

493. L. Claisen und E. Moritz: Ueber Propionylameisensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 18. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Da von den der Fetteihe angehörigen Ketonsäuren $R.CO.CO_2H$ dormalen nur ein Vertreter, die Acetylameisensäure (Brenztraubensäure) bekannt ist, unternahmen wir es, von den Fettsäurecyaniden ausgehend, einige weitere Glieder dieser Gruppe darzustellen. Die Schwierigkeiten, mit denen die Bereitung der Fettsäurecyanide verknüpft ist, gestattete uns bisher nur die Darstellung des nächsthöheren Homologen der Brenztraubensäure, der Propionylameisensäure, die übrigens insofern ein besonderes Interesse beansprucht, als sie isomer ist mit der in freiem Zustand nicht gekannten und wahrscheinlich auch nicht existenzfähigen Acetylessigsäure. In späteren Mittheilungen sollen noch zwei weitere Glieder dieser Reihe, die Butyryl- und Isobutyrylameisensäure, mit deren näherer Untersuchung wir momentan beschäftigt sind, beschrieben werden.

Propionylcyanid, $C_3H_5O.CN$, bildet sich neben anderen Produkten (Dipropionylidcyanid, Blausäure u. s. w.) bei längerem Erhitzen des Propionylchlorids mit Cyansilber auf 100° ; es ist eine farblose, leichte, dem Acetylcyanid ähnlich riechende, bei $108-110^\circ$ siedende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren gelb färbt und sich mit Wasser rasch in Blausäure und Propionsäure zersetzt.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83 pCt.	58.27 pCt.
H	6.02 -	6.96 -
N	16.87 -	16.67 -

Dipropionylidcyanid, $(C_3H_5O.CN)_2$, kann aus den höher (über 180°) siedenden Destillaten durch öfteres Fractioniren abgetrennt werden; es bildet ein farbloses, dickliches, bei $210-213^\circ$ siedendes Liquidum, leichter als Wasser und von eigenthümlich lauchartigem und zugleich an Benzoëäther erinnernden Geruche. Seine Dampfdichte und die nachfolgenden Analysen entsprechen der oben angegebenen Formel:

	Berechnet	Gefunden
C	57.83 pCt.	58.05 pCt.
H	6.02 -	6.35 -
N	16.87 -	16.62 -

Propionylameisensäureamid, $(C_3H_5O).CO.NH_2$, entsteht bei vorsichtigem Behandeln des Cyanids mit rauchender Salzsäure, wobei das Gemisch nach kurzer Zeit zu einer prismatisch-krystallinischen Masse erstarrt. Durch Sublimiren, oder Umkrystallisiren aus heissem Aether erhält man es in hübschen, flachen Prismen und

Blättchen, die bei 116—117° schmelzen und sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether lösen. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
C	47.53 pCt.	47.31	47.44	47.64 pCt.
H	6.93 -	7.20	7.28	7.16 -
N	13.86 -	13.46	—	—

Propionylameisensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$. Zu ihrer Darstellung versetzt man das gut abgekühlte Cyanid zunächst mit der einem Molekül Wasser entsprechenden Menge höchstconcentrirter Salzsäure, wartet, bis das Gemisch erstarrt ist, und erwärmt dann die so erhaltene, krystallinische Masse mit verdünnter Salzsäure (von 1.10 spec. Gew.) längere Zeit ($\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde) auf dem Wasserbade. Durch Ausschütteln mit Aether, Trocknen dieses Auszuges über Chlorcalcium und Abdestilliren des Aethers erhält man ein Gemisch von vorwiegend Propionylameisensäure mit etwas Propionsäure, aus welchem letztere durch Fraktioniren im Vacuum und längeres Verweilen über Schwefelsäure und Natronkalk leicht zu entfernen ist. Aus 34 g Cyanid erhielten wir so etwa 17 g Säure, deren Reinheit, wie die folgenden Analysen zeigen, wenig zu wünschen übrig liess:

