liebig und Wöhler, 1838. Viele dieser Substanzen bilden geschlossene fünfgliedrige Ringe.

Oxalylharnstoff oder Parabansäure,  $\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}$ , durch Oxydation der Harnsäure, resp. des zuerst entstandenen Alloxans (Mesoxalylharnstoffs, s. u.). Man trägt zur Darstellung in 6 Thl. Salpetersäure (1/3 spec. G.) bei  $70^\circ$  1 Thl. Harnsäure portionenweise ein, verdampft zur Trockene, zuletzt im Wasserbad, und krystallisirt aus Wasser um. Oder aus Harnsäure mit Wasser und überschüssigem Brom. Synthetisch wird die Parabansäure u. a. durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemenge von Harnstoff und Oxalsäure  $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$  erhalten. Monocline Prismen, bei  $8^\circ$  in 21 Th. Wasser löslich; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Zweibasische Säure, deren wenig beständige, meist saure Salze unter Wasseraufnahme leicht in solche der Oxalsäure übergehen.

**Methylparabansäure**,  $(\text{CH}_3\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO})$ , durch Oxydation von  $\alpha$ -Methylharnsäure, Theobromin, Caffein u. s. f. In Wasser, Alkohol und Aether lösliche Prismen; Smp. 149.5°.

**Dimethylparabansäure** (Cholestrophan),  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}$ , durch Oxydation von Caffein oder aus parabansaurem Silber  $\text{C}_5\text{O}_3\text{N}_2\text{Ag}_2$  und  $2\text{CH}_3\text{J}$ . Rhombische Tafeln. Smp. 145.5°. Sdp. 277°.

**Oxalursäure**,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$ . Aus der Parabansäure entstehen bei Einwirkung von Alkalien unter Wasseraufnahme oxalursäure Salze; man löst z. B. das so erhaltene Ammoniaksalz in wenig warmem Wasser, fügt Salzsäure zu und kühlt rasch ab. Die Oxalursäure bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches Krystallpulver. Kochen mit Alkalien oder Wasser spaltet in Harnstoff und Oxalsäure; Erhitzen mit  $\text{POCl}_3$  auf 200° condensirt wieder zu Parabansäure. Die Salze der einbasischen Oxalursäure sind sämmtlich in kaltem Wasser schwer löslich. Aethylester,  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , auch direct aus Harnstoff und Chloroxalsäureester,  $\text{Cl}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , seidenglänzende Nadeln; Smp. 177° unter Zersetzung. Erhitzen mit alkohol. Ammoniak auf 120° führt den Ester in Oxaluramid (Oxalan),  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  über; in kaltem Wasser kaum lösliches Krystallpulver.

**Malonylharnstoff, Barbitursäure**,  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ , das Ureid der Malonsäure, aus Alloxantin und conc. Schwefelsäure bei 100°; synthetisch durch Condensation gleicher Gewichtstheile Harnstoff mit Malonsäure vermittelt  $\text{POCl}_3$  bei 100°. Krystallisirt aus heissem Wasser in grossen rhombischen Prismen mit  $2\text{H}_2\text{O}$ ; das Krystallwasser entweicht schon im Exsiccator. Durch Brom, die Nitro- und Isonitrosogruppe, sowie durch Metalle ersetzbar sind die zwei Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$ -gruppe; ebenso durch Alkyle. Man erhält so:

**Dibrombarbitursäure**,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_3$ , aus Barbitursäure und verschiedenen ihrer Derivate; rhombische Blättchen oder Prismen; Kochen mit Wasser gibt Alloxan.

**Isonitrosobarbitursäure**,  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{N}\cdot\text{OH})\text{N}_2\text{O}_3$ , u. a. aus Barbitursäure und Kaliumnitrit. Glänzende Rhombenoctaeder ( $+\text{H}_2\text{O}$ ); zersetzt sich in höherer Temperatur. Bildet als einbasische Säure mit Metallen gefärbte Salze, z. B.  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{N}\cdot\text{OK})\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , tiefblaue Prismen.

**Nitrobarbitursäure, Dilutursäure**,  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{N}_2\text{O}_3$ , aus Barbitursäure und rauchender Salpetersäure; krystallisirt mit  $3\text{H}_2\text{O}$  in quadratischen, an der Luft verwitternden Prismen. Dreibasische starke Säure, jedoch meist primäre Salze bildend.

**Amidobarbitursäure (Uramil)**,  $\text{C}_4\text{H}_5(\text{NH}_2)\text{N}_2\text{O}_3$ , durch Reduction der beiden vorigen; aus Alloxantin beim Kochen mit Salmiak; aus Thionursäure durch Kochen mit verdünnten Säuren. Seidenglänzende, schwerlösliche Nadeln.

**Thionursäure**,  $\text{C}_4\text{H}_5(\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})$ . Aus Alloxan und Ammoniumsulfid; Krystalle.

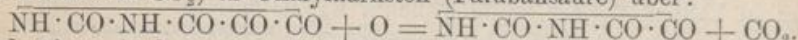
**Tartronylharnstoff, Dialursäure**,  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}$ , das Ureid der Tartronsäure, durch Reduction von Alloxan vermittelt Zink und Salzsäure etc.; aus Dibrombarbitursäure ebenso durch  $\text{H}_2\text{S}$ . Schwerlösliche Prismen, an der Luft unter Oxydation zu Alloxantin (s. u.) roth werdend. Starke Säure.

**Mesoxalylharnstoff, Alloxan**,  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}$ , durch gemässigte Oxydation der Harnsäure in saurer Lösung entstehend (Brugnatelli 1817). Von Liebig und Wöhler genauer untersucht.

Zur Darstellung trägt man Harnsäure portionenweise in ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure (1.42 spec. G.) mit 8–10 Th. Wasser bei 60–70° ein, bis sich die frisch

zugesetzte Harnsäure nicht mehr löst; man kocht auf, filtrirt, und fällt aus dem Filtrat durch salzsäurehaltiges Zinnchlorür Alloxantin aus; letzteres wird abgesaugt, durch Verühren zu einem Brei, mit einer Mischung von 2 Th. Salpetersäure 1·5 und 1 Th. Salpetersäure 1·42, und Stehenlassen wieder in Alloxan übergeführt, und dieses nach Trennung von der Salpetersäure schliesslich nochmals aus sehr wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Man kann die Harnsäure (1·5 Th.) auch mit Salzsäure (2 Th. vom spec. Gew. 1·19 und 2·5 Th. Wasser) und Kaliumchlorat (0·4 Th.) bei 30° oxydiren und das Alloxantin durch Einleiten von H<sub>2</sub>S und gute Kühlung ausscheiden. Erwärmt man das gepulverte Alloxantin mit 1·5 Th. Wasser und gibt tropfenweise Salpetersäure zu, bis alles gelöst ist, dann scheidet sich aus dieser Lösung im Exsiccator das Alloxan ab.

Das Alloxan bildet leicht lösliche, wasserhelle trikline Prismen mit 4H<sub>2</sub>O, die unter Abgabe von 3H<sub>2</sub>O leicht verwittern. Aus heissen Lösungen scheidet es sich mit 1H<sub>2</sub>O in monoclinen Prismen ab. Die Lösung reagirt stark sauer, schmeckt adstringirend und färbt die Haut nach einiger Zeit roth; auf Zusatz von Eisenvitriol wird eine Alloxanlösung indigblau. Beim Aufbewahren (oder beim Kochen) zersetzt sie sich gleichfalls, während reines Alloxan keine Veränderung erleidet. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure geht das Alloxan unter Abspaltung von CO (in Form von CO<sub>2</sub>) in Oxalylharnstoff (Parabansäure) über:



Reductionsmittel wandeln das Alloxan in der Kälte in Alloxantin, beim Erwärmen dagegen in Dialursäure (s. o.) um. Methylalloxan, CH<sub>3</sub>·N·CO·NH·CO·CO·CO, entsteht durch Oxydation von α-Methylharnsäure, neben Harnstoff; wurde aber noch nicht für sich isolirt. Dimethylalloxan, CH<sub>3</sub>·N·CO·N(CH<sub>3</sub>)·CO·CO·CO, durch Oxydation von Caffein mit Kaliumchlorat und Salzsäure, neben Methylharnstoff; krystallisirt mit H<sub>2</sub>O in leicht löslichen, sechsseitigen Tafeln, die nur 1H<sub>2</sub>O leicht abgeben, sodass es, wie auch das Alloxan selbst, die Gruppe ·CO·C(OH)<sub>2</sub>·CO· zu enthalten scheint.

**Alloxansäure**, NH<sub>2</sub>·CO·NH·CO·CO·CO·OH. Alloxansäure Salze bilden sich aus dem Alloxan bei der Einwirkung von Alkalien oder Erdalkalien (wie Barytwasser) in der Kälte. Die freie Säure ist eine in Wasser leicht lösliche, aus triklinen Nadeln bestehende Masse; zwei-basische Säure, indem sowohl der Wasserstoff der Carboxyl-, als auch derjenige der Imidogruppe durch Metalle ersetzbar ist. Baryumsalz. C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·Ba + 4H<sub>2</sub>O, durch Barytwasser aus einer warmen Alloxanlösung in feinen, schwerlöslichen Nadeln fällbar.

Während die Ureide unter Wasseraufnahme leicht in Carbonsäuren mit offener Atomkette übergehen, condensiren sie sich unter günstigen Umständen auch zu verdoppelten Molecularcomplexen, den Diureiden; zu letzteren gehören namentlich Alloxantin, Hydurilsäure und Purpursäure.

**Alloxantin**, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 2H<sub>2</sub>O, ein Diureid von der Formel: CO·NH·CO·NH·CO·C(OH)·C(OH)·CO·NH·CO·NH·CO + 2H<sub>2</sub>O. Durch Reduction von Alloxan in der Kälte mittelst Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder Schwefelwasserstoff; ferner durch directe Vereinigung von Alloxan mit Dialursäure in wässriger Lösung; auch direct aus Harnsäure mit warmer verdünnter Salpetersäure. Alloxantin krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen rhombischen Prismen, deren Lösung schwach sauer reagirt, mit Barytwasser einen violetten Niederschlag gibt und sich mit

**Ammoniak** (auch demjenigen der Luft) vorübergehend purpurroth färbt. **Tetramethylalloxantin**,  $C_8(CH_3)_4N_4O_7$ , entsteht bei der Oxydation von Caffeïn mit Chlorwasser oder Salpetersäure; wie das Alloxantin bei der Oxydation leicht wieder Alloxan (s. d.) liefert, so erhält man aus dem Tetramethylalloxantin zunächst Dimethylalloxan, und bei weiterer Oxydation Dimethylparabansäure.

**Hydurilsäure**,  $C_8H_6N_4O_6(+H_2O \text{ und } +2H_2O)$ , rationale Formel:  $CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO$ . Durch mehrstündiges Erhitzen von krystallwasserhaltigem Alloxantin auf  $170^\circ$  entsteht das Ammoniaksalz; ebenso beim Kochen von Alloxantin mit verdünnter Schwefelsäure. Aus ihren Salzlösungen wird die Hydurilsäure durch Salzsäure in kleinen rhombischen Täfelchen mit  $1H_2O$  ausgefällt; aus heissem Wasser krystallisirt sie in feinen vierseitigen Säulen mit  $2H_2O$ . Reductionsmittel wirken nicht auf die Hydurilsäure ein, Oxydantien je nach den Umständen in verschiedener Weise.

**Purpursäure**,  $C_8H_5N_5O_6$ , ist für sich nicht beständig, sondern zerfällt alsbald in Alloxan und Uramil. Umgekehrt entsteht das saure Ammoniumsalz der zweibasischen Purpursäure, das sogen. Murexid,  $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$ , beim Vermischen einer ammoniakalischen Lösung jener beiden Spaltungsproducte; ferner durch Einwirkung von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat auf ein Gemenge von Alloxan und Alloxantin — daher auch, wenn man die Lösung von Harnsäure in mässig concentrirter Salpetersäure eindampft und den Rückstand mit Ammoniak befeuchtet (Murexidprobe). Am bequemsten erhält man das Murexid durch Aufkochen einer ammoniakalischen Lösung von Uramil (4 Th.) mit Quecksilberoxyd (3 Th.) und heisse Filtration, beim Erkalten krystallisirt das schwerlösliche Murexid in granatrothen Prismen mit grünem Oberflächenreflex. Das Murexid diente früher als geschätzter Farbstoff.

#### Harnstoffderivate mit Aldehyd- und Ketonsäuren.

**Glyoxalylharnstoff, Allantursäure**,  $NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot OH$ , das Ureid der Glyoxylsäure, durch Oxydation von Hydantoïn, sowie aus Allantoïn (s. u.) beim Kochen mit Salpetersäure oder Bleisuperoxyd. Gummiartige, zerfliessliche einbasische Säure.

**Allantoïn**,  $NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , Diureid der Glyoxylsäure, aufgefunden u. a. in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe, in jungen Sprossen von Platanen und Acer-Arten etc. Künstlich durch Oxydation der Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd oder vermitteltst alkalischer Permanganatlösung; durch Erhitzen von Glyoxylsäure mit 2 Th. Harnstoff auf  $100^\circ$ . Monocline Prismen, bei  $20^\circ$  in 120 Thl. Wasser mit neutraler Reaction löslich. Wird von Alkalien unter Salzbildung aufgenommen; ebenso entsteht z. B. mit ammoniakalischer Silberlösung, als amorpher weisser Niederschlag die Verbindung  $C_4O_3N_4H_5Ag$ .

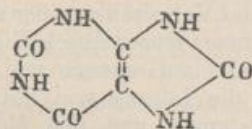
**Pyruvil**, (Methylallantoïn),  $NH \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , Diureid der Brenztraubensäure, beim Erhitzen derselben mit 2 Th. Harnstoff auf  $100^\circ$ . Rhombische Tafeln, schwerlöslich in kaltem Wasser.

**Methyluracyl**,  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3$ ; aus Harnstoff und Acetessigester, unter successiver Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ . Nadeln, sich gegen  $280^\circ$  zersetzend. Concentrirte Salpetersäure nitriert und oxydirt zugleich die  $\text{CH}_3$ -gruppe; es entsteht so Nitrouracylcarbonsäure,  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , die beim Erhitzen ihres sauren Kaliumsalzes auf  $130^\circ$  Nitrouracyl,  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{CH}$ , in freiem Zustande goldgelbe, schwerlösliche Nadeln, liefert; aus letzterem erhält man durch Zinn und Salzsäure Amidouracyl,  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}$ , Nadelchen, in Wasser schwer, in Säuren und Alkalien leicht löslich; neben dem Amidouracyl entsteht noch Oxyuracyl oder Isobarbitursäure,  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH}$ , die durch Bromwasser zu Isodialursäure,  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{OH})$  oxydirt wird. Beim Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure erhält man aus Isodialursäure auf synthetischem Wege Harnsäure (s. u.) (B. 21, 999).

### Diureide der Trioxyacrylsäure.

#### Harnsäuregruppe.

Harnsäure  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3 = \text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}$ , oder



Die Harnsäure wurde 1776 von Scheele und fast gleichzeitig von Bergman in Blasensteinen aufgefunden; ihre Zusammensetzung stellte Liebig 1835 fest und untersuchte sie darauf gemeinsam mit Wöhler genauer (1838). Zahlreiche Derivate der Harnsäure wurden auch durch die Untersuchungen von Schlieper und von Baeyer (1864) bekannt. Die jetzt allgemein angenommene Constitutionsformel (s. o.) der Harnsäure, wonach dieselbe als das Diureid der Trioxyacrylsäure erscheint, wurde von Medicus aufgestellt und durch Versuche von Fischer sehr wahrscheinlich gemacht; im Einklang mit dieser Formel stehen auch die Synthesen von Horbaczewski und von Behrend (1888).

Synthetisch wurde die Harnsäure zuerst durch Zusammenschmelzen von Glycocoll mit 10 Th. Harnstoff, bei schliesslich  $200-230^\circ$  erhalten; sodann durch Erhitzen von Trichlormilchsäureamid,  $\text{CCl}_3\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , mit 10 Th. Harnstoff, bis zum Festwerden der geschmolzenen Masse; ferner durch Erwärmen von 1 Thl. Isodialursäure (s. oben) mit 1 Thl. Harnstoff und 6 Thl. conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Eingiessen der Lösung in Wasser.

