

Sdp. 127° bei 12 mm (Ölbad 158°) Manometer I; Sdp. 127—128° bei 12 mm (Ölbad 158—160°) Manometer II; Sdp. 128—129° bei 12.5 mm (Ölbad 148—158°) Manometer III; Sdp. 127—128° bei 12 mm (Ölbad 156—160°) Manometer III.

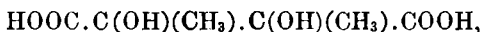
Daraufhin habe ich es aufgegeben, den von Holmberg angegebenen Siedepunkt zu finden.

384. Otto Diels und Paul Straumer: Über isomere Diacetyl-cyanhydrine und ihre Umwandlung in die Imide der Dimethyl-mesoweinsäure und Dimethyl-traubensäure. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1912.)

Das Diacetyl bildet nach Beobachtungen von Fittig, Keller und Daimler¹⁾ mit Blausäure ein Dicyanhydrin, das bei 110° schmilzt und sich zu einer Säure verseifen läßt, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit Traubensäure von den genannten Autoren als Dimethyl-traubensäure,



bezeichnet wurde.

Wir haben gefunden, daß dieses Diacetyl-dicyanhydrin beim kurzen Erwärmen mit starker Salpetersäure oder Salzsäure in ein Isomeres vom Schmp. 162°²⁾ übergeht, das gleichfalls als Cyanhydrin zu betrachten ist.

Es läßt sich leicht in die von Fittig, Keller und Daimler beschriebene Verbindung zurückverwandeln, ist an sich beständiger, etwas schwerer löslich, aber im chemischen Verhalten ihr völliges Analogon.

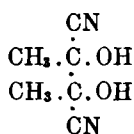
Bei der Einwirkung von Diazomethan auf die beiden Isomeren scheinen zwei verschiedene Methylverbindungen zu entstehen, doch ist ihre Untersuchung noch nicht abgeschlossen.

Dagegen führt Acetylchlorid die beiden Cyanhydrine in ein und dieselbe Acetylverbindung über, offenbar, weil das niedrig schmelzende Isomere durch die freiwerdende Salzsäure zunächst in das hochschmelzende umgelagert und erst dann acetyliert wird.

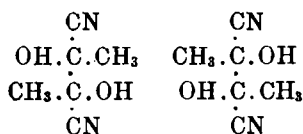
¹⁾ A. 249, 200 [1888].

²⁾ Bezüglich der Schmelzpunkte der beiden Cyanhydrine (110° resp. 162°) möchten wir uns mit einer gewissen Reserve äußern, da es wegen der Zersetzlichkeit und Veränderlichkeit der Substanzen nicht ganz leicht ist, völlig scharfe Werte zu erlangen.

Als Ursache der Isomerie wird die Existenzmöglichkeit zweier optisch inaktiver Cyanhydrine, von denen das eine dem Mesoweinsäure-, das andere dem Traubensäure-Typus entspricht:



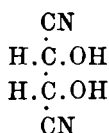
Nitril der Dimethyl-
mesoweinsäure



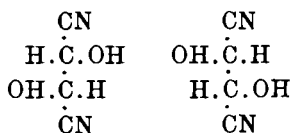
Nitril der Dimethyl-
traubensäure

in erster Linie zu diskutieren sein.

Ein einfacher Fall dieser Art liegt bei den Glyoxal-dicyanhydrinen vor, und wir wissen aus den Beobachtungen von Schöyen¹⁾, Strecker²⁾ sowie Pollack³⁾, daß die Anlagerung von Blausäure an Glyoxal zu den beiden möglichen inaktiven Formen, nämlich dem Nitril der Mesoweinsäure und dem der Traubensäure,



Mesoweinsäurenitril



Traubensäurenitril

führt, und daß man es durch die Wahl geeigneter Versuchsbedingungen bis zu einem gewissen Grade in der Hand hat, die Bildung der einen oder der anderen Form zu begünstigen.

Nach unseren Wahrnehmungen sind indessen die Erscheinungen bei den Cyanhydrinen des Diacetyls insofern besonders auffallend, als die gegenseitige Umwandlung der isomeren Formen sich in kurzer Zeit unter verhältnismäßig milden Bedingungen und willkürlich ohne Schwierigkeit durchführen läßt.