	Berechnet	Gefunden	
C	47.06 pCt.	46.89	46.96 pCt.
H	5.88 -	6.31	6.19 -

Die Propionylameisensäure ist ein farbloses, etwas dickflüssiges, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbares Liquidum von eigenthümlichem, der Brenztraubensäure ähnlichen, der Haut lange anhaftenden Geruche. Im luftverdünnten Raume ist sie unzersetzt destillirbar und siedet unter einem Drucke von 25 mm bei 74—78° (Propionsäure destillirt unter gleichem Drucke bei 57—59°). Ihr spec. Gewicht bei 17.5°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur, ist 1.2000, also beträchtlich höher wie das der Propionsäure (0.996), aber niedriger wie das der Brenztraubensäure (1.2400).

Diese Salze scheinen durchweg besser charakterisirt zu sein wie die meist amorphen Salze der Brenztraubensäure; genauer untersucht wurden nur das Silber- und Baryumsalz.

Das Silbersalz $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{O} \cdot \text{COOAg}$ krystallisirt aus der mit Silbercarbonat neutralisirten und warm filtrirten Lösung der Säure in glatten, bald concentrisch, bald federförmig gruppirten Nadeln; in kaltem Wasser ist es nur mässig, leicht in heissem löslich und zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung metallischen Silbers. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden	
Ag	51.67	51.72	51.71 51.70 pCt.

Das Baryumsalz bildet kleine, flache Prismen oder Blättchen (anscheinend rhombische Täfelchen), die in kaltem Wasser nicht grade leicht, jedenfalls viel schwerer löslich sind wie das entsprechende propionsaure Salz. Das lufttrockne Salz hat die Zusammensetzung $(C_3 H_5 O . COO)_2 Ba + H_2 O$ und verliert sein Wasser langsam schon über Schwefelsäure, rasch bei 100° .

	Gefunden	Berechnet	
Ba	38.37	38.39	38.44 pCt.
H ₂ O	5.04	4.77	— -

Die übrigen Salze sind grösstentheils in Wasser leicht löslich; eine Lösung von propionylameisensaurem Alkali giebt auf Zusatz von Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Cadmium-, Zink- und Magnesiumsulfat, sowie von Calcium- und Quecksilberchlorid keine Fällung, Baryumchlorid scheidet nur aus einer ziemlich concentrirten Lösung und nach einigem Stehen krystallinisches Baryumsalz ab. Neutrales und basisches Bleiacetat geben weisse Niederschläge, Mercuronitrat fällt ein weisses, aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes, in der Siedehitze sich wieder lösendes Quecksilberoxydulsalz. Zusatz von Eisenvitriol bewirkt eine hellviolette, Eisenchlorid eine dunkelbraunrothe Färbung. Die wässrige Lösung der Säure, mit überschüssigem Barytwasser versetzt, bleibt klar, während Brenztraubensäure unter diesen Bedingungen bekanntlich eine Fällung basischen Barytsalzes liefert.

Mit nascirendem Wasserstoff in Berührung verwandelt sich die Säure, wie alle Ketonsäuren, in die zugehörige Oxysäure; durch mehrtägige Einwirkung von Natriumamalgam und Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether erhielten wir eine anfangs ölarartige, im Exsiccator krystallisirende Säure, die sich durch ihren Schmelzpunkt ($42-43^\circ$) und ihre sonstigen Eigenschaften als identisch mit der α -Oxybuttersäure erwies.

494. L. Claisen und P. J. Antweiler: Ueber Cinnamylcyanid und Cinnamylameisensäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 18. November; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Destillation des Zimmtsäurechlorids über Cyankalium oder Cyanquecksilber erhielt Cahours ¹⁾ eine an der Luft rasch sich bräunende und leicht in Blausäure und Zimmtsäure zerfallende Flüssigkeit, die er der Bildung und Analyse nach für Cinnamylcyanid hielt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 70, 44.