

die Violettfärbung bedingt, wie Friedheim<sup>1)</sup> hervorgehoben hat, ein mangelhaftes Erkennen der Endreaction, so dass von »verschiedenen Beobachtern Differenzen bis zu 4 pCt. erhalten wurden.«

Die von Friedheim angegebene genaue Trennungsmethode von Wolfram- und Vanadinsäure verdient demgemäss vor der früher von Gibbs<sup>2)</sup> und mir angewendeten indirecten den Vorzug, ist aber von Rothenbach leider überhaupt nicht berücksichtigt worden.

Berlin, im November 1890. II. chem. Institut d. Universität.

**593. Carl Hell und Mejer Wildermann:  
Einwirkung von alkoholischem Cyankalium auf die Halogen-  
derivate des Amylens.**

(Eingegangen am 7. November.)

Während die diprimären Bromide der Olefine von normaler Structur, soweit dieselben untersucht sind, wie Aethylenbromid, Trimethylenbromid bei der Einwirkung von Cyankalium in Alkohol in ziemlich glatter Weise reagiren und nach den Angaben von Henry<sup>3)</sup> circa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an dem Dinitril geben, geht die Cyanirung der Isoverbindungen ausserordentlich schlecht von statten. Schon zahlreiche Versuche wurden von verschiedener Seite angestellt (z. B. von Bauer und Schuler<sup>4)</sup>, Hell und Schad<sup>5)</sup> mit dem Isamylenbromid, Hell und Rothberg<sup>6)</sup> mit dem Isobutylenbromid u. s. w.) um zu den Dinitrilen beziehungsweise zu den davon sich ableitenden zweibasischen Säuren zu gelangen und darauf eine zweckmässige Darstellungsmethode der Homologen der Bernsteinsäure zu gründen. Es war daher von grösstem Interesse den Ursachen nachzuspüren, welche diese geringe Umsetzung in dem gewünschten Sinne hervorrufen und womöglich ein Verfahren aufzufinden, welches die sonst so bequeme Methode zur Darstellung zweibasischer Säuren mit Erfolg ersetzen kann. Schon von Hell und Schad wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um diese Verhältnisse aufzuklären und eine günstigere Ausbeute an Nitril zu erlangen, jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Als hauptsächlichen Grund der schlechten Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 353.

<sup>2)</sup> Amerik. Chem. Journ. 5, 378.

<sup>3)</sup> Chem. Centralbl. 1885, 328.

<sup>4)</sup> Wiener Acad. Berichte II, Abth. 76, 77.

<sup>5)</sup> Inaug.-Diss. Bern 1886.

<sup>6)</sup> Diese Berichte XXII, 1737.

beute wird von Bauer und Schuler, sowie von Hell und Schad die Bildung einer grossen Menge von Monobromamylen, sowie das Auftreten reichlicher Huminsubstanzen angegeben. Warum aber das Cyankalium beim Behandeln mit Amylenbromid hauptsächlich in der Richtung der Bromamylenbildung und Huminsubstanzen wirke, beim Aethylenbromid und Trimethylenbromid das Auftreten von Huminkörper in viel geringerem Grade beobachtet wird, darüber geben die Versuche von Schad keinen Aufschluss. Auch Benz und Hell<sup>1)</sup> haben bei der Cyanirung der Bromisovaleriansäure das Auftreten reichlicher Huminsubstanzen und damit Hand in Hand gehend die geringe Ausbeute an der Cyanisovaleriansäure nachgewiesen. Auch bei anderen gebromten Fettsäuren, mit Ausnahme der Bromessigsäure, kann ein mehr oder weniger reichliches Auftreten von Huminsubstanzen constatirt werden.