Nimmt man nun an, daß die Isomerie, um die es sich im vorliegenden Fall handelt, in den besprochenen Ursachen eine einfache Erklärung findet, so bleibt noch zu untersuchen, welches der Nitrile der Dimethyl-mesoweinsäure und welches der Dimethyl-traubensäure entspricht.

Von vornherein ist man vielleicht aus Gründen der Analogie geneigt, das niedrigschmelzende (110°) als Meso-, das hochschmelzende

1) A. 132, 168 [1864]. 2) Z. 1868, 216. 3) M. 15, 473 [1894].

(162°) dagegen als racemische Verbindung zu betrachten; indessen hat bereits Werner¹⁾ auf das Mißliche und Gewagte derartiger Schlußfolgerungen hingewiesen, da Meso- und Racemkörper bekannt sind, bei denen gerade die umgekehrten Schmelzpunktsbeziehungen obwalten.

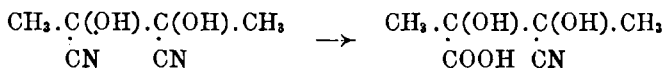
Am einfachsten erscheint es daher, die Cyanhydrine zu den entsprechenden Säuren zu verseifen und experimentell festzustellen, welche von beiden sich in optisch-aktive Komponenten spalten läßt.

Unsere Untersuchung ist zunächst noch nicht bis zu diesem Endresultat gelangt; aber wir haben Beobachtungen gemacht, die uns, wie wir hoffen, die Erreichung des eben erwähnten Zieles ermöglichen werden.

Die Schwierigkeit besteht darin, daß das niedrigschmelzende (110°) Cyanhydrin bei der Verseifung mit Säuren zunächst in das hochschmelzende umgewandelt wird, so daß die entstehende Dimethylweinsäure sowohl aus dem einen wie aus dem anderen Nitril erhalten wird.

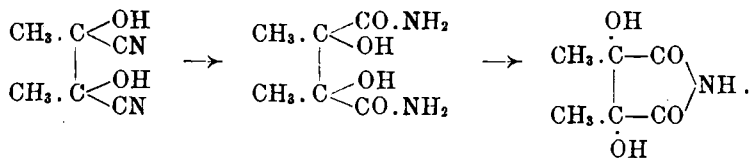
Es gelingt nun aber unter ganz bestimmten Bedingungen, die Verseifung so zu regulieren, daß, wie es scheint, keine Umlagerung stattfindet, und es lassen sich so zwei verschiedene Verseifungsprodukte aus den beiden Cyanhydrinen gewinnen.

Ihrer Zusammensetzung nach sind sie aus den letzteren durch Verseifung nur einer Nitrilgruppe entstanden:



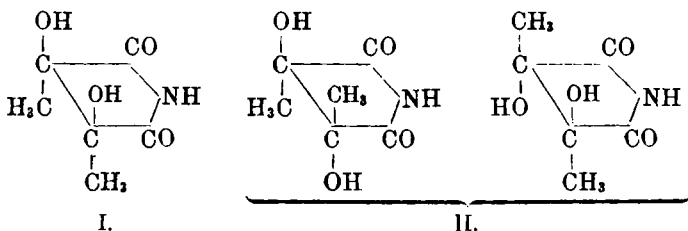
Doch glauben wir, ihnen nicht die Struktur derartiger Nitrilsäuren, sondern cyclischer Imide beilegen zu sollen. Denn sie besitzen nicht mehr die Eigenschaften von Cyanhydrinen und geben beide beim Erhitzen mit Zinkstaub sehr starke Pyrrolreaktion.

Man wird sich den Mechanismus der Verseifung so vorzustellen haben, daß die Nitrilgruppen zunächst in normaler Weise in Carbonamidgruppen verwandelt werden, worauf dann eine intramolekulare Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak eintritt:



¹⁾ Vergl. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 85.

Ist diese Anschauung über die Struktur der isomeren Verseifungsprodukte richtig, so dürften diesen folgende Raumformeln entsprechen:



Danach sollte aus dem Imid I bei der Verseifung Dimethyl-meso-weinsäure und aus Imid II Dimethyl-traubensäure entstehen, und die letztere müßte sich in die beiden aktiven Dimethyl-weinsäuren spalten lassen.