Wenn man Harnstoff und Malonsäure zu Barbitursäure condensirt, die Isonitroverbindung der letzteren darstellt und reducirt, bekommt man das Uramil  $\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}$  (S. 333). Nachdem schon Liebig und Wöhler die Synthese der Harnsäure aus Uramil und Cyansäure versucht hatten, gelang es Schlieper und von Baeyer, aus Uramil und Kaliumcyanat die um  $\text{H}_2\text{O}$  reichere Pseudoharnsäure  $\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  zu gewinnen; aber erst 1895 zeigte E. Fischer (B. 28, 2473), dass die letztere unter

*aus Cyansäure + Harnstoff*  
*aus Uramil + Harnstoff*

dem wasserentziehenden Einfluss der schmelzenden Oxalsäure in Harnsäure übergeht — eine Synthese, die namentlich auch für den Aufbau der methylirten Harnsäuren und des Caffeins (s. u.) von Bedeutung geworden ist.

Die Harnsäure gehört zu den stickstoffhaltigen Endproducten des thierischen Stoffwechsels, tritt aber bei dem Menschen (dessen Harn täglich etwa 0.5 gr der Säure liefert) und fleischfressenden Säugethieren neben dem Harnstoff sehr zurück. Die Entstehung von Blasensteinen und Gelenkconcretionen aus Harnsäure ist die Folge pathologischer Zustände. Den wesentlichen Träger der Stickstoffausscheidung bildet die Harnsäure dagegen für die Vögel, Reptilien und manche wirbellosen Thiere. Sie ist daher ein Hauptbestandtheil des Guano sowie der getrockneten Schlangensexeremente, die häufig ausschliesslich aus der Säure oder ihrem Ammoniaksalz bestehen.

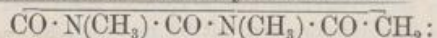
Zur Gewinnung der Harnsäure kocht man Schlangensexeremente mit verdünnter Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung, filtrirt heiss und giesst in Salzsäure; zur Reinigung eines gefärbten Materials kann man zunächst Kohlendioxyd in die Lösung des harnsauren Kalis einleiten, wodurch saures harnsaures Kali ausfällt, das man wiederum in Kalilauge löst und nun erst mit Säure vermischt. — Aus Guano zieht man zunächst die darin enthaltenen Phosphate mit Salzsäure aus, löst den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure und giesst in Wasser, worauf die Harnsäure ausfällt, die wie vorstehend gereinigt wird. — Beim Ausziehen des Guanos mit verdünnter Boraxlösung bleiben die Verunreinigungen noch besser zurück.

Aus ihren Salzen wird die Harnsäure als weisses, glänzendes Krystallpulver in feinen Schuppen ausgefällt, die unter dem Mikroskop als rhombische Tafeln oder Prismen erscheinen. Sie ist geruch- und geschmacklos, löst sich erst in ca. 1800 Thl. siedenden Wassers und in 14000--15000 Th. Wasser von 20°; in verdünnter Salzsäure oder salzhaltigem Wasser ist sie bedeutend leichter löslich; von Alkohol und Aether wird sie gar nicht aufgenommen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter Bildung krystallisirbarer Verbindungen, um sich auf Wasserzusatz wieder unverändert abzuscheiden. Dampft man Harnsäure mit concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbad zur Trockne, so hinterbleibt ein schwach rother Rückstand, der beim Befeuchten mit Ammoniak das intensiv purpurrothe Murexid (S. 335) gibt. Beim Erhitzen schmilzt die Harnsäure nicht, sondern zerfällt in Blausäure, Cyanammonium, Ammoniumcarbonat, Harnstoff und Cyanursäure. Die zahlreichen Spaltungsproducte der Harnsäure, namentlich Alloxan, Parabansäure und Allantoin, sind als Harnstoffderivate mehrwerthiger Säuren aufzufassen; ihre Entstehung erklärt sich aus der obenstehenden Constitutionsformel der Harnsäure in befriedigender Weise.

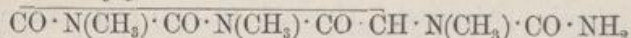
Die Harnsäure erscheint Basen gegenüber als eine schwache zweibasische Säure, die indessen vorzugsweise saure Salze liefert. Das neutrale Kaliumsalz,  $C_5H_2N_4O_6K_2$  ist in 45 Thl. kalten Wassers mit alkalischer Reaction löslich und krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in feinen Nadeln. Das saure Kaliumsalz,  $C_5H_3N_4O_6K$ , fällt beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung des vorigen zunächst amorph, dann körnig aus und braucht 800 Th. kalten, 80 Th. heissen Wassers zur Lösung. Die Natrium- und Ammoniumsalze sind noch schwerer löslich; das saure Lithiumsalz braucht dagegen bei 39° nur 116 Th. Wasser, bei 20° 370 Th. Wasser zur Lösung.

Man kennt isomere Monomethylharnsäuren,  $C_5H_3(CH_3)N_4O_3$ , deren eine ( $\alpha$ -) bei der Oxydation in saurer Lösung Methylalloxan und Harnstoff liefert, während eine andere ( $\beta$ -) durch Salpetersäure in Alloxan und Methylharnstoff übergeführt wird. Hieraus kann man schliessen, dass die beiden Harnstoffreste in der Harnsäure mit der aus drei Atomen bestehenden Kohlenstoffgruppe nicht gleichartig verbunden sind.

Ueber eine  $\gamma$ -Monomethylharnsäure s. B. 28, 2492. Bekannt sind ferner vier isomere Dimethylharnsäuren,  $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_3$ , die noch als schwache zweibasische Säuren auftreten:  $\alpha$ -, aus basisch harnsaurem Blei und Methyljodid; die oxydirende Spaltung ergibt Vertheilung der Methylene auf die beiden Ringe.  $\beta$ -, aus Diäthoxydimethylpurin und Vitriolöl; die beiden Methylene stehen im fünfgliedrigen Ring.  $\gamma$ -Dimethylharnsäure,  $\overline{N(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C : C \cdot NH \cdot CO \cdot NH}$ , feine Nadelchen, Smp. ca.  $320^\circ$  (u. Zers.); beide Methylene im sechsgliedrigen Ring, wurde synthetisch erhalten: Dimethylharnstoff und Malonsäure condensiren sich zu Dimethylbarbitursäure

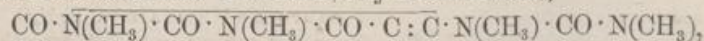


und diese lässt sich leicht in Dimethylpseudoharnsäure,  $\overline{CO \cdot [N(CH_3)CO]_2CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}$  überführen, aus der man durch wasserentziehende Schmelze mit Oxalsäure die  $\gamma$ -Dimethylharnsäure (das Ausgangsmaterial der Caffeïnsynthese, s. d.) bekommt (B. 27, 3088; 28, 2476).  $\delta$ -Dimethylharnsäure,  $\overline{NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C : C \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)}$ , aus Bromtheobromin mit Normalkalilauge (B. 28, 2482). Die  $\beta$ -, wie die  $\delta$ -Dimethylharnsäure liefern bei der Methylierung dieselbe Trimethylharnsäure,  $\overline{NH \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C : C \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3)}$ , deren Constitution aus ihren beiden Bildungsweisen hervorgeht; feine Nadelchen, bei  $345^\circ$  unter Bräunung schmelzend. Eine isomere Trimethylharnsäure ist identisch mit dem aus Caffeïn leicht darstellbaren, ebenfalls bei ca.  $345^\circ$  unter Zers. schmelzenden sog. Hydroxycaffeïn; synthetisch wird diese Trimethylharnsäure aus Dimethylalloxan, durch die Trimethylpseudoharnsäure



unter Wasserabspaltung und Ringschliessung gewonnen; endlich entsteht dieselbe Trimethylharnsäure durch directe Methylierung der Harnsäure; sie hat der Synthese entsprechend die Formel  $\overline{N(CH_3) \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot C : C \cdot NH \cdot CO \cdot N(CH_3)}$ , wonach sich die von Medicus vorgeschlagene Caffeïnformel als richtig erweist — E. Fischer 1896.

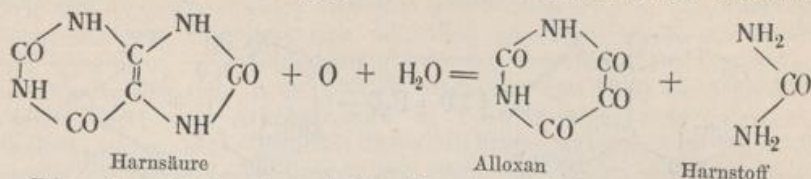
Durch fortgesetzte Methylierung erhält man aus den vorstehenden Säuren schliesslich die Tetramethylharnsäure,



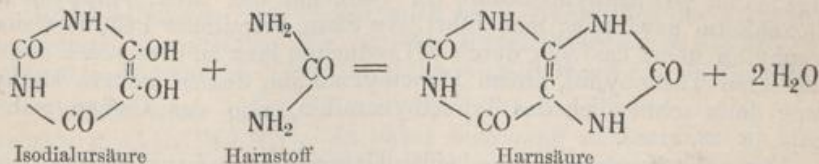
Smp.  $218^\circ$ , unzersetzt destillirbar.

Die Tetramethylharnsäure liefert mit rauchender Salzsäure bei  $170^\circ$  Methylamin, und kein Ammoniak, wonach sie allen Stickstoff in der Form:  $N \cdot CH_3$  enthalten muss; nimmt man an, dass bei der Methyli-

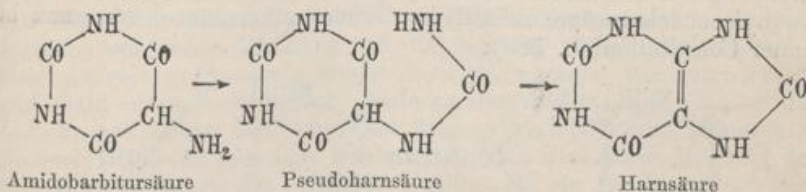
ring der Harnsäure (B. 17, 1776) keine Umlagerung erfolgt, so sind hier- nach auch in letzterer vier :NH-gruppen anzunehmen. Combinirt man dieses Resultat mit der Spaltung der Harnsäure in Alloxan und Harn- stoff, sowie mit dem Zerfall der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monomethylharnsäure (s. o.) so gelangt man zu der oben angegebenen Constitutionsformel der Harnsäure:



Diese Constitutionsformel der Harnsäure findet eine Bestätigung in den oben angegebenen Synthesen aus Trichlormilchsäureamid und Harnstoff, oder Isodialursäure und Harnstoff; man hat z. B.:

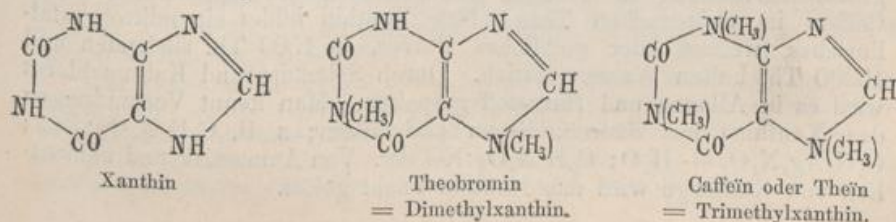


Gleich instructiv für die Constitution der Harnsäure, wie werthvoll auch für den Aufbau der methylirten Harnsäuren und dadurch des Theo- phyllins und Caffeins ist auch die Ringschliessung der Pseudoharnsäure (aus Uramil), ebenso wie das analoge Verhalten von deren methylirten Abkömmlingen, z. B.:



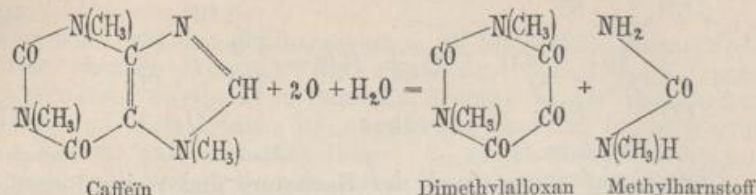
### Xanthingruppe.

Hierher gehören Substanzen, die theils als stickstoffhaltige End- producte des thierischen Stoffwechsels, theils als Pflanzenstoffe von In- teresse sind. In ihrer Zusammensetzung und durch ihre Spaltungspro- ducte der Harnsäure sehr nahestehend, besitzen einige dieser Körper wahrscheinlich folgende Constitution:



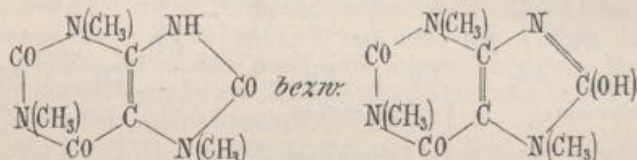


Von Bedeutung für die Aufstellung dieser Formeln ist, dass sich Theobromin und Caffein durch Methylierung des Xanthins künstlich darstellen lassen, und dass das Caffein bei vorsichtiger Oxydation durch Salzsäure und chloresaures Kali zunächst in Dimethylalloxan und Methylharnstoff zerfällt:



3 Synthetisch lässt sich das Caffein aus der von E. Fischer aufgebauten  $\gamma$ -Dimethylharnsäure (S. 348), mit den  $\text{N(CH}_3\text{)}$ -gruppen im Alloxankern, gewinnen: man führt jene Säure mittelst  $\text{PCl}_5$  in Chlortheophyllin über, das sich durch  $\text{JH}$  reduciren lässt zu dem von Kossel entdeckten Theophyllin, einem Dimethylxanthin, dessen weitere Methylierung dann schliesslich das Trimethylxanthin, also das Caffein selbst, ergibt (B. 28, 3135).

Der nahe Zusammenhang beider Gruppen folgt ferner daraus, dass das Bromtheobromin mit Normalalkalilauge in  $\delta$ -Dimethylharnsäure übergeht (B. 28, 2482); während man vom Bromcaffein  $\text{C}_8\text{H}_9\text{BrN}_4\text{O}_3$  bei Ersatz des Bromatoms durch eine Hydroxylgruppe zum sog. Hydroxycaffein  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_3$  gelangt, das nichts anderes ist als eine, sowohl durch directe Methylierung der Harnsäure, sowie synthetisch aus Dimethylalloxan resp. Trimethylpseudoharnsäure erhaltliche Trimethylharnsäure von ganz bestimmter Constitution (S. 388):



**Xanthin**,  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ . Wurde 1817 von Marcet in eigenthümlichen Harnsteinen entdeckt und nach dem gelben Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure benannt. In kleiner Menge findet es sich als normaler Bestandtheil des menschlichen Harns, sowie im Blut und in mehreren Organen, auch von Thieren. Da das Xanthin ein Spaltungsproduct der weit verbreiteten Nucleine ist, so besitzt es gleichfalls eine grosse Verbreitung in Thieren und Pflanzen. Es begleitet ferner das Caffein im chinesischen Thee. Das Xanthin bildet ein mikrokrystallinisches, weisses oder gelbliches Pulver, in 1500 Th. siedenden und 15000 Th. kalten Wassers löslich. Durch Salzsäure und Kaliumchlorat wird es in Alloxan und Harnstoff gespalten. Man kennt Verbindungen des Xanthins mit Säuren, Basen und Salzen; z. B.  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HCl}$ ;  $\text{C}_5\text{H}_2\text{Ag}_2\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{NO}_3\text{Ag}$ . Von Ammoniak und namentlich von Kalilauge wird das Xanthin leicht gelöst.

Hypoxanthin, Sarkin,  $C_5H_4N_4O$ , entsteht bei der Spaltung der Nucleine neben dem Xanthin, und kommt daher fast immer in Gemeinschaft mit letzterem vor. Mikroskopische Nadelchen, die in 80 Th. siedenden, in 300 Th. kalten Wassers löslich sind.

