

283. Rich. Wagner und B. Tollens: Ueber den Cyankohlensäure-Allyläther.

(Eingegangen am 14. December.)

Die von A. Weddige *) auf der Naturforscher-Versammlung in Leipzig mitgetheilte Darstellung des Cyankohlensäure-Aethers, sowie die sich daran schliessende Abhandlung von L. Henry **) veranlassen uns, mit einer hierher gehörigen Arbeit schon jetzt hervorzutreten.

Vor einiger Zeit kündigte der Eine ***) von uns an, dass durch Einleiten von Cyangas in Allylkohol eine Verbindung des letzteren mit 2 Cyan entsteht, welche bei 150 — 151° siedet, und welche eine von den bis dahin bekannten Dicyanüren ganz abweichende Lagerung besitzen muss.

Dies Allylkoholcyanür haben wir in genügender Menge hergestellt, um seine Zersetzung mit Salzsäure zu studiren. Während verdünnte Salzsäure weniger energisch einwirkt, erwärmt sich das Cyanür lebhaft mit rauchender Salzsäure. Wir haben unter Abkühlung solange tropfenweise letztere Säure zugesetzt, bis keine Einwirkung mehr stattzufinden schien.

Es hatte sich eine beträchtliche Menge eines weissen krystallinischen Körpers abgeschieden, und über demselben war ein ätherisches Liquidum, welches durch Abgiessen von dem mit wässriger Flüssigkeit getränkten Rückstande getrennt wurde.

Mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, begann das Oel bei 45° zu sieden, und es ging eine, wie der Geruch und die grüne Flamme beim Brennen andeutete, Chlorallylhaltende Flüssigkeit bis 80° über, worauf das Thermometer rasch bis 133° stieg und zwischen 133 und 136° circa die Hälfte des ursprünglichen Produktes als farblose, senfartig riechende Flüssigkeit gewonnen wurde, während sehr wenig Rückstand blieb.

Die Analysen der bei 135° siedenden Flüssigkeit zeigen, dass sie aus Cyankohlensäure-Allyläther besteht, denn die Formel CN

COOC^3H^5 verlangt 54.05 pCt. C und 4.50 pCt. H, während 54.97 pCt. C und 4.93 pCt. H gefunden wurden †). Auch die Stickstoffbestimmung ergab sehr nahe diese Zusammensetzung.

Der Siedepunkt 135° stimmt sehr gut zu 115° oder dem von

*) Tageblatt S. 118. Diese Berichte V, S. 806.

**) Diese Berichte V, S. 946.

***) Diese Berichte V, S. 621.

†) Aus dem Aether setzen sich nach einiger Zeit wenig weissliche Flocken ab, es ist möglich, dass diese oder eine schwer zu entfernende Spur Allylkohol den geringen Ueberschuss an Kohlenstoff der Analyse verursacht haben.

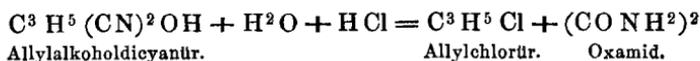
Weddige und Henry gefundenen des Cyankohlensäure-Aethyläthers, denn es ergibt sich die allgemeine zwischen zwei Gliedern einer homologen Reihe beobachtete Differenz von gegen 20° . Diese muss hier eintreten, da der Cyankohlensäure-Allyläther jedenfalls denselben Siedepunkt*) besitzt wie der Cyankohlensäure-Propyläther, welcher sich von dem Aethylderivat durch Mehrgehalt von CH^2 unterscheidet und folglich 20° höher sieden wird.

Der krystallinische Rückstand, von dem die ölige Flüssigkeit abgegossen war, wurde aufgelöst, von etwas unlöslichem abfiltrirt, und eingedampft, darauf wieder gelöst, von einer wieder abgeschiednen Menge des unlöslichen Körpers abfiltrirt, und das Eindampfen noch einmal wiederholt. Die Lösung gab mit Kali reinen Ammoniakgeruch und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der 44.01 pCt. Platin enthielt. Folglich hat sich Chlorammonium gebildet. (Berechnet 44.22 pCt. Platin für Platinsalmiak.)

Der oben erhaltene schwerlösliche Rückstand wurde gut ausgewaschen und getrocknet. Er löste sich beim Kochen in Wasser, krystallisirte beim Erkalten in Nadelchen und erwies sich als Oxamid (Gefunden 27.70 pCt. C und 4.62 pCt. H; berechnet 27.27 pCt. C und 4.55 pCt. H.)