Vorläufig können wir nur mitteilen, daß beide Imide von Alkali bereits in der Kälte verseift werden, und daß die hierbei entstehenden Salzlösungen ähnliche Unterschiede aufweisen, wie sie uns von den beiden inaktiven Modifikationen der Weinsäure bekannt sind.

Die Untersuchung wird nach den verschiedensten Richtungen fortgesetzt und vervollständigt, und insbesondere sollen die beiden aufgefundenen Imide eingehend studiert werden.

Niedrigschmelzendes Cyanhydrin (110°).

30 ccm reine, wasserfreie Blausäure werden mit 40 ccm trockenem Äther verdünnt, die Lösung in einen mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben eingefüllt und 3 ccm Diacetyl unter Schütteln hinzugefügt. Gibt man nunmehr durch das Kühlrohr 4 Tropfen einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung hinzu, so erwärmt sich die Flüssigkeit bis zum gelinden Sieden und die gelbe Farbe des Diacetyls verschwindet. Hierauf tropft man unter beständigem Schütteln weitere 17 ccm Diacetyl hinzu, läßt das Reaktionsgemisch noch eine halbe Stunde in kaltem Wasser stehen, filtriert, fügt zum Filtrat 4 Tropfen konzentrierte Salzsäure hinzu und verdunstet den Äther im Vakuum.

Das Cyanhydrin scheidet sich schließlich als dicker Krystallbrei aus, der auf Ton scharf abgepreßt und sorgfältig getrocknet wird. Die Ausbeute an diesem bei etwa 105–106° schmelzenden Produkt beträgt 26 g. Zur Reinigung wird es in Äther gelöst, die Lösung filtriert und der Äther langsam abgedunstet. Man erhält so große, harte, farblose, glänzende Krystalle von sehr charakteristischer Form.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die über Phosphorpentoxyd getrocknete Substanz bei 108° zu sintern und schmilzt gegen 110° unter Zersetzung.

Sie ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Äther.

Von Alkali wird sie unter Erwärmung und Bräunung völlig zersetzt, wobei der Komplex des Diacetyls die bekannte Metamorphose in *p*-Xylochinon erleidet.

Hochschmelzendes Diacetylcyanhydrin (162°).

10 g der soeben beschriebenen Verbindung werden in einem weiten Reagensglas mit 8 ccm konzentrierter Salpetersäure (spez. Gewicht 1.4) 1½ Minuten gekocht und dann die Lösung sofort in Eis abgekühlt. Sie erstarrt zu einem dicken Krystallbrei, der auf Ton abgepreßt wird, und dessen Menge nach dem Trocknen etwa 7–8 g beträgt. Zur Entfernung der anhaftenden Salpetersäure wird das Produkt im Vakuum über Natronkalk längere Zeit aufbewahrt. Zur völligen Reinigung löst man es in Äther und läßt die Lösung langsam an der Luft verdunsten, wobei schließlich sehr schöne, große glänzende, harte Krystalle hinterbleiben. Zur Analyse wurden diese nochmals aus Äther umgelöst und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1451 g Sbst.: 0.2694 g CO₂, 0.0760 g H₂O. — 0.1829 g Sbst.: 32.3 ccm N (27°, 762 mm).

C₆H₈O₂N₂. Ber. C 51.43, H 5.71, N 20.00.
Gef. » 50.64, » 5.86, » 19.71.

Im Capillarrohr erhitzt, beginnt die Verbindung gegen 155° zu sintern und schmilzt bei etwa 162°.

Sie ist gleich dem isomeren Cyanhydrin recht leicht löslich in kaltem Wasser, Äther und Aceton.

Wird sie über den Schmelzpunkt erhitzt, so destillieren Diacetyl und Blausäure, die sich in der Vorlage teilweise wieder zu dem niedrig schmelzenden Cyanhydrin vereinigen. Das letztere entsteht auch beim Auflösen des hochschmelzenden Isomeren in heißem Wasser und darauffolgenden Abkühlen.

Acetylierung der beiden Cyanhydrine.