**Theobromin, Dimethylxanthin,  $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$ .** Wurde 1841 von Woskresensky in den Cacaobohnen (Samen von Theobroma Cacao) entdeckt, und lässt sich künstlich aus Xanthinblei und Methyljodid gewinnen. Es bildet ein glänzendes Krystallpulver von bitterem Geschmack, das sich in ca. 150 Th. siedenden und 1600 Th. kalten ( $17^\circ$ ) Wassers löst; von Alkohol wird es noch weniger aufgenommen; in Alkalien ist es leicht löslich. Beim Erhitzen sublimirt es gegen  $300^\circ$  unzersetzt. Seine Verbindungen mit stärkeren Säuren wie zum Beispiel  $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2 \cdot HCl + H_2O$ , krystallisiren gut, werden jedoch durch viel Wasser oder Alkohol mehr oder weniger zersetzt. Theobrominsilber,  $C_5H(CH_3)_2N_4O_2 \cdot Ag + 1 \frac{1}{2} H_2O$ , wird durch Silbernitrat aus der ammoniakalischen Lösung des Theobromins beim Wegkochen des Ammoniaks krystallinisch ausgefällt. Ein isomeres Dimethylxanthin ist das im Thee-extract nachgewiesene Theophyllin,  $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$  (B. 21, 2164).

**Caffein oder Thein, Methyltheobromin oder Trimethylxanthin,  $C_8H(CH_3)_3N_4O_2$ .** In naher Beziehung zu dem Xanthin, einem geringen aber constanten Bestandtheile aller Gewebe des menschlichen Körpers, steht das Caffein (Coffein) oder Thein, der wichtigste wirksame Bestandtheil des Kaffees (ca. 0.5 Proc. der Bohnen) und des Thees (2–4 Proc. der Blätter), sowie einiger anderer Pflanzen (Colanuss—Centralafrika, Buschthee—Südafrika, Paraguaythee—Südamerika, Apalachen-thee—Nordamerika etc.); in allen diesen Vorkommnissen hat der Mensch den Bitterstoff ausfindig gemacht, um ihn als Genussmittel zu benutzen, das eine anregende Wirkung auf die Nerven- und Herzthätigkeit ausübt. In reinem Zustande wurde das Caffein zuerst von Runge (1820) und bald darauf auch von Anderen dargestellt; man fällt zu diesem Zwecke am besten den wässrigen Auszug des Thees oder Theestaubs mit Bleiessig, entfernt aus dem Niederschlag das Blei durch  $H_2S$  und dampft zur Krystallisation ein. — Das Caffein ist ein häufiger Begleiter des Theobromins (oder umgekehrt) und lässt sich künstlich aus Theobrominsilber (s. o.) und Methyljodid erhalten (Strecker 1861). Synthese s. o.

Caffein krystallisirt aus Wasser mit  $H_2O$  in langen, biegsamen Nadeln, die an der Luft verwittern und das Krystallwasser im Exsiccator allmählich, bei  $100^\circ$  rasch verlieren. Es verflüchtigt sich schon gegen  $150^\circ$  und schmilzt bei  $234$ – $235^\circ$ . Bei  $16^\circ$  löst es sich in 74 Th., bei  $65^\circ$  in ca. 2 Th. Wasser; von anderen Lösungsmitteln wird es weniger leicht aufgenommen. Der Geschmack des Caffeins ist schwach bitter; nach dem Genuss lässt es sich erst dann im Harn nachweisen, wenn grössere Dosen als 0.5 gr eingeführt werden, die besonders auf kleinere Thiere tödlich wirken können.

Das Caffein reagirt neutral, bildet jedoch mit Säuren Salze, die schon durch Wasser zerlegt werden, wie z. B.  $C_8H(CH_3)_3N_4O_2 \cdot HCl + 2H_2O$ , grosse monokline Krystalle. In kalter Natronlauge löst es sich unter Aufnahme von  $H_2O$  zu Caffeidicarbonsäure  $C_8H_2(CH_3)_3N_4O_3$ , eine starke, in Wasser leicht lösliche Säure, nicht unzersetzt schmelzbar und beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von  $CO_2$  in

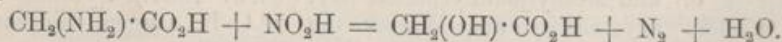
Caffeidin,  $C_8H_{10}(CH_3)_3N_4O$ , eine flüssige, aber nicht destillirbare starke Base (B. 24, R. 80.) übergehend. — Dasjenige Wasserstoffatom des Caffeins, welches eine besondere Stellung einnimmt, ist leicht durch Cl, Br,  $NH_2$ , OH ersetzbar; im letzteren Falle gelangt man zu einer Trimethylharnsäure (s. o.). Zahlreiche entferntere Derivate des Caffeins sind dargestellt worden.

**Guanin**,  $C_5H_4N_4O \cdot NH$ , ein Imidoxanthin, durch salpetrige Säure in Xanthin übergehend und bei der Spaltung Guanidin  $(HN):C(NH_2)_2$  liefernd, wurde 1844 von Unger im Guano aufgefunden; ebenso später als häufiger Begleiter des Xanthins und Hypoxanthins in den Geweben beobachtet. Amorphes Pulver, in Wasser unlöslich, in überschüssigem concentrirten Ammoniak löslich und daraus beim Verdunsten in kleinen rhombischen Krystallen sich abscheidend. Mit Säuren, Basen und Salzen gibt es gut definirte Verbindungen, z. B.  $C_5H_5N_5O \cdot 2HCl$ , unbeständig;  $C_5H_5N_5O \cdot HCl + H_2O$ , feine Nadeln, aus heisser Salzsäure.

**Adenin**,  $C_5H_5N_5 + 3H_2O$ , verhält sich zum Hypoxanthin, wie das Guanin zum Xanthin (Kossel 1885). Carnin,  $C_7H_8N_4O_3 + H_2O$ , im Fleischextract (Weidel 1871).

#### Amidosäuren $C_n H_{2n}(NH_2) \cdot CO \cdot OH$ .

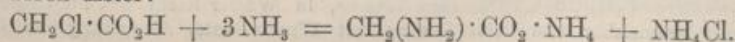
Wird in den Oxyfettsäuren statt des Hydroxyls der Carboxylgruppe, wie es in den Amidon (s. o.) der Fall ist, das alkoholische Hydroxyl durch den Amidrest ersetzt, dann gelangt man zu den nicht unwichtigen Amidofettsäuren, wie Glycocoll (Amidoessigsäure),  $CH_3(NH_2) \cdot CO_2H$ , Alanin (Amidopropionsäure),  $CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ , u. s. f. Diese Amidosäuren enthalten neben einander eine stark basische und eine stark saure Gruppe und reagiren deshalb neutral, verbinden sich aber sowohl mit Basen, wie mit Säuren, oder auch mit Salzen. Durch Alkohol- oder Säureradicale sind sowohl die Wasserstoffatome der  $NH_2$ -gruppe, als dasjenige der  $CO_2$ -gruppe vertretbar. Wie die Amine, z. B. Aethylamin  $CH_3 \cdot CH_2(NH_2)$ , von den Amidon, z. B. Acetamid  $CH_3 \cdot CO(NH_2)$ , sich durch ihre grössere Beständigkeit unterscheiden, so werden auch die Amido- oder Aminsäuren,  $C_n H_{2n}(NH_2) \cdot CO_2H$ , durch Kochen mit Alkalien, im Gegensatz zu den isomeren leicht verseifbaren Säureamiden  $C_n H_{2n}(OH) \cdot CO_2 \cdot NH_2$ , nicht zerlegt; erst beim Schmelzen mit Kalihydrat gehen sie in fettsaure Salze und Ammoniak oder Amine über. Salpetrige Säure wandelt dagegen die Amidosäuren mit Leichtigkeit in Oxyssäuren um:



Ein besonderes Interesse erlangen manche Amidosäuren dadurch, dass sie sich vermittelst mehr oder weniger weitgehender Spaltungsprocesse aus thierischen Substanzen gewinnen lassen, die im Organismus eine bemerkenswerthe Rolle spielen. Vor allen ist hier die Bildung von Amidosäuren dieser und ähnlicher Reihen beim Erhitzen von Eiweissstoffen mit Salzsäure oder Barytwasser zu erwähnen.

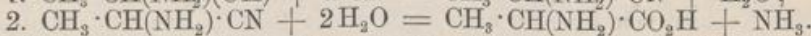
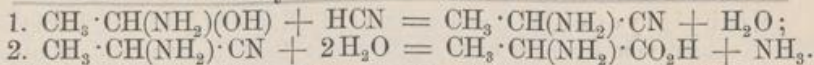
Verschiedene einfache Reactionen gestatten die künstliche Darstellung der Amidosäuren, krystallinischer, in Wasser leicht löslicher Substanzen von süßem Geschmack.

1. Einwirkung von Ammoniak auf monohalogen substituirt Fettsäuren resp. deren Ester:

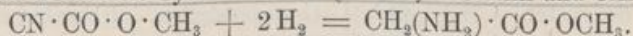


Verwendet man an Stelle des Ammoniaks Aminbasen, so entstehen alkylierte Amidosäuren.

2. Man erhitzt Aldehydammoniate mit Blausäure und Salzsäure:

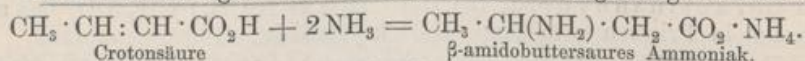


3. Man behandelt Cyanfettsäuren (S. 303) mit Zink und  $\text{ClH}$  oder  $\text{JH}$ :



Ebenso werden Nitroso- und Nitrosäuren durch Zinn u.  $\text{ClH}$  reducirt.

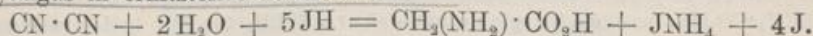
4. Ammoniak lagert sich bei  $100^\circ$  direct an ungesättigte Säuren an:



Umgekehrt wird durch erschöpfende Methylierung (die  $\text{NH}_2$ -gruppe  $+ \text{H} = \text{NH}_3$  abgespalten, indem die Amidosäuren in ungesättigte Säuren übergehen (B. 21, R. 86).

Amidoameisensäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$ , ist nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form ihrer Ester bekannt; gewöhnlich fasst man diese letzteren als Ester der „Carbaminsäure“, d. h. eines Monamids der Kohlensäure auf (S. 327).

**Glycocoll**, (Leimsüss, Amidoessigsäure),  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Wurde 1820 von Braconnot durch Kochen von Leim mit Schwefelsäure dargestellt, und später auch aus Hippursäure, sowie aus Glycocholsäure durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen. Synthetisch kann man es aus Chlor- oder Bromessigsäure und Ammoniak oder Ammoniumcarbonat gewinnen; ferner durch Reduction von Cyanameisensäureester in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure; oder durch Einleiten von Cyangas in erhitzten Jodwasserstoff:



Aus Amidomalonsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , beim Erhitzen, unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$ .

Zur Darstellung kocht man 1 Thl. Hippursäure aus Pferdeharn (Benzoylglycocoll,  $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ ) mit 4 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 2 Wasser) etwa 12 Stunden am Rückflusskühler, entfernt nach dem Erkalten die Benzoesäure durch Filtration und Ausschütteln mit Aether, neutralisirt die verdünnte Lösung genau mit Baryumcarbonat, und dampft bis zur beginnenden Krystallisation des Glycocolls ein.

Das Glycocoll bildet grosse farblose monokline Krystalle, die nach vorausgegangener Bräunung bei  $232$ – $236^\circ$  unter Gasentwicklung schmelzen. Löst sich in 4 Th. Wasser, in Alkohol und Aether nicht.

In wässriger Lösung vereinigt sich Glycocoll besonders mit den Oxyden der Schwermetalle zu Salzen  $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{M}$ . Bleisalz,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ ; farblose Prismen. Kupfersalz,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ ; blaue Nadeln. Silbersalz,  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2\text{Ag}$ ; durchsichtige Krystalle, lichtempfindlich. Auch die Verbindungen des Glycocolls mit Säuren krystallisiren:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HCl}$ , zerfliessliche rhombische Säulen;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HNO}_3$ , monocline Tafeln oder Prismen, Smp.  $145^\circ$ ; auch saure Salze sind bekannt, wie z. B.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ ;  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ . Verbindungen mit Salzen sind gleichfalls mehrfach dargestellt, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ . Einleiten von  $\text{HCl}$  in die alkoholische Lösung von Glycocoll gibt zunächst:  $\text{CH}_2(\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , in bei  $144^\circ$  schmelzenden Nadeln, deren Lösung in Aether durch Schütteln mit 1 Mol.  $\text{Ag}_2\text{O}$  den Aethylester liefert,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , höchst unbeständiges Oel vom Sdp.  $149^\circ$ . Beim Eindampfen oder mehrtägigen Stehen mit dem vierfachen Volum Wasser oder theilweise schon für sich geht der Aethylester unter Alkoholabspaltung und Condensation zweier Moleküle in

das Glycocollanhydrid,  $\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ , über, aus heissem Wasser oder verdünntem Weingeist in langen Tafeln krystallisierend; Smp.  $275^\circ$  unter Bräunung.

Glycocollamid  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . Wasserlösliche Substanz, reagirt alkalisch.

**Methylglycocoll, Sarkosin**,  $\text{CH}_2(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , bildet sich beim Kochen von Kreatin oder Caffein mit Barytwasser und lässt sich synthetisch durch Einwirkung von concentrirtem wässrigen Methylamin auf Chloressigester,  $\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , darstellen. Rhombische Säulen, in Wasser sehr leicht, in Alkohol nur wenig löslich. Schmilzt unscharf gegen  $215^\circ$  unter theilweisem Zerfall in  $\text{CO}_2$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , und Bildung von Sarkosinanhydrid,  $\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$ , das aus Alkohol in Prismen vom Smp.  $150^\circ$  krystallisirt.

**Betaïn, Trimethylglycocoll, (Oxyneurin)**,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}]\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Findet sich in der Runkelrübe (*Beta vulgaris*), bei deren Verarbeitung auf Zucker es in der Melasse angehäuft wird. Es entsteht durch gemässigte Oxydation des Cholins (Bilneurins),  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{OH}]\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ . Künstlich erhält man es beim Erhitzen von Glycocoll mit 3 Mol. Methyljodid, Aetzkali und Methylalkohol, oder aus Monochloressigsäure und Trimethylamin (wobei das Chlorhydrat gebildet wird). — Betaïn setzt sich aus Alkohol in grossen glänzenden, aber zerfliesslichen Krystallen ab; bei  $100^\circ$  oder über Schwefelsäure verliert es  $1\text{H}_2\text{O}$ . Als einsäurige Base bildet es Salze, wie das Chlorhydrat,  $\text{CH}_2[\text{N}(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}]\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , luftbeständige, in Wasser leicht lösliche monocline Tafeln.

Auch äthylirte Glycocolle sind bekannt, ferner ein acetylirtes, die einbasische, leicht lösliche Acetursäure,  $\text{CH}_2(\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

Neben dem Glycocoll,  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , entstehen beim Erhitzen der Chloressigsäure,  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , mit concentrirtem wässrigen Ammoniak noch Diglycolamidsäure,  $\text{NH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$ , und die Triglycolamidsäure,  $\text{N}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_3$ , beides in Wasser schwerlösliche krystallinische Säuren aus denen sich weitere Amide darstellen lassen.

**Alanin ( $\alpha$ -Amidopropionsäure)**,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Aus Aldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure, oder aus  $\alpha$ -halogensubstituirtten Propionsäuren mit Ammoniak. Nadeln, in 5 Th. Wasser löslich, von neutraler Reaction und süßem Geschmack. Schmilzt und sublimirt gegen  $255^\circ$  unter theilweiser Zersetzung in  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}_2$  und  $\text{CO}_2$ .

$\beta$ -Amidopropionsäure,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Wasserlösliche Prismen; Smp.  $196^\circ$  unter Zerfall in Acrylsäure und  $\text{NH}_3$ .

**Amidobuttersäuren**,  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , mehrere isomere Modificationen.

$\alpha$ -Amidobuttersäure,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus  $\alpha$ -Brombuttersäure, in Wasser sehr löslich.  $\beta$ -Amidobuttersäure,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus Crotonsäure und  $\text{NH}_3$  (B. 21, R. 528.).  $\gamma$ -Amidobuttersäure,  $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus Phtalimidotrimethylencyanid; Smp.  $184^\circ$  (B. 22, 3338.). Geht in Pyrrolidon über.

$\alpha$ -Amidoisobuttersäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , u. a. aus Blausäureaceton  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CN}$  mit alkoholischem Ammoniak, und Verseifen des so gebildeten Nitrils  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CN}$  durch Salzsäure; grosse monocline Tafeln, gegen  $220^\circ$  sublimierend.

