

205. II. Ad. Claus und G. Lischke: Cyankalium und Chlorisocrotonsäureester.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Eingegangen am 27. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die zu unsern Versuchen verwendete Chlorisocrotonsäure wurde aus Acetessigester durch Phosphorsuperchlorid dargestellt und durch Ausziehen mit Wasser von 50° C. (worin die isomere Chlorcrotonsäure bedeutend leichter löslich ist) und nachheriges Destilliren mit Wasserdampf so lange gereinigt, bis der Schmelzpunkt constant 59.5° C. war. Die Säure wurde dann durch Behandeln ihrer alkoholischen Lösung mit Salzsäuregas in den Ester übergeführt, der bei 159° C. (uncorr.) siedet (nach Geuther 160.5°).

Ich möchte noch vorausschicken, dass wir unsere Untersuchungen vor der Hand auf den Ester der Chlorisocrotonsäure beschränkt haben, weil wir durch einige Vorversuche constatirt hatten, dass sich das Kalisalz dieser Säure beim Behandeln mit Cyankalium in wässriger Lösung, auch beim längeren Erhitzen der Lösung im eingeschmolzenen Rohr auf die Temperatur des Kochsalzbades, nicht umsetzt. Es wurde reine Chlorisocrotonsäure vom obenangegebenen Schmelzpunkt wieder erhalten. Auf die Einwirkung der freien Säure auf Cyankalium werde ich am Schluss dieser Abhandlung nochmals zu sprechen kommen.

Wird Chlorisocrotonsäureester und Cyankalium im Verhältniss von 1 Molekül zu 2 Molekülen derart zusammengebracht, dass das letztere in möglichst wenig Wasser gelöst und dann dem Gemisch soviel Alkohol zugesetzt wird, dass eine fast klare Lösung entsteht, so erfolgt die Reaktion unzweifelhaft schon in der Kälte, denn nach kurzer Zeit färbt sich die Flüssigkeit gelb und ein, wenn auch schwacher Geruch nach Blausäure lässt sich erkennen, während zugleich eine Trübung durch sich ausscheidendes Chlorkalium eintritt; Temperaturerhöhung ist jedoch auch in verhältnissmässig concentrirten Lösungen nicht zu beobachten. Allein die Umsetzung verläuft nur sehr langsam und ist durchaus nicht, wie bei dem isomeren Chlorcrotonsäureester, nach 24 Stunden beendet (siehe Liebig's Ann. 191.70); vielmehr konnte bei einem Versuch, für welchen 20 g Ester und 17 g Cyankalium zur Anwendung gebracht waren, nach 2½ monatlichem Stehen der, wie oben angegeben bereiteten, Lösung noch unveränderter Ester nachgewiesen werden. Und bei einem andern Versuche, zu dem die gleichen Mengen der Ingredienzien zur Reaktion gebracht wurden, waren nach 3tägigem Stehen noch solche Mengen Ester unverändert geblieben, dass aus dem durch Wasser abgeschiedenen Oel 12 g reinen Esters durch

Fraktioniren wiedergewonnen werden konnten. Kocht man die alkoholische Lösung des Gemisches von Cyankalium und Chlorisocrotonsäureester, so ist die Einwirkung nach 3—4 Stunden beendet, wenigstens wird dann aus der tiefdunkelbraun gewordenen Lösung durch Wasser kein Ester mehr abgeschieden, und bei einem Versuch, bei welchem 4 Stunden gekocht war, wurde die Menge des, aus 20 g Ester und 17 g Cyankalium entstandenen, Chlorkalium's zu 9.5 g gefunden, während der Berechnung nach bei vollständiger Umsetzung 10.08 g verlangt werden: die anfangs immer, wenigstens in schwachem Grade, wahrnehmbare, Blausäureentwicklung hört, sobald die Flüssigkeit heiss wird, ganz auf; deutet diese Thatsache schon darauf hin, dass beim Kochen die beim Verseifen des Esters durch das eine Cyankaliummolekül frei werdende, Blausäure additionell aufgenommen wird, so lässt die beim Verseifen des Reaktionsproduktes mit Kali entstehende Säure daran keinen Zweifel. Sie ist Tricarballylsäure! Die, zuerst durch Ausspülen mit wenig Aether, nachher durch Umkrystallisiren gereinigte Säure hat den Schmelzpunkt 158—160° C. Die Analysen liessen finden: C 40.58 pCt.; H 4.88 pCt., während die Formel der Tricarballylsäure: C 40.90 pCt.; H 4.61 pCt. verlangt. Das aus der reinen Säure dargestellte Silber-salz führte zu folgenden Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für Ag ₃ C ₆ H ₃ O ₆
	I	II	
C	14.41	—	14.48 pCt.
H	1.18	—	1.00 -
Ag	64.72	64.60	65.19 -