4 g des bei 110° oder 162° schmelzenden Cyanhydrins werden mit 30 ccm Acetylchlorid übergossen, 1 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzugefügt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 20 Minuten ist eine klare Lösung entstanden, die noch 10 Minuten erwärmt und dann im Vakuum über Natronkalk eingedunstet wird. Der hierbei zurückbleibende, dicke Krystallbrei, dessen Menge nach dem Trocknen auf Ton 2.1 g beträgt, wird zur Reinigung zweckmäßig aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt eines auf diese Weise zweimal gereinigten Produktes liegt bei 172°.

0.1583 g Sbst. (i. V. über H_2SO_4 getr.): 0.3095 g CO_2 , 0.0783 g H_2O . —
0.1604 g Sbst.: 17.7 ccm N (26°, 768 mm).

$C_{10}H_{12}O_4N_2$. Ber. C 53.57, H 5.40, N 12.50.

Gef. » 53.33, » 5.54, » 12.46.

Der Mischschmelzpunkt der aus den beiden Cyanhydrinen hervorgehenden Acetylverbindungen zeigt keine Depression.

Verseifungsprodukte des niedrig schmelzenden Cyanhydrins.

Dimethyl-mesoweinsäureimid (?).

In 2 Einschlußrohren werden je 8 g des reinen, bei 110° schmelzenden Cyanhydrins und 10 ccm rauchende Salzsäure 2-mal je 8 Stunden unter häufigem Umschütteln auf 40—42° erwärmt. Die Einschlußrohre werden alsdann auf 0° abgekühlt, geöffnet und der aus einer von derben Krystallen durchsetzten, gelblichen Flüssigkeit bestehende Rohrinhalt auf Glaswolle abgesaugt. (Krystalle A, Mutterlauge B).

Die Krystallisation A, deren Menge nach dem Trocknen etwa 5 g beträgt, besteht aus Salmiak und dem hochschmelzenden Cyanhydrin.

Filtrat B läßt man etwa 2 Tage über Natronkalk im Vakuum eindunsten, wobei schließlich ein dicker, gelblicher, von Krystallen durchsetzter Sirup zurückbleibt, der beim Anreiben mit wenig kaltem Wasser fast völlig krystallinisch erstarrt. Nach mehrstündigem Stehen wird abgesaugt. (Krystalle C, Mutterlauge D.)

Die Menge der abfiltrierten Krystalle beträgt 4.5 g. Werden sie einmal aus heißem Wasser umgelöst, so erhält man eine Substanz, die bei etwa 245° unter Zersetzung schmilzt, nachdem schon vorher Sinterung eingetreten ist. Diese Verbindung ist vorläufig nicht näher untersucht worden.

Das Filtrat D wird nochmals mit wenig Wasser versetzt und wiederum im Vakuum über Natronkalk etwa 18 Stunden sich selbst überlassen. Man erhält eine reichliche Menge von Krystallen, die abfiltriert werden. (Krystalle E, Mutterlauge F.) Aus der Mutterlauge F läßt sich eine einheitliche Verbindung in etwas erheblicherer Menge nicht mehr herausarbeiten.

Dagegen beträgt die Ausbeute an der Krystallisation E etwa 1 g. Die Substanz wird in wenig heißem Wasser gelöst und krystallisiert beim Abkühlen in schönen, kompakten Krystallen aus, deren Abscheidung durch Kühlen der Lösung in Eis vervollständigt wird. Auf Ton abgepreßt, bildet die Verbindung harte, körnige Krystalle, die bei 167—168° schmelzen und deren Menge etwa 0.7 g beträgt. Auch

bei der Krystallisation C ist eine kleine Quantität dieser Substanz zu finden, so daß ihre Gesamtausbeute auf etwa 1—2 g zu veranschlagen ist.

Zur Analyse wurde ein zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiertes Produkt verwandt, das im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 78° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war.

0.1565 g Sbst.: 0.2585 g CO₂, 0.0854 g H₂O. — 0.1115 g Sbst.: 8.5 ccm N (16.5°, 735 mm).

C₆H₉O₄N. Ber. C 45.28, H 5.66, N 8.8.

Gef. » 45.04, » 6.10, » 8.8.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 171°. — Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther, Ligroin und Benzol.