**Amidovaleriansäuren**,  $\text{C}_4\text{H}_9(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ .

$\alpha$ -Amidovaleriansäure,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , aus Butylaldehydammoniak, Blausäure und Salzsäure; aus  $\alpha$ -Bromvaleriansäure; bei der Oxydation des Coniins mit Kaliumpermanganat. Glänzende, sublimirbare Blättchen.

$\gamma$ -Amidovaleriansäure,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Durch Reduction des Lävulinsäurephenylhydrazons; in Wasser sehr leicht, in Alkohol fast gar nicht lösliche weisse Krystallmasse, die bei  $193^\circ$  (uncorr.) schmilzt. Sie liefert als  $\gamma$ -Amido-

säure bei stärkerem Erhitzen ein (lactonartiges) destillirbares Anhydrid von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ , bei  $249^\circ$  siedend und in einer Kältemischung erstarrend, an der Luft zerfliesslich und durch Kochen mit Barytwasser wiederum die so am leichtesten zugängliche Säure liefernd.

$\delta$ -Amidovaleriansäure,  $\text{CH}_3(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , durch Oxydation von vorher zweckmässig benzoylirtem Piperidin; die Säure schmilzt bei  $157$ – $158^\circ$  und zerfällt dabei unter Ringschliessung in Wasser und ihr inneres Anhydrid, ein Ketopiperidin,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O} \cdot \text{NH}$  (Smp.  $40^\circ$ , Sdp.  $256^\circ$ ) (B. 21, 2238.).

$\alpha$ -Amidoisovaleriansäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Glänzende Blättchen, sublimirbar.  $\beta$ -Amidoisovaleriansäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Durch Reduction von Nitrosovaleriansäure.

**Amidocaprönsäuren**,  $\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Wichtig ist besonders  $\alpha$ -Amidocaprönsäure, **Leucin**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Wurde von Proust 1818 unter den Fäulnissproducten des Käses entdeckt; bald darauf wurde es auch durch die Zersetzung thierischer Stoffe, besonders der Eiweisskörper, vermittelt Schwefelsäure erhalten. Aus dem Eiweiss durch Verdauungsfermente gebildet, findet sich das Leucin (wie auch das Tyrosin und die Asparaginsäure, s. u.) sehr häufig in thierischen Säften. Es bildet dünne, fettglänzende Blättchen, bei  $18^\circ$  in 45 Th. Wasser und in ca. 1000 Th. Alkohol löslich; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, rasch erwärmt schmilzt es bei  $170^\circ$  unter Zersetzung. Das Leucin besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom; dementsprechend ist auch das, bei Spaltung der Eiweisskörper vermittelt Salzsäure gewonnene Leucin linksdrehend; da es nun durch Kochen mit Barytwasser optisch inactiv wird, führt auch die Zersetzung des Eiweiss mit Barytwasser direct zu optisch inactivem Leucin. Wie die anderen Amidosäuren liefert das Leucin salzartige Verbindungen besonders mit Schwermetallen, aber auch mit Säuren.

Von höheren Amidosäuren wurden u. a. durch Einwirkung von Ammoniak auf monobromirte Fettsäuren erhalten:  $\alpha$ -Amidopalmitinsäure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}(\text{NH}_2)\text{O}_2$ , weisses Krystallpulver;  $\alpha$ -Amidostearinsäure,  $\text{C}_{18}\text{H}_{35}(\text{NH}_2)\text{O}_2$ , Smp.  $221$ – $222^\circ$ .

Diamidofettsäuren s. Klebs, Z. f. physiol. Ch. 1894. 19, 301. Diamidessigs., -propions., -valerians. oder Ornithin, -caprönsäure oder Lyin. Feste krystallinische Verbindungen.

### Amidosäuren $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_n \text{H}_{2n-1}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ .

Wie die Amidoderivate der einbasischen Säuren, sind auch diejenigen der Dicarbonsäuren von Interesse durch ihr Auftreten in Organismen oder als Spaltungsproducte der Eiweisskörper.

**Amidomalönsäure**,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , durch Reduction von nitrosomalönsaurem Kalium vermittelt Natriumamalgam in wässriger Lösung. Glänzende krystallwasserhaltige Prismen, deren wässrige Lösung beim Erwärmen glatt in Glycocoll und  $\text{CO}_2$  zerfällt.

**Asparaginsäure**, Amidobernsteinsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, kann als Aepfelsäure aufgefasst werden, deren alkoholisches (OH) durch  $(\text{NH}_2)$  ersetzt ist. Der optisch inactiven, der natürlichen linksdrehenden sowie der rechtsdrehenden Aepfelsäure entsprechen analoge Modificationen der Asparaginsäure.

Die natürlich vorkommende, linksdrehende Asparaginsäure (Plisson 1827) bildet sich namentlich auch aus Asparagin (s. u.) durch etwa dreistündiges Kochen mit überschüssiger Salzsäure (besser noch mit genau 2 Mol.  $\text{ClH}$ ); man dampft die Salzsäureverbindung ab, neutralisirt das wiederum Gelöste zur Hälfte mit Ammoniak, und lässt die vereinigte Lösung krystallisiren. — Die Säure findet sich auch in der Rübenzuckermelasse in Folge einer Zersetzung von Asparagin. — Aus Eiweisstoffen erhält man Asparaginsäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure.

Aus wässriger Lösung krystallisirt die Asparaginsäure in rhombischen Blättchen oder Säulen, die bei  $0^\circ$  ca. 380 Th., bei  $100^\circ$  aber 18.5 Th. Wasser zur Lösung brauchen. Als Amidosäure gibt sie salzartige Verbindungen sowohl mit Säuren, wie mit Basen. In wässriger oder essigsaurer Lösung lenkt sie die Polarisationssebene des Lichts nur schwach, in alkalischer Lösung dagegen stärker nach links ab. Durch salpetrige Säure wird sie in gewöhnliche Aepfelsäure übergeführt.

Salzsaure Asparaginsäure,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4 \cdot \text{HCl}$ , rhombische zerfliessliche Prismen. Asparaginsäures Baryum,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ , Prismen, durch Lösen der Asparaginsäure in Barytwasser.

Asparaginsäureester aus Brombernsteinsäureester mit alkoholischem Ammoniak (B. 20, R. 510; 512; 22, R. 241 und 243; 23, R. 561.)

Die optisch inactive Asparaginsäure entsteht beim Erhitzen der activen Modificationen resp. ihrer Salze und ist auf verschiedenen Wegen synthetisch darstellbar. Man erhält sie u. a. durch Kochen des sog. Fumarimids (S. 222) mit Salzsäure. Monocline Krystalle, bei  $13.5^\circ$  in 208 Th. Wasser löslich. Gibt inactive Aepfelsäure.

$\beta$ -Asparagin,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Das Linksasparagin,  $\beta$ -l-Asparagin, wurde von Vauquelin und Robiquet 1805 entdeckt. Es findet sich in zahlreichen Pflanzen, besonders in deren Keimen, und ist für die Entwicklung derselben von grosser Bedeutung, indem es aus den Albuminaten gebildet wird und auch wieder in solche übergeht. Man trifft es z. B. in den Spargeln, Erbsen, Bohnen, Wicken, Getreidekeimen, Runkelrüben u. s. f. Die wässrige Lösung dreht nach links. Man hat indessen auch das rechtsdrehende Asparagin aus Wickenkeimlingen erhalten (Piutti, B. 19, 1691); ferner entsteht es neben dem linksdrehenden, durch mehrere synthetische Bildungsweisen. Beide Stereoisomeren vereinigen sich in wässriger Lösung nicht zu einer racemischen Verbindung.

Zur Gewinnung des Asparagins wird der wässrige Auszug keimender Leguminosen eingedampft. Grosse rhombische Krystalle, mit  $1\text{H}_2\text{O}$ , bei  $0^\circ$  in 105 Th., bei  $100^\circ$  in ca. 2 Th. Wasser löslich; in Alkohol und Aether unlöslich.

**Constitution des Asparagins.** Die beiden stereoisomeren Oximidobernsteinäthersäuren,  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (so constituirt, weil beide unter  $\text{CO}_2$ -austritt denselben Oximidopropionsäureester  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_3$ , Smp.  $94^\circ$ , Sdp.  $238^\circ$ , geben) liefern bei der Reduction inactive  $\alpha$ -Amidobernsteinäthersäure  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Smp.  $165^\circ$ , die mit  $\text{NH}_3$  ein von dem gewöhnlichen  $\beta$ - verschiedenes  $\alpha$ -Asparagin,  $\text{CO}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Smp.  $215^\circ$ , liefert. — Andererseits entsteht bei der Reduction von Oxalessigesteroxim mit Natriumamalgam ausser der  $\alpha$ -Säure Smp.  $165^\circ$  noch die damit isomere  $\beta$ -Amidobernsteinäthersäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Smp.  $200^\circ$ ; diese gibt mit Ammoniak ein Gemenge der beiden optisch activen gewöhnlichen Asparagine, welche mithin  $\beta$ -Asparagine  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2$  sind.

Das Asparagin vereinigt sich mit Säuren, wie auch mit Basen oder mit gewissen Salzen; z. B. salzsaures Asparagin,  $C_4H_7N_2O_3 \cdot HCl$ , grosse Krystalle; amidosuccinaminsaures Kupfer,  $(C_4H_7N_2O_3)_2Cu$ , in kaltem Wasser fast unlösliche blaue Krystalle.

**Diamidobernsteinsäure**  $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Reducirt man das Diphenylhydrazon der Dioxyweinsäure mit Natriumamalgam, dann entstehen zwei stereoisomere Diamidobernsteinsäuren. Die eine ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer, in Mineralsäuren und Alkalien dagegen leicht löslich und sublimirt theilweise; sie entspricht der Mesoweinsäure, in die sie durch salpetrige Säure übergeführt wird. Zugleich entsteht eine in Wasser leichter lösliche racemische Diamidobernsteinsäure, beim Erhitzen verkohlend; dieselbe liefert mit salpetriger Säure die in zwei optisch active Componenten spaltbare Traubensäure (B. 26, 1980).

**d-Glutaminsäure, Amidoglutarsäure, Derivat der normalen Säure**,  $CO_2H \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Das Amid dieser Säure (Glutamin, s. u.) findet sich neben Asparagin im Runkelrübensaft. Die freie Säure entsteht neben anderen Amidosäuren beim Kochen von Pflanzenalbuminaten, z. B. Mucedin (dem in 82 proc. Alkohol löslichen Bestandtheil des Roggenbrotes), mit verdünnter Schwefelsäure; ebenso aus fettfreiem Casein durch mehrtägiges Kochen mit verdünnter Salzsäure und Zinnchlorür. Die Glutaminsäure krystallisirt aus wässriger oder weingeistiger Lösung in stark glänzenden rhombischen Krystallen, die sich in 100 Th. Wasser von  $16^\circ$  lösen. Sie schmilzt unter Zersetzung bei ca.  $202^\circ$ . In wässriger saurer Lösung dreht sie die Polarisationssebene stark nach rechts.

Bewirkt man die Spaltung der Eiweisskörper durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150 bis  $160^\circ$  unter Druck, dann erhält man eine gleich krystallisirende, aber optisch inactive Glutaminsäure, indem unter dem Einfluss der hohen Temperatur die Hälfte der Molecüle linksdrehend und hierdurch die Mischung optisch neutral wird. Die inactive Glutaminsäure ist bereits in ca. 60 Th. Wasser von  $19^\circ$  löslich. Schimmelpilze (*Penicillium glaucum*), die in Anwesenheit von Nährsalzen auf sie einwirken, verzehren die rechtsdrehenden Molecüle zuerst, und es verbleibt linksdrehende Glutaminsäure, die ebenso stark nach links ablenkt, wie die gewöhnliche Säure nach rechts. Auch durch öfteres Umkrystallisiren spaltet sich die active Säure in die activen Componenten. Litt. s. B. 27, R. 268.

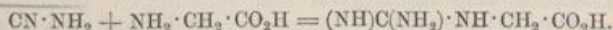
i-Pyroglytaminsäure,  $CO_2H \cdot \overline{CH} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH$ , Smp.  $183^\circ$ , bildet sich aus Glutaminsäure bei  $190^\circ$ , und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Pyrrol,  $CO_2$  und  $H_2O$ .

**Glutamin** (Amidoglutarsäureamid),  $(CO_2 \cdot NH_2) \cdot C_3H_5(NH_2) \cdot (CO_2H)$ , scheint für die Pflanzenkeime von ähnlicher Bedeutung zu sein, wie das Asparagin, wurde indessen bisher nur vereinzelt nachgewiesen. Feine Nadeln, in 25 Th. Wasser von  $16^\circ$  löslich.

### Guanidinessigsäure und Derivate.

Von allen stickstoffhaltigen Endproducten findet sich keines im thierischen Körper in gleicher Menge wie das Kreatin, von dem allein in den Muskeln gegen 100 gr enthalten sind: in den Harn geht es als solches nur in geringer Menge über, bildet aber vielleicht eine Vorstufe des Harnstoffs.

Guanidinessigsäure, Glycoeyamin,  $(NH)C(NH_2) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , scheidet sich beim mehrtägigen Stehen einer ammoniakalischen Lösung von Cyanamid und Glycocoll ab:

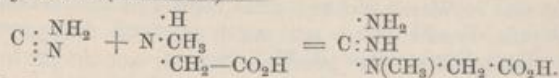




Acusserst feine Nadelchen, in etwa 200 Th. kalten Wassers löslich; in Alkohol unlöslich. Verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen.

Glycoeyamidin,  $(\text{NH})\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ , beim Erhitzen von Glycoeyaminchlorhydrat auf  $160^\circ$ , in Folge Wasseraustritts. Sehr leicht lösliche Blättchen; starke Base.

**Kreatin** (Methylguanidinessigsäure),  $(\text{NH})\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , findet sich namentlich in den Muskeln vor. Synthetisch aus Cyanamid und Methylglycocol (Sarkosin):



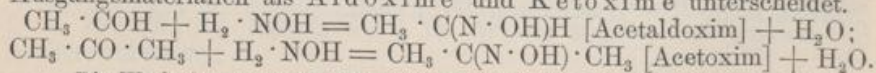
Aus Fleischextract stellt man das Kreatin dar, indem man die Lösung in 20 Th. Wasser mit Bleiessig fällt, den Niederschlag mit  $\text{H}_2\text{S}$  entbleit und das Filtrat eindampft. Das Kreatin krystallisirt in monoklinen Prismen mit  $1 \text{ H}_2\text{O}$ , das bei  $100^\circ$  entweicht. Es löst sich in 75 Th. Wasser bei  $18^\circ$ , reagirt neutral und besitzt einen schwach bitteren Geschmack. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin. Mit Mineralsäuren bildet es krystallisationsfähige Salze; erwärmt man es jedoch mit Säuren, so verwandelt es sich in Kreatinin.

*dun?!*

**Kreatinin** (Methylglycoeyamidin),  $(\text{NH})\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} - \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \end{array}$ . Entsteht leicht aus Kreatin und findet sich stets in sehr kleinen Mengen im Harn (täglich ca. 1 gr.). Es erscheint in monoklinen Prismen, die sich bei  $16^\circ$  schon in ca. 12 Th. Wasser, schwerer in Alkohol lösen; von alkalischer Reaction und als starke Base sogar Ammoniak austreibend, bildet es mit Säuren gut krystallisirende Salze; mit Salzen, wie  $\text{ZnCl}_2$ , erhält man charakteristische Doppelsalze:  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O})_2\text{ZnCl}_2$ , wird in feinen Nadelchen gefällt. Durch Einwirkung von Alkalien geht das Kreatinin unter Wasseraufnahme wieder leicht in Kreatin über. Kochen mit Barytwasser verwandelt unter Ammoniakabspaltung in Methylhydantoïn (s. d.).

### Isonitrosoverbindungen (Oxime).

Aus Aldehyden,  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{H}$ , und Ketonen,  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$ , erhält man durch Hydroxylamin,  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$ , Isonitrosoverbindungen, die man als Oxime (V. Meyer 1882) bezeichnet, und mit Rücksicht auf ihre Ausgangsmaterialien als Aldoxime und Ketoxime unterscheidet.