Ferner liessen sich in fast allen Flüssigkeiten ziemlich beträchtliche Mengen Blausäure nachweisen, dagegen keine Ameisensäure. Auch waren zuweilen die Salmiaklösungen röthlich gefärbt, und es schieden sich geringe Mengen eines bräunlichen, in Warzen krystallisirenden Körpers ab.

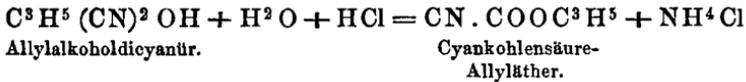
Es hat sich also das Allylkohlencyanür unter Bildung von Cyankohlensäure-Allyläther, Ammoniak, Oxamid und Allylchlorür zersetzt, und wir glauben, den Vorgang auf folgende Weise erklären zu können. Bei Einwirkung von Salzsäure in der Kälte gehen zwei Reactionen gleichzeitig vor sich: theilweise wird das Cyan vom Allylkohlencyanür abgerissen und bildet, als ob es selbstständig wäre**), bei Einwirkung von Salzsäure Oxamid, während der Allylkohlencyanür in Allylchlorür verwandelt wird.



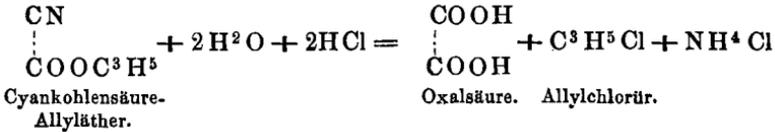
Von einem anderen Antheile des Dicyanürs dagegen wird nur NH^3 herausgerissen, während die Kohlenstoffgruppe des Cyans mit dem Allyl durch Sauerstoff verbunden wird, und sich so Cyankohlensäure-Allyläther bildet:

*) Tollens, Ann. Chem. Pharm. 158, S. 106.

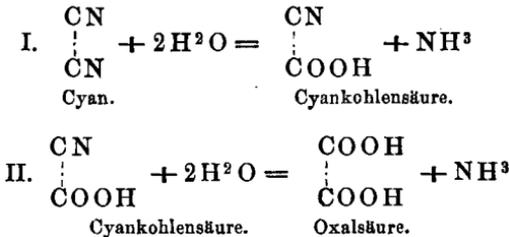
**) Schmitt und Glutz, diese Berichte I, S. 66., Volhard Ann. Chem. Pharm. 158, S. 118.



Mit heisser Salzsäure geht die Reaction weiter, die Säure zersetzt den Cyankohlensäure-Aether völlig, es bildet sich viel Salmiak, ferner Oxalsäure in bedeutender Menge und, wie es scheint, Allylchlorür. Es vollendet sich also die bei der Einwirkung von kalter Salzsäure eintretende Reaction mit heisser Säure in gleichem Sinne.



Das Cyan, welches mit dem Allylkohol verbunden war, ist somit als Oxalsäure ausgetreten, und als Mittelglied dieser Umwandlung hat sich die Cyankohlensäure ergeben, welche folglich sowohl aus Cyan, als auch (Weddige) aus Oxalsäure gebildet werden kann.



Ueber die Art der Anlagerung des Cyans an den Allylkohol im besprochenen Dicyanür wagen wir uns noch nicht mit voller Bestimmtheit zu äussern; dass der Kohlenstoff des Cyans sich nicht an die Allylgruppe gelagert hat, ist augenscheinlich, es muss folglich der Stickstoff dies Amt übernommen haben. Dies nähert unser Dicyanür den (bis jetzt unbekanntem) Dicarbylaminen, von denen es sich dadurch unterscheidet, dass die beiden C Atome unter einander zusammenhängen*).

Universitäts-Laboratorium in Göttingen 13. December 1872.

*) Man könnte auf den Gedanken kommen, die Cyangruppe sei nicht mit dem ungesättigten Allyl, sondern mit dem Hydroxyle des Allylkohols in Wechselwirkung getreten zu einer Verbindung $\text{C}^3\text{H}^5 \text{---} \text{O} \text{---} \text{N} \text{:::} \text{C} \text{:::} \text{C} \text{:::} \text{N} \text{---} \text{H}$. Nähere Versuche müssen dies entscheiden.