Darnach schien es, dass zum Gelingen der glatten Cyanirung es vor allem darauf ankomme, alle Umstände zu vermeiden, welche ein Auftreten von Huminsubstanzen hervorrufen. Da es nicht unmöglich erschien, dass bei Anwendung von Amylenchlorid an Stelle des Amylenbromids der gegenseitige Umtausch der Chloratome gegen die Cyangruppen glatter von statten gehen werde, als der analoge Umtausch der Bromatome beim Amylenbromid, so untersuchten wir die Einwirkung des Cyankaliums auf das Amylenchlorid. Auf dem Wasserbade und bei 120° tritt keine Einwirkung des Cyankaliums auf Amylenchlorid ein; erst bei 150° findet eine schwache Braunfärbung der Lösung im Rohre statt, bei 180° bräunt sich schon die Lösung ziemlich stark und es bilden sich hierbei deutlich Oeltropfen vom Nitril. Die alkoholische Lösung wurde vom Chlorkalium und Cyankalium abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, der zurückgebliebene Rückstand mit Aether ausgezogen und der in Aether lösliche sowie unlösliche Theil mit concentrirter Salzsäure bei 130—140° verseift. Beim Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren ergab sich hierbei, dass der in Aether unlösliche Theil eine nicht flüchtige, krystallisirende Säure hinterliess, welche mit der Trimethylbernsteinsäure von Schad übereinstimmte, während aus dem in Aether löslichen Theil nur eine syrupförmige Säure, die in ihrem Krystallisationsvermögen wahrscheinlich durch Verunreinigungen beeinträchtigt wurde, erhalten werden konnte. Ein vergleichender Versuch mit äquivalenten Mengen des Amylenbromids und des Amylenchlorids zeigte sofort, dass die Ausbeute an der krystallisirten, sowie an der syrupförmigen Säure beim Amylenchlorid eine bedeutend bessere ist.

Die Versuche mit dem Amylenchlorid geben auch gleichzeitig Veranlassung, um die Ursache der bei der Einwirkung des Cyankaliums

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Erlangen 1888.

auf Amylenbromid in so grosser Menge auftretenden Huminkörper aufzuklären. Auf dem Wasserbade wirkt das Cyankalium auf die alkoholische Lösung des Amylenchlorids nicht ein; als wir aber bei einem Versuche das Cyankalium und Amylenchlorid auf dem Wasserbade vorher mit etwas Salzsäure versetzten, um die alkalische Wirkung des Cyankaliums möglichst einzuschränken, trat nach wenigen Minuten eine Braunfärbung und nach kurzer Zeit eine reichliche Abscheidung von Humiusubstanzen ein, welche in dem Maasse zunahm, als freie Säure hinzugefügt wurde. Um über diese Wirkung der freien Säure beziehungsweise die Bildung der Huminkörper noch näheren Aufschluss zu erhalten, wurde bei einem weiteren Versuch Cyankalium mit reinem Alkohol erhitzt, und, nachdem nach langem Kochen keine Veränderung in der Farbe nachgewiesen werden konnte, mit etwas Salzsäure versetzt. Schon nach einigen Minuten trat die Dunkelfärbung und Abscheidung von Huminkörpern ein. Nach diesen Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, dass die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den der Einwirkung des Cyankaliums unterworfenen Körpern die Ursache dieser Zersetzung des Cyankaliums ist, und es lässt sich demnach der allgemeine Satz aufstellen, dass alle Substanzen, welche unter Einwirkung des Cyankaliums leicht Halogenwasserstoff verlieren, zur Huminbildung Veranlassung geben, indem die hierbei in Freiheit gesetzte Blausäure unter den gegebenen Verhältnissen in die schon längst als Azulminsäure oder Hydrazulminsäure bekannten Verbindungen sich verwandelt. Es folgt daraus, dass das Amylenchlorid dadurch zu einer besseren Ausbeute an Nitril führt, als das Amylenbromid, weil es eben gegen die Wirkung des Cyankaliums, Halogenwasserstoff abzuspalten, beständiger ist.

Eine weitere Ausbildung dieses Verfahrens ist deshalb unterblieben, weil wir eine andere viel mehr versprechende Methode zur Darstellung von zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe aufgefunden zu haben glaubten. Als wir die Einwirkung des Cyankaliums in Alkohol auf das flüssige Tribrompentan untersuchten, ergab es sich, dass das Cyankalium leicht einwirke, ohne dass sich gleichzeitig Huminsubstanzen bilden. Am wahrscheinlichsten und den bekannten Gesetzen der Substitution am entsprechendsten war die Annahme, dass das bei der Einwirkung des Broms auf Amylenbromid in der Wärme entstehende Tribrompentan die Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$  besitzt. Durch Einwirkung von Cyankalium musste, wenn der Austausch glatt von statten ging, das Cyanid  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3$  sich bilden und dieses sollte beim Verseifen zunächst eine Tricarbonsäure von der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{C}(\text{COOH})_2 \cdot \text{CH}_3$  geben. Diese Säure wird aber nur geringe Beständigkeit besitzen können und schon beim Verseifen oder jedenfalls

beim Erhitzen Kohlensäure abspalten und da voraussichtlich eines der an einem Kohlenstoffatom befindlichen Carboxyle hierbei als Kohlensäure austreten wird, die zweibasische Trimethylbernsteinsäure, welche man aus dem Amylenbromid erhält, bilden.

Diese unsere Erwartungen haben sich, soweit unsere Untersuchungen bis jetzt ergaben, allerdings noch nicht bestätigt. Wir theilen vorläufig kurz die Resultate unserer Untersuchung mit.