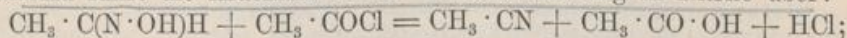


Die Wechselwirkung von Aldehyden und Hydroxylamin vollzieht sich in wässrigen oder weingeistigen Lösungen meist schon in der Kälte, wenn man den Aldehyd (1 Mol.) mit salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol.) und Natriumcarbonat ( $\frac{1}{2}$  Mol.) zusammenbringt; lösliche Aldoxime werden nach einiger Zeit mit Aether ausgeschüttelt. Ebenso leicht reagirt das Aceton und einzelne Ketone; bei anderen Substanzen dieser Körperklasse muss man dagegen die Umsetzung durch Erwärmen auf dem Wasserbade oder im Einschmelzrohr hervorrufen; mitunter empfiehlt es sich sogar, die „Oximierung“ in stark alkalischer Lösung (mit 3 Mol.  $\text{NaOH}$  auf 1 Mol.  $\text{H}_2\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{HCl}$ ) auszuführen.

Die Aldoxime sind im Beginn der homologen Reihe nicht leicht erstarrende, destillirbare Flüssigkeiten, weiter hinauf stets fest und kry-

stallinisch; mit wachsendem Alkyl lösen sie sich in Wasser immer schwieriger auf. Auch die theils schön krystallisirenden, theils flüssigen Glieder der Acetoximreihe sind unzersetzt flüchtig. Die Oxime besitzen die Eigenschaften schwacher Säuren und sind daher in Alkalien löslich. Einzelne vermögen sich auch mit Säuren zu verbinden, wie z. B. Acetoxim mit Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung die Verbindung  $C_2H_7NO \cdot HCl$  pulverig abscheidet. Beim Erwärmen mit Säuren zerfallen sie unter Wasseraufnahme, indem ihre Componenten regenerirt werden:

(z. B.  $CH_3 \cdot C(N \cdot OH)H + H_2O = CH_3 \cdot COH + H_2N \cdot OH$ ). Essigsäurechlorid führt die Aldoxime durch Wasserentziehung in Nitrile über:



die Ketoxime werden dagegen durch dieses Reagenz in Acetylverbindungen wie z. B.  $CH_3 \cdot C(N \cdot O \cdot C_2H_5O) \cdot CH_3$  übergeführt. Durch Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung werden die Oxime zu Aminen reducirt ( $C : N \cdot OH$  gibt  $CH \cdot NH_2$ ).

Eine eigenthümliche Umlagerung  $R \cdot C(N \cdot OH) \cdot R^I = R \cdot NH \cdot CO \cdot R^I$  erleiden die Acetoxime durch Einwirkung wasserentziehender Agentien, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Acetylchlorid, u. s. w. (B. 19, 988; 20, 500, 1507, 2580.).

In demselben Sinne wie mit Aldehyden und Ketonen reagirt das Hydroxylamin mit allen Substanzen, in denen die Gruppe  $\cdot CO \cdot$  enthalten ist, also mit Ketonalkoholen (Kohlehydraten) und Ketonensäuren; desgleichen mit einzelnen Säureanhydriden (Phtalsäureanhydrid); Orthodiketone reagiren mit 1 Mol.  $H_2N \cdot OH$ , andere Diketone dagegen mit 2 Mol.  $H_2N \cdot OH$ , indem sich Dioxime, die sogenannten Glyoxime, bilden.

**Aldoxime.** Formoxim,  $H_2C(N \cdot OH)$ , flüssig, Sdp. 85°. Es ist nur in Lösungen und im Dampfzustande beständig, und polymerisirt sich leicht zu festem Triformoxim. Acetaldoxim,  $CH_3 \cdot CH(N \cdot OH)$ . Bleibt leicht flüssig; Smp. 47°; Sdp. 115°; mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Propionaldoxim,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(N \cdot OH)$ , Smp. 40°; Sdp. 130–132°. Isobutyraldoxim,  $(CH_3)_2CH \cdot C(N \cdot OH)H$ , Sdp. 139°. Isovaleraldoxim,  $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(N \cdot OH)$ , Smp. 48.5°; Sdp. 164–165°. Oenanthaldoxim,  $CH_3 \cdot (CH_2)_6 \cdot C(N \cdot OH)H$ , grosse Tafeln; Smp. 55.5°; Sdp. 195°. Myristinaldoxim,  $CH_3 \cdot (C_2H)_2 \cdot C(N \cdot OH)H$ , Smp. 82°.

**Glyoxim,**  $C(N \cdot OH)H \cdot C(N \cdot OH)H$ , aus 1 Mol. Glyoxal und 2 Mol. Hydroxylamin; man schüttelt die wässrige Lösung nach eintägigem Stehen mit Aether aus. Leicht sublimirbare rhombische Tafeln; Smp. 178°; in warmem Wasser, Alkohol und Aether un schwer löslich. Essigsäureanhydrid liefert mit dem Glyoxim zunächst ein Diacetat,  $C(N \cdot O \cdot C_2H_5O)H \cdot C(N \cdot O \cdot C_2H_5O)H$ , Smp. 120°, das beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Dicyan entwickelt.

**Acetoxim,**  $(CH_3)_2 \cdot C : N \cdot OH$ . Grosse Prismen. Smp. 60°. Sdp. 136°. Sehr flüchtig. In Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Zerfällt durch Erwärmen mit Säuren in Hydroxylamin und Aceton; seine Alkyläther geben ebenso alkylirte Hydroxylamine.

**Isonitrosoacetone,**  $CH_3 \cdot CO \cdot CH : N \cdot OH$ . Durch Einwirkung von  $NO_2H$  auf Acetessigsäure:  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H + NO_2H = CH_3 \cdot CO \cdot CH(NOH) + CO_2 + H_2O$ . Man löst 4.5 gr Acetessigeste in 2.1 gr Kalihydrat und 80 gr Wasser, setzt 2.5 gr Natriumnitrit in 10 gr Wasser hinzu und säuert nach 24 Stunden an. — Aus dem Aceton selbst mit 1 Mol. Amylnitrit (in Gegenwart von Salzsäure oder Natriumalkoholat):  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + NO \cdot O \cdot C_2H_5 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(NOH) + C_2H_5 \cdot OH$ . Silberglänzend, Smp. 65°. Nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig. Löst sich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe. Zinn und Salzsäure geben Ketin (Dimethylpyrazin)  $C_6H_8N_2$ .

Homologe Isonitrosokörper werden ebenso aus den monoalkylirten Essigestern gewonnen, oder direct aus Ketonen durch Einwirkung von Amylnitrit (B. 28, 1513.).

Methylglyoxim (Acetoximsäure),  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$ . Aus Hydroxylamin und Isonitrosoaceton (oder unsymm. Dichloraceton). Smp. 153°. Krystallinisch; in Wasser schwer löslich und sauer reagirend. Unzersetzt sublimirbar.

Diisonitrosoaceton,  $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NOH})$ . Aus Acetondicarbonensäure und  $\text{NO}_2\text{H}$ . Smp. 144°. Leicht zersetzlich.

Trinitrosopropan,  $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$ , aus dem vorigen und Hydroxylamin. In heissem Wasser reichlich löslich. Aus Alkohol farblose Nadeln. Smp. 171°.

Methyläthylacetoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ , Sdp. 152—153°. Diäthylacetoxim,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , flüssig, Sdp. 163°. Methylisopropylacetoxim  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , Sdp. 157°.

Methyltertiärbutylacetoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ , Smp. 74—75°. Dipropylacetoxim,  $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$ , Sdp. ca. 195°.

Methylnonylacetoxim,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot (\text{CH}_2)_8 \cdot \text{CH}_3$ , Smp. 42°. Lauroxim,  $\text{C}_{11}\text{H}_{23} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})_2 \cdot \text{C}_{11}\text{H}_{23}$ , Smp. 39°. Myristoxim,  $\text{C}_{13}\text{H}_{27} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_{13}\text{H}_{27}$ , Smp. 51°. Palmitoxim,  $\text{C}_{15}\text{H}_{31} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{31}$ , Smp. 59°. Stearoxim,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35}$ , Smp. 63°.

Die Isonitrososäuren erhält man aus den Ketonensäuren  $\text{C}_n \text{H}_{2n-2} \text{O}_3$ , oder deren Estern bei Einwirkung von salpetriger Säure oder Hydroxylamin, als feste, in Wasser lösliche, aber nicht destillirbare Substanzen.

Nitrosoessigsäure,  $\text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus Glyoxyls. und Hydroxylamin, bildet in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , das schon über Schwefelsäure entweicht; trocken schmilzt sie bei 138° unter Zersetzung.  $\alpha$ -Nitrosopropionsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus Brenztraubensäure und Hydroxylamin; krystallinisch, aber nicht schmelzbar und nicht unzersetzt flüchtig; der Aethylester schmilzt bei 94° und siedet fast unzersetzt bei 233°.  $\alpha$ -Nitrosobuttersäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , seidenglänzende Nadeln; Schmelz- und Zersetzungstemperatur 151°.  $\beta$ -Nitrosobuttersäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Prismen, unter Zersetzung bei 140° schmelzend.  $\gamma$ -Nitrosovaleriansäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus Laevulinsäure und Hydroxylamin; leicht lösliche Krystalle, Smp. 95—96°. Dioximidopropionsäure,  $\text{CH}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , existirt in zwei isomeren Formen, einer labileren (Smp. 141—143°) und einer stabileren (Smp. 172°). Entsprechendes wurde für die Dioximidobernsteinsäure beobachtet (B. 24, 1215).

Amidoxylsäuren, (v. Miller), erhält man durch Addition von CNH an Aldoxime und Verseifung der gebildeten Nitrile mittelst kalter conc. Salzsäure.

Amidoxyllessigsäure,  $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , aus Isonitraminessigsäure, glänzende rhombische Tafeln, vom Smp. 135° (B. 28, 2300).

$\alpha$ -Amidoxylbuttersäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , rhomboëdrische Krystalle, bei 167° sich zersetzend.  $\alpha$ -Amidoxylisobuttersäure, B. 29, 62. —  $\alpha$ -Amidoxylvaleriansäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , schmilzt gegen 156° unter Zersetzung. (B. 26, 1548.).

Ueber Hydroxylamininessigsäure,  $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , s. B. 26, 1567; 27, 3350.

Als Hydroxamsäuren bezeichnet man gut krystallisirende Verbindungen  $\text{R} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})(\text{OH})$  von säureähnlichem Verhalten. In der aliphatischen Reihe werden dieselben am zweckmässigsten durch Einwirkung von freiem oder salzsaurem Hydroxylamin auf Säreamide gewonnen:  

$$\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 + \text{NH}_2 \cdot \text{OH} = \text{NH}_3 + \text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})(\text{OH})$$

Acethydroxamsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})(\text{OH})$ . Aus Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin beim Stehenlassen; die wässrige Lösung hinterlässt nach der Reinigung durch

das Kupfersalz hindurch ein krystallisirtes Hydrat mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; im Vacuum verliert es das Krystallwasser, schmilzt dann bei  $87-88^\circ$  und zersetzt sich gegen  $100^\circ$  (B. 22, 2854).

Ueber Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxalaether s. B. 27, 1105.

Durch directe Vereinigung von Nitrilen mit Hydroxylamin entstehen die **Amidoxime**  $\text{R}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})(\text{NH}_2)$ , krystallinische Substanzen, die sich mit Säuren verbinden und beim Erwärmen leicht zerfallen.

Methenylamidoxim (Isuretin),  $\text{CH}(\text{N}\cdot\text{OH})(\text{NH}_2)$ , isomer mit dem Harnstoff und beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in diesem ähnlichen Prismen krystallisirend. Schmilzt und zersetzt sich bei  $104-105^\circ$ . In Wasser leicht lösliche einsäurige Base.

Aethenylamidoxim,  $\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})(\text{NH}_2)$ , leicht lösliche Nadeln. Smp.  $135^\circ$ .

Stearamidoxim,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})(\text{NH}_2)$ , Smp.  $106.5^\circ$ . (B. 26, 2845.)

Man kennt **Alkylhydroxylamine**, in denen entweder der Wasserstoff der  $\text{H}_2\text{N}$ -gruppe, oder derjenige der OH-gruppe, oder aber Wasserstoff aus beiden Gruppen durch Alkoholreste ersetzt ist. Dieselben werden durch Alkylierung von Hydroxylaminderivaten und Spaltung der so erhaltenen Oximäther gewonnen, sind indessen nur wenig untersucht.

$\alpha$ -Methylhydroxylamin, Methoxylamin,  $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{NH}_2$ , bildet ein bei  $149^\circ$  schmelzendes Chlorhydrat; dieses wird unschwer durch Methylierung von Benzaldoxim,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ , und darauffolgende Spaltung des Benzaldoximäthers,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\cdot\text{N}\cdot\text{OCH}_3$ , mit Salzsäure gewonnen. Aus dem entsprechenden Isobenzaldoximäther entsteht ebenso das Chlorhydrat des  $\beta$ -Methylhydroxylamins,  $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}\cdot\text{HCl}$ , Smp.  $88-90^\circ$ ; die freie  $\beta$ -Verbindung schmilzt bei  $42^\circ$  und siedet unter  $15\text{ mm}$  bei  $62.5^\circ$ . —  $\alpha$ -Aethylhydroxylamin, Aethoxylamin,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{NH}_2$ , ist eine bei  $68^\circ$  siedende Flüssigkeit.  $\beta$ -Aethylhydroxylamin,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$ , schmilzt bei  $60^\circ$ . — Aethoxyläthylamin,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , riecht nach Häringslake, siedet bei  $83^\circ$ . — Triäthylhydroxylamin,  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , wurde anscheinend als eine bei  $98-100^\circ$  siedende Flüssigkeit erhalten. — Ueber ein isomeres Triäthylhydroxylamin, richtiger Triäthylaminoxyd,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}$ , eine farblose, dicke Flüssigkeit, Sdp.  $154-157^\circ$ , vgl. B. 21, R. 479; 22, R. 590.

### Nitrosamine.

Man nimmt in einer nicht sehr grossen Anzahl von Substanzen die Nitrosylgruppe NO, das Radical der salpetrigen Säure, an und bezeichnet dieselben als Nitrosoverbindungen. Häufig begegnet man der Nitrosogruppe in Verbindung mit Stickstoff: Nitrosamine, gelbe, für sich oder mit Wasserdampf unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, bilden sich bei Einwirkung von salpetriger Säure auf secundäre Amine (Imine) basischen Charakters, wie Diäthylamin  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ , welches Diäthylnitrosamin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{NO}$  liefert. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure erhält man aus den Nitrosaminen die Hydrazine (s. d.). Concentrirte Salzsäure zerlegt wieder in Diamine und salpetrige Säure.

Nitrosodimethylamin (Nitrosodimethylin),  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{NO}$ , wird erhalten, indem man eine mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Lösung des Chlorhydrats (2:1 Wasser) langsam mit 1.8 Thln.  $\text{NaNO}_2$  in 2 Thln. Wasser mischt, abdestillirt und das mit Schwefelsäure versetzte Destillat nochmals übertreibt. Schliesslich wird durch Zufügen von Pottasche Nitrosodimethylin als gelbliches Oel abgeschieden; Sdp.  $150^\circ$ .

Nitrosodiäthylamin (Nitrosodiäthylin),  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{NO}$ , durch Destillation der neutralen Lösung eines Diäthylaminsalzes mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Kaliumnitrit, als gelbliches Oel; Sdp.  $177^\circ$ .

Zu den Nitrosaminen kann man die Nitrosoharnstoffe rechnen.

Nitrosomethylharnstoff,  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , aus Methylharnstoffnitrat und Natriumnitrat in gelblichen Blättchen, Schmelz- und Zersetzungstemperatur  $123-124^\circ$ .

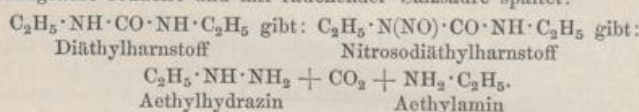
Nitrosodiäthylharnstoff,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Rothe Tafeln; Smp.  $5^\circ$ .

Direct an Kohlenstoff gebunden findet man die Nitroso-Gruppe neben der Nitro-Gruppe in den sogenannten Pseudonitrolen, z. B. dem Propylpseudonitrol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$  (s. d.).