Mit Zinkstaub im Reagensglas erhitzt, wird das Imid unter Bildung von stark basisch und widerwärtig riechenden Dämpfen zersetzt, die einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan tief kirschrot färben.

Das Krystallisationsvermögen dieser Verbindung ist sehr bemerkenswert. Beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels werden große, auffallend regelmäßige, sechseckige, etwas längliche Krystalle erhalten.

Verseifungsprodukt des hochschmelzenden Cyanhydrins. Dimethyl-traubensäureimid (?).

Die Verseifung des hochschmelzenden Diacetylcyanhydrins (162°) läßt sich unter denselben Bedingungen wie bei der Verbindung vom Schmp. 110° durchführen.

Auch dieses Reaktionsprodukt wird am besten aus siedendem Wasser umkrystallisiert, doch ist das Krystallisationsbestreben nicht so groß, wie bei der vorher beschriebenen Verbindung. Immerhin gelang es auch in diesem Falle, bei sehr langsamer Abscheidung große, wohlausgebildete Krystalle zu erhalten, die einen anderen, mehr spitzwinkligen Habitus aufweisen. Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Wasser umkrystallisiert und im Vakuum bei 78° über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1607 g Sbst.: 0.2667 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.1777 g Sbst.: 13.4 ccm N (19°, 761 mm).

C₆H₉O₄N. Ber. C 45.28, H 5.66, N 8.80.

Gef. » 45.26, H 5.75, » 8.90.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Verbindung bei 160°.

Sie ist leicht löslich in heißem Wasser und Aceton, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Benzol.

Im Reagensglas mit Zinkstaub gemischt und erhitzt, wird sie gleichfalls unter Bildung von stark nach Tieröl riechenden Dämpfen zersetzt, die sehr deutlich die Pyrrolreaktion geben.

Ein Gemisch gleicher Teile dieses Imids und des aus dem niedrig schmelzenden Cyanhydrin hervorgegangenen zeigte eine Schmelzpunktsdepression von etwa 50°.

Beide Imide lösen sich in Alkali unter Erwärmung zu gelb gefärbten Lösungen auf, die durch Säuren entfärbt werden.

Verseifung der beiden Imide mit Alkali.

1. 1 g des feingepulverten, bei 171° schmelzenden Imids wird mit 2.5 ccm einer 33-prozentigen Kalilauge verrührt. Hierbei erwärmt sich die Mischung, Ammoniak entweicht und das Imid geht mit gelber Farbe in Lösung. Wird eine Probe der Lösung mit etwa der vierfachen Menge Wasser verdünnt, mit Essigsäure schwach sauer gemacht — wobei die gelbe Farbe verschwindet — und einige Tropfen Chlorcalciumlösung zugegeben, so bildet sich auch bei längerem Stehen und Reiben mit einem Glasstabe kein Niederschlag.

Wird ferner ein anderer Teil der Lösung mit wenig Wasser versetzt und mit Eisessig stark angesäuert, so fallen auch bei starker Abkühlung, Reiben mit dem Glasstabe und längerem Stehen in der Kälte keine Krystalle eines sauren Kaliumsalzes aus. Erst aus der stark konzentrierten Lösung scheiden sich Krystalle aus.

2. 1 g des feingepulverten, bei 160° schmelzenden Imids werden mit 2.5 ccm 33-prozentiger Kalilauge aufgenommen. Auch in diesem Falle erwärmt sich die Mischung, der Geruch nach Ammoniak tritt auf, und das Imid löst sich mit gelber Farbe.

Säuert man eine Probe der mit Wasser verdünnten Lösung mit Essigsäure schwach an und fügt einige Tropfen Chlorcalciumlösung hinzu, so beobachtet man sofort die Entstehung eines weißen Niederschlages, der aus einem Calciumsalz besteht.

Wird ein anderer Teil der Lösung mit wenig Wasser und dann mit Eisessig bis zur stark sauren Reaktion versetzt, so fallen beim Abkühlen nach kurzer Zeit Krystalle aus, die höchstwahrscheinlich identisch sind mit dem von Fittig, Keller und Daimler¹⁾ beschriebenen sauren Kaliumsalz der vermutlichen Dimethyl-traubensäure.

¹⁾ loc. cit.