Nach diesen Versuchen war es also klar, dass, um die einfache Umsetzung des Chloratoms der Chlorisocrotonsäure gegen die Cyan-gruppe zu bewirken und dabei die gleichzeitige Cyanwasserstoffaddition möglichst zu verhindern, jedes Erwärmen während der Cyankaliumreaktion vermieden werden muss. Es ist schon oben erwähnt, dass in der Kälte diese Reaktion aber nur sehr langsam verläuft, und selbst nach wochenlangem Stehen noch nicht vollständig beendet ist. War daher schon von vornherein auf eine gute Ausbeute an einfach cyanirtem Produkt nicht zu rechnen, so zeigten uns unsere ersten Versuche bald, dass von der gewünschten Cyanisocrotonsäure auch bei der grössten Vorsicht bei Ausführung der Cyanirung nur äusserst geringe Mengen entstehen, da auch in der Kälte die Blausäureaddition nicht nur eintritt, sondern sich immer über den grössten Theil des angewendeten Materials erstreckt.

Nachdem die Lösung von 2 Molekülen Cyankalium und 1 Molekül Chlorisocrotonester verschieden lange Zeit, in einem Versuch 2½ Monat, in der Kälte gestanden hatte, wurde in einzelnen Fällen der unveränderte Ester mit Wasser zuerst ausgefällt und dann die alkoholisch

wässrige Lösung mit Kalihydrat so lange gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, in anderen Fällen aber wurde direkt die alkoholische Lösung dieser Behandlung mit Kalihydrat unterworfen, was ohne Gefahr, dass die entstehenden Verseifungsprodukte verunreinigt wurden, geschehen kann, da die Chlorisocrotonsäure beim Kochen mit Kalilauge fast ausschliesslich flüchtige Körper (Essigsäure, Kohlensäure, Aceton) als Zersetzungsprodukte liefert. Nach beendigter Verseifung wurde in beiden Fällen die Flüssigkeit mit Schwefelsäure neutralisirt, sodann bis zum Verjagtsein allen Alkohols eingedampft und nun nach dem Ansäuern durch Schwefelsäure mit Aether ausgeschüttelt. Die gereinigte Säure zeigt genau den Schmelzpunkt der Tricarballylsäure 160° C., bei den Analysen aber ergaben sich erhebliche Abweichungen gegenüber der Zusammensetzung dieser Säure:

	Gefunden				Berechnet für $C_6H_8O_6$
	I	II	III	IV ¹⁾	
C	41.37	41.54	41.95	41.74 pCt.	40.90 pCt.
H	4.83	4.88	4.76	4.84 -	4.61 -

Durch Fällen des, durch Neutralisation mit kohlensaurem Natron aus der direkt gewonnenen Säure hergestellten, Natronsalzes mit salpetersaurem Silber wurde ein Niederschlag erhalten, dessen Analyse folgende Zahlen ergab:

C	15.26 pCt.
H	1.49 -
Ag	63.65 -

Wie man sieht, stimmen diese Zahlen auf ein Gemisch von tricarballylsaurem Silber mit dem Silbersalz einer zweibasischen Säure von der Formel einer Brenzcitronensäure:

$Ag_2C_6H_8O_6$ verlangt:		$Ag_2C_5H_4O_4$ verlangt:	
C	14.48	C	17.4 pCt.
H	1.00	H	1.16 -
Ag	65.19	Ag	62.79 -

Durch fraktionirtes Fällen des Natronsalzes erhält man in der That Fraktionen von verschiedener Zusammensetzung, von denen die zuerst ausgefallenen in ihrer Zusammensetzung sich dem tricarballylsaurem, die zuletzt ausgefallenen sich dem Salz der zweibasischen Säure nähern. Uebrigens wird es beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten auch gelingen, die beiden Säuren selbst durch Krystallisation trennen zu können. Einmal, als die Produkte mehrerer Darstellungen vereinigt, in Aether gelöst und zum Krystallisiren hinge-

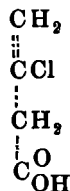
¹⁾ Diese verschiedenen Analysen sind mit Material gemacht, das von verschiedenen Versuchen, in denen die Ingredienzen verschieden lange Zeit der Umsetzung überlassen waren, herrührte.

stellt waren, schied sich zuerst eine Krystallmasse aus vom Schmelzpunkt 160° C., deren Natronsalz beim fraktionirten Fällen mit Silberalpeter 3 Fraktionen lieferte, bei deren Analysen erhalten wurde:

I. Fraktion	63.09	pCt.	Ag
II.	-	62.65	- -
III.	-	62.48	- -

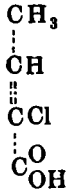
Mir scheint hiernach kaum mehr ein Zweifel darüber bestehen zu können, dass die zweibasische Säure, welche aus der Chlorisocrotonsäure entsteht, Itaconsäure ist: Anders lässt sich ja auch der Schmelzpunkt des Säuregemisches (immer 160° C. bleibend) nicht wohl erklären¹⁾. Dennoch lasse ich zur weiteren Constatirung eben grössere Mengen Chlorisocrotonsäure in Arbeit nehmen und beabsichtige, namentlich auch die Darstellung der beiden intermediären Cyanverbindungen, der Cyanisocrotonsäure und Dicyanbuttersäure, wieder aufnehmen zu lassen, deren Isolirung bei unsern bis jetzt ausgeführten Versuchen immer daran scheiterte, dass schon die Salze, wenigstens der letzteren Säure beim Eindampfen ihrer Lösungen Ammoniak entwickeln, also Zersetzung erleiden. Bei Einwirkung von freier Chlorisocrotonsäure auf Cyankalium (in alkoholischer Lösung) erfolgt entschieden Blausäureaddition; wie vorläufige Versuche gezeigt haben, bleibt aber dabei ein Theil der Chlorisocrotonsäure unverändert, und das ist leicht verständlich nach der schon Eingangs mitgetheilten Beobachtung, dass das Kalisalz dieser Säure sich mit Cyankalium nicht umsetzt: Ich hoffe jedoch durch vorsichtiges Leiten der Reaction die einfache Addition von Blausäure zu ermöglichen, und so zu einer Cyanchlorbuttersäure zu gelangen, deren Untersuchung jedenfalls mancherlei Interesse bieten dürfte.

Von der aus Butylchloral abstammenden Chlorcrotonsäure, aus deren Cyankaliumreaction Crotaconsäure und Tricarballoylsäure hervorgeht (Lieb. Ann. 191, 63), unterscheidet sich die Chlorisocrotonsäure wesentlich dadurch, dass bei ihr die Blausäureaddition viel leichter erfolgt: so leicht, dass sie sich gar nicht vermeiden lässt: Aus der Chlorisocrotonsäure, der man wohl kaum eine andere Struktur, als die folgende, zuschreiben kann:

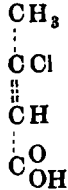


¹⁾ Itaconsäure schmilzt bekanntlich bei 161° C., Tricarballoylsäure bei 160° C.

lässt sich die Tricarballylsäure, resp. die dieser zu Grunde liegende Dicyanbuttersäure, durch einfache Blausäureaddition, ohne dass eine Umlagerung anzunehmen ist, ableiten: Bei der Chlorcrotonsäure ist das nicht möglich, und wenn die Formel:



die mir heute noch für diese Säure die wahrscheinlichste scheint, richtig ist, so ist für die Bildung der Tricarballylsäure wenigstens eine Wanderung der für Chlor substituirten Cyangruppe anzunehmen. Ist aber die oben für die Chlorcrotonsäure aus Butylchloral gegebene Formel die richtige, dann ist auch die Chlorcrotonsäure, welche neben der Isoverbindung aus Acetessigester entsteht, von der ersteren verschieden, denn ihr wird man keine andere, als die folgende Formel:



beilegen können: Ich hoffe über diese Frage mittelst der Cyankaliumreaktion, mit deren Studium in Beziehung auf die letzte Säure ich eben beschäftigt bin, Aufschluss zu erhalten.

Freiburg i./B., 25. April 1881.

206. W. Müller-Erbach: Vergleichende Beobachtungen über den Unterschied in der Spannkraft des Wasserdampfes bei verschiedenen hygroskopischen Substanzen.

(Eingegangen am 30. April.)

Die nach ihrem Resultate nachstehend mitgetheilten Versuche unterscheiden sich in der Methode ihrer Ausführung von den zum Theil auf dasselbe Ziel gerichteten der Herren Fresenius¹⁾ und Dibbits²⁾ dadurch, dass bei den letzteren die zu trocknende Luft über die Absorptionsmittel hinwegströmte, während ich durch Quecksilber abgesperrte oder in zugeschmolzenen Glasröhren eingeschlossene

¹⁾ Zeitschrift f. anal. Chemie IV, 177.

²⁾ Zeitschrift f. anal. Chemie XV, 482.