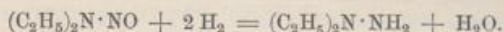
### Hydrazine $\text{C}_n \text{H}_{2n+1} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ .

Dem wichtigen Phenylhydrazin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , Hydrazobenzol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und anderen ähnlichen aromatischen Hydrazinen analog zusammengesetzt sind einige mono- und dialkylierte Derivate des Diamids  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ , wie z. B. Aethylhydrazin,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ ; Diäthylhydrazin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$  u. s. f. Diese letzteren sind ölige und leicht flüchtige, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, an der Luft rauchende und stark ammoniakalisch riechende Basen, die sich mit 1 oder 2 Säureäquivalenten zu Salzen verbinden (E. Fischer).

Sowohl die mono-, wie auch die dialkylierten Hydrazine bilden sich durch Reduction geeigneter Nitrosoverbindungen. Die monoalkylierten oder primären Hydrazine lassen sich aus einfach oder doppelt alkylierten Harnstoffen gewinnen, indem man diese mittelst salpetriger Säure in Nitrosoharnstoffe überführt und letztere durch Zinkstaub und Essigsäure reducirt und mit rauchender Salzsäure spaltet:



Die dialkylierten oder secundären Hydrazine entstehen durch Reduction der Nitrosamine (s. o.) mit Zinkstaub und Essigsäure; aus der Bildungsweise ergibt sich die Constitution:



Die secundären Hydrazine vereinigen sich leicht mit Alkyljodiden zu Ammoniumjodiden, wie  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{J} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{NH}_2)\text{J}$ , welche durch Alkalien nicht zerlegt werden, aber mit Silberoxyd Ammoniumbasen liefern. Durch Quecksilberoxyd werden die secundären Hydrazine zu „Tetrazonen“,  $\text{R}_4\text{N}_4$ , oxydirt.

Methylhydrazin,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , aus Nitrosomethylharnstoff, flüssig; Sdp.  $87^\circ$ .

Aethylhydrazin,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$ , aus Nitrosodiäthylharnstoff, fl.; Sdp.  $99.5^\circ$  (709 mm).

$\alpha$ -Dimethylhydrazin,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ , aus Nitrosodimethylamin, fl.; Sdp.  $62.5^\circ$  (717 mm).

Tetramethyltetrazon,  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ , aus Dimethylhydrazin und  $\text{HgO}$ , gelbes Oel, bei  $130^\circ$  destillirend, aber schon bei wenig höherer Temperatur heftig explosiv.

$\alpha$ -Diäthylhydrazin,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{NH}_2$ , aus Nitrosodiäthylamin, bei  $96-99^\circ$  siedende Flüssigkeit; vereinigt sich mit Jodäthyl zu Triäthylazoniumjodid,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}(\text{NH}_2)\text{J}$ , leicht lösliche Nadeln. Tetraäthyltetrazon,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel. s-Diäthylhydrazin,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , Sdp.  $86^\circ$ .

Interessante Azo- und Hydrazoverbindungen wurden neuerdings (von Thiele) aus Nitro- und Amidoguanidin dargestellt. Nitroguanidin,  $\text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{NH}(\text{NO}_2)$ , entsteht aus Guanidinhodanat mit rauchender Salpeterschwefelsäure; Smp.  $230^\circ$ . Zinkstaub mit Eisessig reducirt zu Amidoguanidin, dessen Nitrat  $\text{CH}_5\text{N}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$  oxydirt wird zu Azodicarbonamidinnitrat,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{HNO}_3$ ; gelbes Krystallpulver, verpufft bei  $180^\circ$ . Reduction verwandelt in das wasserstoffreichere Hydrazodicarbonamidinnitrat  $\text{NH}_2(\text{NH})\text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{NH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;

Kochen mit Wasser liefert Azodicarbonamid,  $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , orangerothes

Krystallpulver. Letzteres gibt mit  $H_2S$  Hydrazodicarbonamid von der Formel  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , Täfelchen. Smp.  $245^\circ$ . Aus dem Azoamid wurde noch Azodicarbonsaures Kali dargestellt:  $KO \cdot CO \cdot N \cdot N \cdot CO \cdot OK$ , gelbes luftbeständiges Pulver; verpufft oberhalb  $100^\circ$ . Ueber Azo- und Hydrazocarbonester vgl. B. 27, 773.

Carbaminsäurehydrazid (Semicarbazid),  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ , aus Harnstoff und Hydrazinhydrat bei  $100^\circ$ ; farblose Prismen von Smp.  $96^\circ$ .

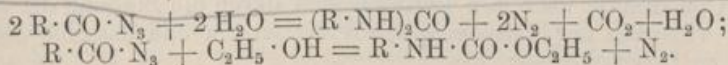
Carbohydrazid (Carbazid),  $NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ , aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat bei  $100^\circ$ . Farblose Krystalle vom Smp.  $153^\circ$  (B. 27, 57.).

### Säurehydrazide und Säureazide.

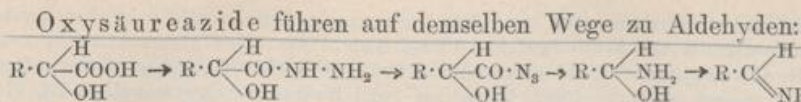
Säurehydrazide, in denen das Hydroxyl der Carbonsäuren durch den Hydrazinrest ersetzt ist (Curtius), erhält man vermittelst Hydrazinhydrat, oft schon in der Kälte, quantitativ aus den Säureestern, Chloriden oder Amiden unter Abspaltung von Alkohol, Salzsäure oder Ammoniak. (B. 26, 403.) Diese Hydrazide erinnern in ihren Eigenschaften sowohl an die ähnlich zusammengesetzten Säureamide, wie an das Hydrazin.

Die primären Säurehydrazide  $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ , sind farblose feste (Formylhydrazid,  $HCO \cdot NH \cdot NH_2$  Smp.  $54^\circ$ ) nicht flüchtige, gut krystallisierende Substanzen, löslich in Wasser und Alkohol. Mit  $HCl$  bilden sie meistens beständige Salze; der Imidowasserstoff ist durch  $Na$  oder Acetyl vertretbar. Sie reduciren wie Phenylhydrazin und condensiren sich mit Aldehyden und Ketonen zu in Wasser unlöslichen tertiären Hydrazinen. — Die secundären symmetrischen Hydrazide  $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot R$  sind beständige schwerlösliche, hochschmelzende farblose Körper, welche sich wie eine Säure verhalten z. B. Diformylhydrazid,  $H \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot COH$ , Smp.  $160^\circ$ .

Die primären Säurehydrazide lassen sich durch salpetrige Säure in Säureazide überführen:  $R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + NO_2H = R \cdot CO \cdot N_3 + 2H_2O$ . Ganz entsprechend der grossen Analogie des Azoimids  $HN_3$  mit dem Chlorwasserstoff  $HCl$ , haben die Säureazide  $R \cdot CO \cdot N_3$  grosse Aehnlichkeit mit den Säurechloriden  $R \cdot CO \cdot Cl$ . Daher setzen sich die Azide mit Alkalien und Säuren um, wie die Säurechloride, und in dieser Weise wurde aus dem Benzoylchlorid der Stickstoffwasserstoff (Anorg. Chemie, II. Aufl., S. 66) dargestellt:  $C_6H_5 \cdot CO \cdot N_3 + 2NaOH = C_6H_5 \cdot CO \cdot ONa + N_3Na + H_2O$ . Eine eigenthümliche Reaction geben die Azide dagegen mit Wasser und Alkohol, indem sie mit Wasser alkylirte Harnstoffe, mit Alkohol dagegen Urethane bilden (vgl. S. 327):



Man hat hier also eine der Reactionen, die gestatten, die Carboxylgruppe durch  $NH_2$  zu ersetzen, indem man schliesslich die entstandenen Harnstoffe oder Urethane noch mit concentrirter Salzsäure erhitzt (B. 27, 781; 29, 1166.).

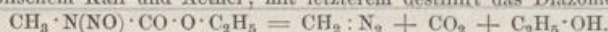


und die letztere Verbindung gibt in der wässrigen Lösung sofort Aldehyd. Auf diese Weise erhält man aus Malonsäureazid: Formaldehyd, aus Aepfelsäure: Amidoacetaldehyd, aus Citronensäure: Diamidoaceton, durch die unbeständige Zwischenverbindung  $\text{CH}_2(\text{NH}_2) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{NH}_2)$ ; aus Weinsäure: Glyoxal; aus Schleimsäure den Aldehyd der Weinsäure.

### Diazoverbindungen.

Das Diazomethan,  $\text{CH}_2:\text{N}_2$  entdeckte v. Pechmann 1894, indem er die (von Bamberger gemachte) Beobachtung über Entstehung von Diazobenzol bei Einwirkung von Alkalien auf Nitrosoacetanilid auf die Fettreihe übertrug.

Um Diazomethan zu erhalten, erwärmt man das giftige Nitrosomethylurethan mit methylalkoholischem Kali und Aether; mit letzterem destillirt das Diazomethan:

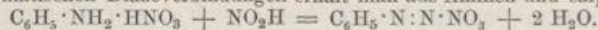


Man erhält es auch aus Dichlormethylamin  $\text{CH}_3 \cdot \text{NCl}_2$  und Hydroxylamin  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$ , indem das unbeständige primäre Reactionsproduct  $\text{CH}_3 \cdot \text{N}:\text{N} \cdot \text{OH}$  Wasser abspaltet.

Diazomethan ist ein gelbes Gas, sein Condensat von dunkelgelben Tröpfchen geräth bei etwa  $0^\circ$  in lebhaftes Sieden. Mit Jod setzt es sich quantitativ in Jodmethylen und Stickstoff um. Natriumamalgam reducirt zu Methylhydrazin. Säuren, Phenole und ähnliche Verbindungen werden meist bei gewöhnlicher Temperatur unter Stickstoffentwicklung in ihre Methyläther verwandelt:  $\text{R} \cdot \text{COOH} + \text{CH}_2:\text{N}_2 = \text{R} \cdot \text{COOCH}_3 + \text{N}_2$ . Cyanwasserstoff gibt Acetonitril:  $\text{HCN} + \text{CH}_2:\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CN} + \text{N}_2$ . Mit ungesättigten Verbindungen erfolgen Condensationen unter Ringschliessung. (B. 27, 1888; 28, 855, 1624, 1682). Im Diazomethan, wie in den nachfolgenden Diazoverbindungen der Fett-

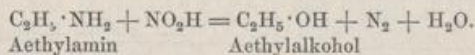
reihe nimmt man die zweiwerthige Gruppe  $\begin{array}{l} \text{N} \\ \diagup \\ \cdot \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$  an, gebunden an ein Kohlenstoffatom.

Die aromatischen Diazoverbindungen erhält man aus Aminen und salpetriger Säure:



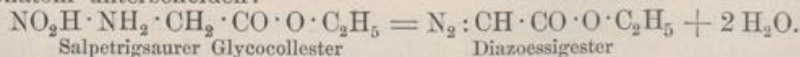
Salpetersaures Anilin                      Salpeters. Diazobenzol

Amine der aliphatischen Reihe werden dagegen durch  $\text{NO}_2\text{H}$  unter Stickstoffentwicklung zersetzt:



Aethylamin                      Aethylalkohol

Es sind jedoch (von Curtius 1883) durch Wasserabspaltung aus den salpetrigsauren Salzen der Amidofettsäureester oder durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Salzsäureverbindungen der Amidofettsäureester Diazofettsäureester dargestellt worden, die in ihrem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den aromatischen Diazoverbindungen zeigen, in ihrer Constitution aber von letzteren sich durch die Bindung der beiden freien Valenzen der Diazogruppe  $\text{N}:\text{N}$  an ein und dasselbe Kohlenstoffatom unterscheiden:



Salpetrigsaurer Glycocollester                      Diazoessigester

Die so erhaltenen Diazoester sind gelbe flüchtige Flüssigkeiten, in Wasser nur wenig löslich, mit Wasserdampf oder im stark luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar. Da das Wasserstoffatom der CH-gruppe

durch Alkalien vertreten werden kann, verhalten sie sich wie schwache Säuren; bei weiterer Einwirkung von Alkali erfolgt Verseifung und man erhält das Salz der Diazosäure und Alkohol. Die Salze der Diazosäuren zerfallen bei Aufbewahren ihrer wässrigen Lösung allmählich; sofortige Zersetzung unter Entbindung von Stickstoff erfolgt beim Zusatz von Mineralsäuren.

**Diazoessigsäureäthylester**,  $N_2 \cdot CH \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ , oberhalb  $-24^\circ$  flüssig; Sdp.  $144^\circ$  (720 mm); besonders in unreinem Zustande oft schon bei tieferer Temperatur explodirend. Mehrwöchentliches Stehenlassen mit viel kaltem Ammoniak verwandelt den Ester in Diazoacetamid  $N_2 \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2$ , durchsichtige goldgelbe Prismen, die bei  $112-114^\circ$  unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. —  $\alpha$ -Diazoopropionsäureäthylester,  $CH_3 \cdot C(N_2) \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ , gelbes, leicht zersetzliches Oel.

Unter der Einwirkung zahlreicher Reagentien verliert der Diazoessigester Stickstoff und an dessen Stelle treten zwei einwerthige Radicale; Kochen mit Wasser liefert Glycolsäureester; mit Alkoholen resultiren Alkylglycolsäureester; mit Säuren (wie Essigsäure) erhält man acetylrte etc. Glycolsäureester; Halogenwasserstoffsäuren liefern halogensubstituirte Fettsäureester, wie z. B.  $CH_2Cl \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ ; Halogene ergeben disubstituirte Fettsäureester, wie z. B.  $CHJ_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$ . — Mit vielen ungesättigten Säuren (Acrylsäure, Fumarsäure etc.) bildet der Diazoessigester interessante Condensationsproducte (s. Trimethylen).

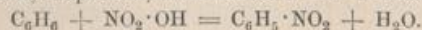
**Triazoessigsäure**,  $C_3H_3N_3(CO_2H)_3$ , entsteht bei Einwirkung von concentrirtem wässrigen Aetzalkali auf Diazoessigester (durch Polymerisation von 3 Mol. Diazoessigsäure) und krystallisirt aus wässrigen Lösungen mit 3 Mol. Wasser in glänzenden, orangefarbenen vierseitigen Tafeln. Sie schmilzt, rasch erhitzt, bei  $152^\circ$ ; auf dem Platinblech erhitzt, verpufft sie unter Blausäureentwicklung. Die neutralen Alkalisalze lassen sich aus heissem Wasser umkrystallisiren. Der Methylester bildet Täfelchen vom Smp.  $167-168^\circ$ ; der Aethylester Prismen vom Smp.  $110^\circ$ ; Ammoniak gibt mit dem Ester Triazoacetamid, glänzende unlösliche Blättchen, noch bei  $300^\circ$  beständig. Bei  $60^\circ$  geht die Triazoessigsäure allmählich in Trimethintriazid,  $C_3H_3N_3$ , über, farblose lange Prismen, Smp.  $78^\circ$ .

Die Triazoessigsäure zerfällt (Curtius 1888) beim Erwärmen mit Wasser oder Mineralsäuren unter Aufnahme von 6 Mol. Wasser in Oxalsäure und Hydrazin (Diamid),  $N_2H_4$ :  $C_3H_3N_3(CO_2H)_3 + 6 H_2O = 3 C_2O_4H_2 + 3 N_2H_4$ . (Vgl. B. 22, R. 133; 134; 196)

### Nitroverbindungen.

Als Nitroverbindungen bezeichnet man Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe oder anderer Substanzen, in welchen Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe, d. h. den einwerthigen Rest  $\cdot NO_2$  der Salpetersäure ersetzt sind, indem der Stickstoff der  $NO_2$ -gruppe direct an Kohlenstoff gebunden ist. Von hervorragender praktischer Bedeutung sind die Nitroverbindungen in der aromatischen Reihe und daher besitzen auch die analogen Abkömmlinge der Fettkörper theoretisches Interesse. Letztere, z. B. das Nitromethan  $CH_3 \cdot NO_2$ , wurden (nachdem vereinzelte Repräsentanten schon länger bekannt waren) fast gleichzeitig von V. Meyer und von Kolbe nach bequemen Methoden dargestellt, und dann namentlich seit 1872 von dem Ersteren einer eingehenden Bearbeitung unterworfen.