Bei der Einwirkung des Cyankaliums in Alkohol auf das flüssige Tribrompentan bei 60<sup>o</sup> oder auf dem Wasserbade tritt gleich zu Anfang eine Dunkelfärbung der Lösung ein, die aber auch nach tagelangem Kochen zu keiner Ausscheidung von Huminkörpern führt. Nach mehrtägigem Kochen bleibt ein Theil des Tribrompentans unverändert, ein grosser Theil verwandelt sich in ein in Wasser und Aether fast unlösliches, in Alkohol leichter lösliches Nitril. In dem mit Wasserdampf von dem Nitril abgetriebenen Tribrompentan konnte man nur in unbedeutender Menge das Auftreten eines durch Bromwasserstoffabspaltung entstandenen gebromten Amylens nachweisen; das als schwarzbraune, in der Kälte harzig, in der Wärme flüssig werdende Masse hinterbliebene Nitril wurde sowohl mit alkoholischem Kali, als auch mit concentrirter Salzsäure oder concentrirter Schwefelsäure verseift. Die besten Resultate liefert die Verseifung in geschlossenen Röhren mit concentrirter Salzsäure zwischen 130—150<sup>o</sup>. Nachdem auf dem Röhreninhalt durch Verdampfen die Salzsäure genügend abgetrieben war, wurde die Lösung mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt; es hinterblieb eine klare gelbe syrupförmige Säure, in welcher sich nach einiger Zeit nadelförmige Kryställchen ausschieden. Durch Aufstreichen auf Filtrirpapier wurde die Hauptmenge der Nadeln von der syrupförmigen Säure getrennt; die Krystalle traten aber in so geringer Menge auf, dass es uns nicht gelang, sie vollkommen rein zu erhalten; nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser wurde der Schmelzpunkt bei 96—97<sup>o</sup> beginnend bestimmt; die Säure verwittert leicht beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure; von 130—140<sup>o</sup> an spaltet sie sehr viel Kohlensäure ab, unter Bildung flüchtiger Producte. Die Krystalle konnten von uns bis jetzt ihrer kleinen Quantität wegen nicht genauer untersucht werden. Es unterliegt aber keinem Zweifel, dass die Krystalle keine Trimethylbernsteinsäure sind, welche man aus dem Amylenbromid erhält. Dagegen ergibt sich, dass die syrupförmige Säure die Zusammensetzung der Trimethylbernsteinsäure hat. Durch Ausziehen des Papierses mit Wasser wurde die hauptsächlich auftretende syrupförmige Säure wieder gewonnen und dieselbe durch successive Ueberführung in das Calciumsalz, Baryumsalz und Silbersalz gereinigt. Durch diese Reinigung ist die Farbe der syrupförmigen Säure eine hellere geworden, sie krystallisirte aber trotz monatelangem Stehen nicht. Die Säure erwies sich

vollständig bromfrei. Mehrere durch fractionirte Fällung dargestellte Silbersalze, von denen die erste und letzte Fällung auf ihren Silbergehalt untersucht wurden, ergaben:

1) die erste Fällung: 0.2856 g des Silbersalzes hinterliess 0.1644 g Silber = 57.56 pCt. Silber.

2) die letzte Fällung: 0.2506 g hinterliess 0.1446 g Silber = 57.7 pCt.

Die Formel  $C_5H_{10}(COO)_2Ag_2$  verlangt 57.75 pCt.

Die Elementaranalyse der möglichst gereinigten und getrockneten Säure ergab:

I. 0.3318 g Säure gab 0.6393 g Kohlensäure und 0.1870 g Wasser.

II. 0.3735 g Säure gab 0.720 g Kohlensäure und 0.2113 g Wasser.

oder in Procenten:

	I.	II.	$C_5H_{10}(COOH)_2$ verlangt
C	52.56	52.57	52.50 pCt.
H	6.26	6.28	6.25 »

Die Silberbestimmung, sowie die Elementaranalyse stimmen also vollständig genau mit der Formel  $C_7H_{12}O_4$  überein.

Was die Ausbeute an der syrupförmigen Säure anbelangt, so sei hier wieder erwähnt, dass bei der Einwirkung des Cyankaliums in Alkohol die Cyanirung glatt von Statten geht, dagegen die Bromwasserstoffabspaltung eine sehr kleine ist. Da in dem von dem Nitril mit Wasserdampf abgetriebenen Tribromid nur wenig von dem gebromten Amylen sich befindet, so kann es wieder zur Cyanirung verwendet werden und der Verlust an Material durch die Bromwasserstoffabspaltung kann daher kein wesentlicher sein.