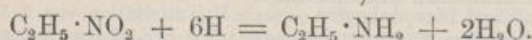
Die Wichtigkeit der aromatischen Nitrokörper beruht auf ihrer bequemen Darstellungsweise durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Naphtalin; man hat z. B. für Nitrobenzol:





Diese Umsetzung ist nach Konowalow (1892) auch in der aliphatischen Reihe von ausgedehnter Anwendbarkeit. (B. 26, R. 878; 28, 1852; 29, 2199.) Durch Erhitzen von Normalhexan mit Salpetersäure (spec. G. 1.075) auf 130–140° erhält man etwa 50 Proc. der theoretischen Menge von  $\beta$ -Nitrohexan; ebenso verhält sich das Normaloctan. Sehr oft gelangt man in der Fettreihe zum Ziele durch Wechselwirkung von Alkyljodiden und Silbernitrit,  $(\text{CH}_3\text{J} + \text{AgNO}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2 + \text{AgJ})$ , die in der Regel schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Dabei findet jedoch manchmal (besonders bei den höheren primären Alkyljodiden) nicht ausschliesslich oder auch gar nicht Bildung von Nitrokörpern statt, sondern man erhält die isomeren Ester der salpetrigen Säure, es entsteht also z. B. aus Aethyljodid und Silbernitrit Aethylnitrit (Salpetrigsäureäthylester)  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ , neben Nitroäthan,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ ; die Trennung der beiden Producte ist indessen nicht schwierig, da das Nitroäthan bedeutend höher siedet, als sein Isomeres. Während aus Methyljodid nur Nitromethan sich bildet, liefern secundäre Jodide ein weniger gutes Ergebniss, und sehr geringe Ausbeuten der Nitroderivate erhält man aus tertiären Jodiden. Ueber Synthese der Nitroparaffine vgl. B. 26, 129.

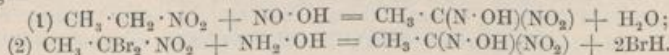
Die meisten Nitrokörper zersetzen sich beim raschen Erhitzen unter Verpuffung, einzelne unter heftiger Explosion. Von den isomeren Salpetrigsäureestern unterscheiden sie sich dadurch, dass sie nicht wie diese verseifbar sind. Nascirender Wasserstoff reducirt die Nitrogruppe zur Amidogruppe und man erhält dann Amine, z. B.:



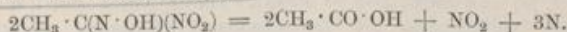
Die Nitroparaffine, Nitromethan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ , Nitroäthan,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ , sind farblose, in Wasser kaum lösliche, angenehm ätherisch riechende und im Anfang der Reihe unzersetzt flüchtige Substanzen. Da die Nitrogruppe als stark negatives, saures Radical auftritt, so ist ein mit ihr an dasselbe Kohlenstoffatom gebundenes Wasserstoffatom — aber auch nur ein solches — durch Metallatome unter Bildung von Salzen vertretbar. Derartiger Wasserstoff ist in den primären Nitroparaffinen, wie z. B. dem Nitroäthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ , vorhanden, ebenso auch in secundären, wie  $\beta$ -Nitropropan,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{NO}_2$ ; dagegen nicht mehr in den tertiären, wie tertiärem Nitrobutan,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$ , und diese letzteren verhalten sich daher Alkalien gegenüber wie indifferente Körper. Demgemäss lösen sich nur die primären und secundären Nitroparaffine in Alkalien auf und werden aus dieser Lösung durch vorsichtigen Säurezusatz wieder gefällt. (Vgl. B. 28, 202.) Man erhält die Natriumsalze, wenn man den Nitrokörper mit Natriumalkoholat vermischt, als weisse, in Alkohol unlösliche, theilweise sehr explosive Niederschläge, z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHNa} \cdot \text{NO}_2$ ;  $(\text{CH}_3)_2\text{CHNa} \cdot \text{NO}_2$  u. s. w. Indem Brom oder Chlor leicht an die Stelle des Alkalimetalls treten, resultiren Halogensubstitutionsproducte der Nitroparaffine, wie Bromnitroäthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NO}_2$ ;  $\beta$ -Bromnitropropan,  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{NO}_2$ , das jetzt keinen vertretbaren Wasserstoff mehr enthält. Das Bromnitroäthan ist dagegen eine starke Säure, die mit Leichtigkeit Salze bildet, wie z. B.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CNaBr} \cdot \text{NO}_2$ ; in diesem Salz lässt sich nun das Metallatom nochmals durch Chlor oder Brom ersetzen, und man kommt dann zu einem Alkalien gegenüber indifferenten Dibromnitroäthan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{NO}_2$ .

Nach neueren Untersuchungen erscheint übrigens eine vorübergehende Isomerisirung der Nitrokörper bei der Salzbildung nicht ganz ausgeschlossen. Nach Nef (Ann. 270, 331) wäre z. B. das Natriumnitromethan  $\text{CH}_2 \cdot \text{NO} \cdot \text{ONa}$ . Vgl. auch B. 29, 699 u. 2251. —

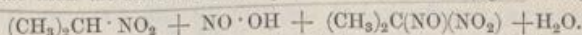
Die primären, secundären und tertiären Nitroparaffine zeigen gegenüber der salpetrigen Säure ein abweichendes und charakteristisches Verhalten. Die primären Nitrokörper geben beim Vermischen ihrer alkalischen Lösung mit Kaliumnitrit und dem nachherigen Ansäuern (1) die Nitrolsäuren, deren Constitution als Nitro-isonitrosokörper sich namentlich auch aus ihrer Bildung aus einem Dibromsubstitutionsproduct und Hydroxylamin (2) ergibt; man hat so z. B. für die Aethylnitrolsäure die Bildungsleichungen:



Diese an und für sich farblosen und gut krystallisirenden Nitrolsäuren sind in Alkalien unter Bildung zersetzlicher, aber eine charakteristische intensiv rothe Färbung besitzender Salze löslich. Besonders in der Wärme spalten sich die Nitrolsäuren in Fettsäuren, Stickstoff und Stickstoffdioxid:



Mischt man die secundären Nitroparaffine bei Gegenwart von Alkali mit Kaliumnitrit und säuert hierauf mit verdünnter Schwefelsäure an, so scheiden sich unter bald verschwindender intensiv blauer Färbung die mit den Nitrolsäuren isomeren Pseudonitrole ab, die man als Nitro-nitrosokörper auffassen kann (vgl. B. 29, 90):



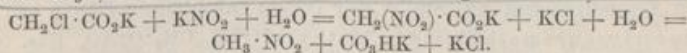
Ueber eine empfindliche Reaction der hochmolecularen primären und secundären Nitrokörper (Rothfärbung von Aether) s. B. 28, 1851.

In geschmolzenem oder gelöstem Zustande zeigen die Pseudonitrole Blaufärbung. Auf tertiäre Nitroparaffine endlich wirkt salpetrige Säure nicht ein. Nach alledem ist es ein leichtes, die drei Classen der Nitroparaffine von einander zu unterscheiden.

Bromnitroparaffine geben mit  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KOH}$  Dinitroparaffine (die man aus den Pseudonitrolen durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung erhält und die auch aus Ketonen bei Einwirkung starker Salpetersäure gewonnen werden); man hat so beispielsweise:  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{KOH} = \text{CH}_3 \cdot \text{CK}(\text{NO}_2)_2 + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$ .

In den Halogennitroparaffinen lässt sich das Halogen durch Alkyle ersetzen; so gibt z. B. Chlorpikrin mit Zinkmethyl tertiäres Nitrobutan (B. 26, 129).

**Nitromethan**,  $\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ . Ausschliessliches Product der Wechselwirkung von  $\text{AgNO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{J}$ ; oder aus Kaliumnitrit und chloressigsäurem Kalium in Lösung:



Specifisch schweres Oel, Sdp. 101°. Die Schwermetallsalze explodiren heftig. Erhitzen mit Salzsäure spaltet in Ameisensäure und Hydroxylamin (vgl. B. 20, 531).

Methylnitrolsäure,  $\text{CH}(\text{N} \cdot \text{OH})(\text{NO}_2)$ . Zersetzliche Nadeln. Smp. 64°.

**Nitroform** (Trinitromethan),  $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$ . (Schischkow). Aus mehreren Substanzen mit  $\text{NO}_2\text{H}$ . Am leichtesten aus Trinitroacetonitril durch Kochen mit Wasser:  $\text{C}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{NH}_4 + \text{CO}_2$ , und Zersetzen des Ammoniumsalzes durch Schwefelsäure. Wasserlösliche Krystalle; Smp. 15°. Starke Säure. Explodirt beim Erhitzen.

**Tetranitromethan**,  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ . Aus Nitroform und Salpeterschwefelsäure. Smp. 13°. Siedet unzersetzt bei 126°. Lässt sich nicht entzünden.

**Trichlornitromethan** (Chlorpikrin),  $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$ . Aus vielen Chlorsubstitutionsproducten mit Salpetersäure, oder aus Nitroproducten (Nitromethan, Pikrinsäure etc.) mit Chlor oder Chlorkalk. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit; Sdp. 112°. Spec. Gew. 1.69 bei 0°. Tribromnitromethan (Brompikrin),  $\text{CBr}_3(\text{NO}_2)$ . Prismen. Smp. 10°.

**Nitroäthan**,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ . Flüssigkeit; Sdp. 113–114°. Spec. Gew. 1.06 bei 10°.

Aethylnitrosäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})(\text{NO}_2)$ . Glänzende lange Krystalle. Smp.  $82^\circ$ .

$\alpha$ -Nitropropan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ . Flüssig; Sdp.  $125-127^\circ$ . Propylnitrosäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH})(\text{NO}_2)$ . Prismen, Smp.  $60^\circ$ . —  $\beta$ -Nitropropan, secundäres  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ . Flüssig; Sdp.  $115-118^\circ$ . Propylpseudonitrol, von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ . Monocline Krystalle. Smp.  $76^\circ$ ; als Flüssigkeit tiefblau.

$\alpha$ -Nitrobutan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ . Sdp.  $151-152^\circ$ ; Spec. Gew. 0.995 bei  $0^\circ$ . —  $\beta$ -Nitrobutan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ . Sdp. ca.  $140^\circ$ . Butylpseudonitrol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ . Weisse Prismen, bei  $58^\circ$  zu einer blauen Flüssigkeit schmelzend. —  $\alpha$ -Nitroisobutan,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ . Sdp. ca.  $140^\circ$ . — Tertiäres Nitrobutan,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NO}_2$ . Indifferentes Oel, zwischen  $125-127^\circ$  siedend.

Dinitrohexan,  $\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{NO}_2)_2$ , aus Methylhexylketon und Salpetersäure. Sdp.  $212^\circ$ .

$\beta$ -Nitrohexan,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_3$ . Durch Erhitzen von Normalhexan mit Salpetersäure sp. G. 1.075; im Einschmelzrohr auf  $130-140^\circ$  entstehen 50 Proc.  $\beta$ -Nitrohexan. Sdp.  $176^\circ$ .  $D_4^{20} = 0.9509$ ;  $D_4^{25} = 0.9357$ . Dieses Nitrohexan löst sich in concentrirter Kalilauge. Die Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkohol. Lösung im Wasserbade liefert  $\beta$ -Hexylamin sowie Methylbutylketon.

$\alpha$ -Nitrooctan,  $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{NO}_2)$ , aus Octyljodid und  $\text{AgNO}_2$ . Sdp.  $205-212^\circ$ .

$\beta$ -Nitrooctan,  $\text{C}_8\text{H}_{17}(\text{NO}_2)$ , aus Normaloctan und verd. Salpetersäure bei  $130^\circ$ .

**Nitroalkohole.** Nitromethan und Acetaldehyd addiren sich in Gegenwart von Aetzkali zu Nitroisopropylalkohol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ . Sdp.  $112^\circ$  bei  $30 \text{ mm}$ ;  $D_{18} = 1.191$ ; erstarrt bei  $-60^\circ$  krystallinisch (B. 28, R. 607.).

#### Salpetrigsäureester $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ .

Die mit den Nitroparaffinen isomeren Salpetrigsäureester oder Nitrite der Alkoholradicale werden dargestellt, indem man Stickstofftrioxyd (das gasförmige Anhydrid der salpetrigen Säure)  $\text{N}_2\text{O}_3$  in den Alkohol einleitet (z. B.  $2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ ), oder indem man zu der Lösung eines Alkohols und Natriumnitrit Salzsäure zufließen lässt und dann destillirt. Neben den Nitroparaffinen entstehen sie aus Alkyljodiden und Silbernitrit; ferner aus Salpetersäure und Alkoholen, da die letzteren immer einen Theil der Säure zu salpetriger Säure reduciren. Die Salpetrigsäureester bilden im Wasser kaum lösliche, angenehm riechende Flüssigkeiten, die durch Alkalien sofort verseift werden ( $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO} + \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} + \text{KO} \cdot \text{NO}$ ) und den Rest der salpetrigen Säure so leicht austauschen, dass man sie bei manchen Umsetzungen an Stelle der freien salpetrigen Säure verwendet.

Salpetrigsäuremethylester, Methylnitrit,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ , Gas, unterhalb  $-12^\circ$  gelbliche Flüssigkeit. Aethylnitrit,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ , fruchtähnlich riechende Flüssigkeit. Sdp.  $+17^\circ$ ;  $D_{16} = 0.900$ . Propylnitrit,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ ; der normale Ester siedet bei  $57^\circ$ , der Isopropylester bei  $45^\circ$ . Butylnitrit,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ ; den vier Alkoholen entsprechen das normale Nitrit, Sdp.  $75^\circ$ ; das Isobutylnitrit, Sdp.  $67^\circ$ ; das secundäre Nitrit, Sdp.  $68^\circ$ ; das tertiäre Nitrit, Sdp.  $63^\circ$ . Isoamylnitrit,  $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ . Zur Darstellung lässt man die Mischung von 3 Th. Amylalkohol mit 3 Th.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  in eine Lösung von 2:1  $\text{NaNO}_2$  in 1.5  $\text{H}_2\text{O}$  fließen und destillirt. Sdp. ca.  $95^\circ$ ; spec. Gew. 0.9. Wie bei den tieferen Homologen sind die überhitzten Dämpfe explosiv. Methyl- oder Aethylalkohol geben, mit Amylnitrit erhitzt, Methyl- oder Aethylnitrit.

#### Salpetersäureester $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ .

Die Salpetersäureäthylester oder Nitrate der Alkoholradicale gewinnt man direct aus Salpetersäure und dem betreffenden Alkohol (z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} + \text{NO}_2 \cdot \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), indem man die nebenher (durch Reduction von Salpetersäure) gebildete salpetrige

Säure mit Harnstoff zerstört. In manchen Fällen nimmt man die Esterificirung auch durch Eintragen des Alkohols in kaltgehaltene Salpeterschwefelsäure vor (bei Glycerin, Cellulose etc.). Die Nitrate der einwerthigen Alkohole bilden farblose, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten, die mit grosser Heftigkeit explodiren, wenn man sie über ihren Siedepunkt erhitzt; die Nitrate der mehrwerthigen Alkohole sind zum Theil tiefschmelzende oder feste Körper, die in der Sprengtechnik eine ausgedehnte Verwendung finden.

Ester einwerthiger Alkohole.

Salpetersäuremethylester, Methylnitrat,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ . Sdp. 66°;  $D_{22} = 1.182$ . Explodirt durch Erhitzen oder Stoss heftig, und wird daher nicht mehr wie früher in der Farbindustrie benutzt. Aethylnitrat,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ . Explodirbare Flüssigkeit. Sdp. 87°;  $D_{20} = 1.109$ . Propylnitrat,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ . Sdp. 110.5°. Isopropylnitrat,  $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ . Sdp. 101–102°. Isobutylnitrat,  $\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ . Sdp. 123°. Isoamylnitrat,  $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ . Sdp. 130°.

Die Ester zweierwerthiger Alkohole, wenig bekannt, sind unlösliche, explodirbare Flüssigkeiten.

Von den Salpetersäureestern mehrwerthiger Alkohole sind, als ausgezeichnet durch die praktische Verwendbarkeit ihrer Explosionswirkung, diejenigen des Glycerins und der Cellulose hervorzuheben.