Was die Constitution der syrupförmigen Säure betrifft, so sind noch verschiedene Annahmen möglich. Am wahrscheinlichsten ist, wie wir schon oben angedeutet haben, die Annahme, dass das durch Einwirkung des Broms auf Isoamylbromid  $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  in der Wärme entstehende flüssige Tribrompentan die Formel  $(CH_3)_2CBr \cdot CBr_2 \cdot CH_3$  besitzt. Es ist aber auch noch die Möglichkeit vorhanden, dass das flüssige Tribrompentan die Formel  $(CH_3)_2CBr \cdot CHBr \cdot CH_2Br$  oder, wenn auch weniger wahrscheinlich, die Formel  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_2Br \end{matrix} CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  besitzt.

Nimmt man an, was auch sehr wahrscheinlich ist, dass bei der Cyanirung keine Umlagerungen vorgekommen sind, so muss die syrupförmige Säure eine Trimethylbernsteinsäure sein. In diesem Falle kann das flüssige Tribrompentan weder die Formel  $(CH_3)_2CBr \cdot$

$CHBr \cdot CH_2Br$ , noch die Formel  $\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ CH_2Br \end{matrix} CBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  besitzen, denn in solchem Falle würden wir nach der Cyanirung und nach dem Verseifen zu einer wohl beständigen dreibasischen Säure gelangen, bei welcher eine Kohlensäureabspaltung ebenso wenig wie

bei der Tricarballylsäure stattfinden würde. Dagegen kann aus  $(\text{CH}_3)_2\text{CBr} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_3$  durch die Cyanirung das Nitril  $(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{C}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3$  entstehen und dieses beim Verseifen  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{C}(\text{COOH})_2 \cdot \text{CH}_3$  liefern. Ebenso, wie Isobutylentricarbonsäureester, Aethenyltricarbonsäureester und ähnliche Verbindungen, welche drei Carboxylgruppen an zwei Kohlenstoffen gebunden enthalten, muss die Säure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOH}) \cdot \text{C}(\text{COOH})_2 \cdot \text{CH}_3$  während der Verseifung mit Leichtigkeit eine der beiden Carboxylgruppen, die an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, abspalten und so eine Trimethylbernsteinsäure geben. Dass die zweibasische syrupförmige Säure zwei Carboxylgruppen an zwei Kohlenstoffatomen gebunden enthält und nicht wie bei den Malonsäurederivaten an einem, ergibt sich aus ihrer weiteren Eigenschaft keine Kohlensäure abzuspalten. Erhitzt man nämlich die syrupförmige Säure langsam bis  $205^\circ$ , so spaltet sie nur sehr wenig Kohlensäure ab, welche davon herrührt, dass die syrupförmige Säure von den Nadeln, welche, wie oben erwähnt, sehr viel Kohlensäure abspalten, nicht gänzlich befreit werden konnte. Die Thatsache aber, dass unsere Säure syrupförmig ist, während die aus dem Amylenbromid und Amylenchlorid erhaltene Trimethylbernsteinsäure krystallinisch ist, lässt uns vermuthen, dass die syrupförmige Säure entweder in ihrem Krystallisationsvermögen durch kleine Verunreinigungen verhindert ist, oder dass wir es mit einer geometrischen Isomerie der krystallisirten Trimethylbernsteinsäure zu thun haben, die erst in diese letztere noch umgewandelt werden muss. Nicht ausgeschlossen ist aber auch die Möglichkeit, dass während der Cyanirung beim flüssigen Tribrompentan ebenso, wie beim Jodallyl eine Umlagerung stattgefunden hat, so dass wir an Stelle einer Trimethylbernsteinsäure eine Dimethylglutarsäure erhalten haben, welche schon bei niedrigerer Temperatur schmilzt. Wir beabsichtigen die Säure weiter zu untersuchen, um weiteres Licht in alle diese Verhältnisse hineinzubringen.

Als wichtiges Ergebniss unserer bisherigen Untersuchungen steht jedoch schon jetzt die Thatsache fest, dass man durch Cyanirung von gewissen Monobromalkylenbromiden zu zweibasischen Säuren gelangen kann, und dass diese neue Methode, da bei ihr die Abspaltung von Bromwasserstoff durch das Cyankalium vermieden wird, voraussichtlich manche Vortheile und bessere Ausbeuten gegenüber der alten (Umwandlung der Alkylendibromide in die Dinitrile durch Cyankalium) bieten wird.

Stuttgart, im October 1890.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.