**Salpetersäureglycerinester, Nitroglycerin, Nobel's Sprengöl,**  $\text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2(\text{O} \cdot \text{NO}_2)$ . Zur Darstellung lässt man in eine durch äussere Wasserkühlung kalt gehaltene Mischung von 1 vol. Salpetersäure (spec. Gew. 1.5) und 2 vol. Schwefelsäure (spec. Gew. 1.84) reines Glycerin unter Umrühren langsam einfliessen, wobei die Temperatur keinesfalls 30° übersteigen darf. Das Nitroglycerin schwimmt schliesslich als obere Schicht auf der schweren Säuremischung. Man hebt ab und wäscht das Product mit Wasser und Sodalösung; auch aus der Säuremischung scheidet man das dort suspendirte Nitroglycerin durch Wasserzusatz ab. Einfacher noch ist es, wenn man die Mischung des Glycerins mit den Säuren, ohne die Schichten zu trennen, in ein Reservoir mit Wasser einfliessen lässt.

Reines Nitroglycerin, dessen Namen insofern ungeeignet erscheint, als es ein Ester, aber keine eigentliche Nitroverbindung ist, bildet ein farbloses oder schwach gelbliches Oel vom spec. Gew. 1.60 bei 15°, welches sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, dagegen leicht in Aether und Holzgeist löst. Bei starker Abkühlung erstarrt es zu langen Nadeln, die bei + 11° wieder schmelzen. Verflüchtigt sich unter 15 mm lebhaft bei 150°. Geschmack brennend süsslich; giftig und schon durch seinen Dampf schwindelerregend. Nur in reinem Zustande ist es beim Aufbewahren haltbar. Durch Alkalien wird es in Glycerin und Salpetersäure zerlegt. Kleinere Quantitäten des Präparats brennen, durch eine Flamme entzündet, gewöhnlich ohne Explosion mit prasselnder Flamme ab; rasch auf 180° erhitzt, oder durch Stoss oder Schlag, oder unter Vermittlung eines Knallquecksilberzünders explodirt es dagegen äusserst heftig. Als gefährlich ist besonders das gefrorene Nitroglycerin zu bezeichnen; sein Aufthauen, das erforderlich ist, da es oft nur unvollständig explodirt, erfordert die grösste Vorsicht.

Um zufällige Explosionen möglichst zu vermeiden, verwendet man das Nitroglycerin, nach Nobel, mit Kieselguhr vermisch als „Dynamit“. Kieselguhr (Infusorienerde)

saugt in Folge ihrer Porosität das Dreifache ihres Gewichts an Nitroglycerin auf und den so erhaltenen Teig bringt man in Patronen aus Pergamentpapier. Entzündet, brennen solche Dynamitpatronen fast stets ruhig ab; ihre Explosion lässt sich nicht direct, sondern nur mit Hilfe von Knallquecksilber (das man in ein Kupferhütchen einfüllen und mit den Drähten eines Inductionsapparats verbinden kann) bewirken. Durch Zusatz von 7—8 Proc. Schiessbaumwolle, bei 50° wird das Nitroglycerin in eine gelatineartige Masse, die Sprenggelatine, verwandelt, die eines der energischsten heutigen Sprengmittel bildet, bei ihrer Benützung aber weniger gefährlich ist, als das Nitroglycerin und auch unter Wasser gebraucht wird.

Nitroerythrit,  $C_4H_6(O \cdot NO_2)_4$ , Smp. 61°. Entsteht beim Lösen des vierwerthigen Alkohols Erythrit in rauchender Salpetersäure. Durch Schlag heftig explodirend.

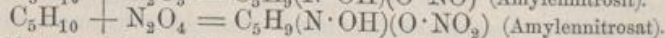
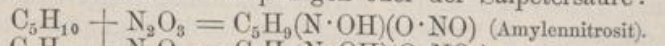
**Cellulosenitrate.** Man kennt ein Cellulosedinitrat  $C_{12}H_{18}(NO_3)_2O_8$  und alle Zwischenstufen bis hinauf zum Hexanitrat  $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$ , worunter die als Colloidiumwolle und Schiessbaumwolle bezeichneten Präparate. Als wahre Salpetersäureester der Cellulose werden dieselben durch Alkalien leicht verseift.

Trägt man 1 Thl. Baumwolle in ein auf etwa 30° erwärmtes Gemisch von 20 Thl. gepulvertem Salpeter und 30 Thl. Schwefelsäure (1·835) ein und wäscht nach 24-stündigem Stehenlassen mit viel Wasser, so erhält man das Cellulose-tetranitrat,  $C_{12}H_6(NO_3)_4O_6$ . „Colloxylin“, meist mit Pentanitrat gemengt, welches sich in Aetherweingeist (6—8 Thl. Aether, 1 Thl. Alkohol) leicht löst und so als Colloidium in der Photographie, zum Verkleben von Wunden u. s. w. verwendet wird.

Lässt man Baumwolle einen Tag lang in einem Gemisch von 1 vol. Salpetersäure (1·5) mit 3 vol. Schwefelsäure (1·85) stehen, wäscht dann mit Wasser und zur Entfernung der tieferen Nitrate mit Aetherweingeist (3:1), so erhält man das in Aether und Weingeist nicht lösliche Hexanitrat,  $C_{12}H_{14}(NO_3)_6O_4$ , „Pyroxylin“, welches der Baumwolle zwar äusserlich noch vollkommen gleicht, aber weit brüchiger ist, sich bei ca. 160° entzündet und sehr leicht explodirt. In lockerem Zustande angezündet brennt das Pyroxylin ruhig ab. Schiesspulver entzündet es dabei nicht. Seine Anwendung in der Sprengtechnik ist von Wichtigkeit; die Explosion erfolgt durch Percussion; in den Torpedos vermittelt Knallquecksilbers. Wegen seiner explosiven Eigenschaften wird Pyroxylin am sichersten in angefeuchtetem Zustande aufbewahrt.

#### Nitrosnitrite (Nitrosite) und Nitrosnitrate (Nitrosate).

Solche von Wallach gelegentlich seiner Untersuchungen über die Terpene näher studirten Verbindungen bilden sich auch aus Olefinen bei Einwirkung von  $N_2O_3$  oder  $N_2O_4$ , und enthalten neben der Isonitrosogruppe noch den Rest der salpetrigen oder der Salpetersäure:



Ein Nitrosat lässt sich auch darstellen durch Zusammenwirken von Amylnitrit und Salpetersäure auf ein Olefin. Wendet man hierbei, statt der Salpetersäure, Salzsäure an, so erhält man Nitroschloride,  $C_5H_9(N \cdot OH)(Cl)$ . Die Nitrosate, wie auch die Nitrosite, sind überaus reaktionsfähig und tauschen die Nitrat-, resp. die Nitritgruppe mit Leichtigkeit gegen andere Gruppen um, wie z. B. gegen  $NH_2$ ,  $NHR$ ,  $NR_2$ , wobei Nitrolamine entstehen.

Amylennitrosat,  $C_5H_9(N \cdot OH)(O \cdot NO_2)$ . Aus 11 cc. Amylen (Sdp. 36—38°), 10 c.c. Eisessig, 15 c.c. Amylnitrit erhält man durch allmählichen Zusatz von 7·5 c.c. Salpetersäure (spec. Gew. 1·39) 10 gr. reines Nitrosat, das aus Benzol in Würfeln, Smp. 97°, krystallisirt. Auch in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich. Gibt mit Anilin

in alkoholischer Lösung: Amylennitrolanilin,  $C_6H_9(N \cdot OH)(NH \cdot C_6H_5)$ . Smp.  $141^\circ$ , das sich sowohl in verdünnten Säuren, wie Alkalien, aber nicht in Wasser auflöst; Kochen mit concentrirter Salzsäure spaltet in Hydroxylamin und ein Ketoanilid  $O : C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$ , Smp.  $61-62^\circ$ . Amylennitrosat gibt mit CNK das Isonitrosoeyanid  $C_5H_9(N \cdot OH) \cdot CN$ , Smp.  $99-100^\circ$ , das beim Verseifen eine Säure  $C_5H_9(N \cdot OH)(CO_2H)$ , Smp.  $96^\circ$ , liefert. Man hat: Nitrosat:  $(CH_3)_2C(O \cdot NO_2) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ . Nitril:  $(CH_3)_2C(CN) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ . (B. 20, R. 638; 21, R. 622; 22, R. 16; 27, 442.)

#### Nitramine.

Diese Verbindungen, welche die Nitrogruppe an Stickstoff gebunden enthalten (wie dieses für die Nitrosogruppe in den Nitrosaminen S. 351 der Fall ist) wurden von Franchimont seit 1883 dargestellt. Erwähnt seien hier von den zahlreichen Substanzen, die durch Einwirkung von Salpetersäurehydrat auf verschiedene Amidderivate erhalten werden können, nur: Methylnitramin,  $CH_3 \cdot NH \cdot NO_2$ , aus Methylcarbaminsäuremethylester,  $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$  (Sdp.  $158^\circ$ ). Das Nitramin schmilzt bei  $38^\circ$ , besitzt saure Eigenschaften und geht durch Behandlung mit Jodmethyl und Kalilauge in Dimethylnitramin,  $(CH_3)_2 \cdot N \cdot NO_2$ , über, das bei  $57^\circ$  schmilzt; aus Dimethylaminnitrat mit Essigsäureanhydrid. Aethylnitramin,  $C_2H_5 \cdot NH \cdot NO_2$ , Smp.  $3^\circ$ , aus Aethylcarbaminsäureester,  $C_2H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot CH_3$ . Durch Reduction liefern die Nitramine, gleich den Nitrosaminen, die entsprechenden Hydrazine. (B. 29, R. 94.)

Nitraminessigsäure,  $CO_2H \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NO_2$  lange Nadeln, Smp.  $104^\circ$  (B. 29, 1680.)

Nitroharnstoff,  $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$ , aus Harnstoffnitrat durch concentrirte Schwefelsäure; weisses Pulver, das sich wie eine starke Säure verhält.

Nitrourethan,  $C_2H_5O \cdot CO \cdot NH \cdot NO_2$ , aus Urethan mit Salpeterschwefelsäure; dient zur Darstellung von Nitramid  $NH_2 \cdot NO_2$  (B. 29, R. 78.).

Neueste Litteratur über Nitramine s. B. 29, R. 424.

Ueber Isonitramine vgl. B. 27, 1507; 3291; über die zweibasischen, gut krystallisirte Salze bildenden Isonitraminfettsäuren, B. 28, 1785 und 2297.

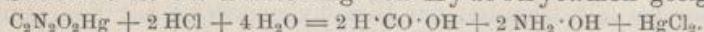
#### Knallsäure und ihre Salze.

Die bisher nicht in freiem Zustande isolirte Knallsäure,  $C_2H_2N_2O_2$ , ist die Muttersubstanz der knallsauren Salze (Fulminate), unter denen namentlich das Quecksilbersalz wegen seiner explosiven Eigenschaften ausgedehnte technische Verwendung findet.

Durch Erhitzen von Silber- oder Quecksilbernitrat mit Alkohol und überschüssiger Salpetersäure erhielt Howard (1800) krystallinische, leicht verpuffende Abscheidungen, das Knallsilber und das Knallquecksilber. Dass diese Salze mit den Cyanaten isomer sind, wurde 1823 von Liebig festgestellt und von Gay-Lussac bestätigt. In Betreff der Constitution der Knallsäure nahmen die letzteren an, der Stickstoff sei in Form von Cyan in derselben vorhanden; Gerhardt und Laurent betrachteten sie als Nitroderivat, und Kekulé sprach sie als Nitroacetonitril,  $CH_2(NO_2)(CN)$  an. Diese Formel stützte sich auf die Spaltbarkeit des unter Wasser befindlichen Knallquecksilbers durch Chlor in Chlorpikrin, Chlorcyan und Quecksilberchlorid. Salzsäure verwandelt jedoch die Fulminate zunächst in das schön krystallisirende aber sehr flüchtige und zersetzliche Formylchloridoxim  $CH(NO_2)Cl$ , (Schöll, Nef), das sich einerseits quantitativ wieder in Fulminate zurückverwandeln lässt, andererseits durch weitere Einwirkung von Salzsäure glatt in Ameisensäure und Hydroxylamin zerlegt wird. Hiernach ist die Knall-

säure vielleicht das Oxim des Kohlenoxyds, Carbyloxim:  $C:NOH$ ; indessen sind auch die Formeln  $C(NO\bar{H}) : C(NO\bar{H})$  und  $\bar{O} \cdot \bar{N} : CH : CH : N \cdot \bar{O}$  in Vorschlag gebracht worden. B. 26, 1403; B. 27, 2817; R. 745).

**Knallquecksilber**,  $C_2N_2O_2Hg$ . Zur Darstellung löst man 1 Thl. Quecksilber, bei gewöhnlicher Temperatur in 12 Thl. Salpetersäure vom spec. Gew. 1.34 und fügt diese Lösung unter fortwährendem Umschütteln zu 10 Thl. 90-procentigen Alkohols, der sich in einem sehr geräumigen Glaskolben befindet; beginnt die Reaction nicht von selbst, so erwärmt man den Kolben auf dem Wasserbade bis sich Gasbläschen zeigen und stellt ihn sodann bis zum Ablauf der stürmischen Reaction zweckmässig in's Freie. Man kann das krystallinisch ausgeschiedene Knallquecksilber aus heissem Wasser umkrystallisiren (in der Kälte löst es sich nur wenig), und erhält es so in zarten, seidenglänzenden Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. Es ist sehr giftig. Getrocknet verpufft es heftig durch Erhitzen, Reiben oder Schlag, sowie durch Berührung mit conc. Schwefelsäure. Man benützt das Knallquecksilber zum Füllen der (kupfernen) Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. w. Seine Zersetzung durch Salzsäure ist zur Darstellung von Hydroxylamin geeignet:



**Knallsilber**,  $C_2N_2O_2Ag_2$ . Farblose, undurchsichtige, glänzende Nadeln. Noch explosiver als Knallquecksilber. Aus seiner heissen Lösung erhält man mit 1 Mol.  $ClK$  das leicht lösliche Doppelsalz  $C_2N_2O_2AgK$ , aus dessen Lösung durch Zusatz von concentrirter Salpetersäure das saure Silbersalz pulverig ausfällt.

**Trinitroacetonitril**,  $C(NO_2)_3 \cdot CN$ , aus fulminursäurem Kalium mit Salpeterschwefelsäure. Flüchtige Krystallmasse; schmilzt bei  $41.5^\circ$  und explodirt bei  $200^\circ$ . Lässt sich in Dinitroacetonitril,  $CH(NO_2)_2 \cdot CN$  überführen. Fulminursäure,  $C_2H_3N_3O_3$ , verpuffende Krystallmasse. Einbasische Säure, deren Alkalisalze aus Knallquecksilber durch Kochen mit wässrigen Chloralkalium entstehen. Die Constitution der Fulminursäure ist noch ganz unbekannt.

## Schwefelhaltige Verbindungen.

Den vier Organogenen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff kommt in der Chemie des Kohlenstoffs von allen übrigen Elementen wohl der Schwefel an Bedeutung am nächsten. Der Schwefel tritt in der unbelebten Natur vorzugsweise als schwefelsaures Salz der Alkalien und alkalischen Erden auf. Derartige Verbindungen gelangen in die Pflanze und nehmen dort, neben den Organogenen, wesentlichen Antheil am Zustandekommen der Eiweisskörper. Es sind das diejenigen Substanzen, welche den Hauptbestandtheil jeder pflanzlichen und thierischen Zelle bilden, und daher für den Menschen die unentbehrlichsten Nahrungsmittel. Indem das Eiweiss im Thierkörper oxydirt und gespalten wird, geht der Schwefel wieder in seine höchste Oxydationsstufe, die Schwefelsäure über; an Alkalien gebunden, verlässt diese den animalischen Organismus, um so wiederum in den allgemeinen Kreislauf einzutreten.

Unsere Kenntnisse gestatten es indessen noch nicht, das Schwefelatom in seinen Beziehungen zu den übrigen Elementen auf jedem Schritte dieses für uns so wichtigen Kreislaufs zu verfolgen. Wohl aber kennt