

Über die Constitution des sogenannten Allylcyanids

von

Friedrich Lippmann.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. Juli 1891.)

Wenn auch schon zu wiederholten Malen Versuche unternommen wurden, die Constitution des Allylcyanids aufzuklären, so blieben doch die Ansichten darüber bisher getheilt.

Während die von Kekulé und Rinne¹ ausgeführte Oxydation des Cyanallyls zu Oxalsäure und Essigsäure für das Cyanallyl die Formel $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CN}$ wahrscheinlich machte, vertritt Pinner² die Ansicht, dass dem Cyanallyl die Constitutionsformel $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2\text{—CN}$ zukommt.

Die Pinner'sche Auffassung scheint allgemein angenommen worden zu sein. Sie findet sich wenigstens in nahezu allen neueren Lehrbüchern der Chemie, wie z. B. Richter's „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“, Bernthsen's „Organische Chemie“ u. A. ausschliesslich berücksichtigt. Beilstein allerdings lässt in seinem bekannten Handbuch die Frage nach der Constitution des Cyanallyls offen.

Kekulé's Constitutionsbeweis stützt sich auf die Oxydation des Cyanallyls, welche, Essigsäure und Oxalsäure liefernd, allerdings die Gegenwart der Methylgruppe im Cyanid und damit die Richtigkeit der Kekulé'schen Ansicht zu beweisen scheint.

Erinnert man sich aber der Beobachtung von Rinne³, derzufolge Allylcyanid leicht die Elemente des Alkohols addirt und

¹ Berliner Berichte, 6, 386.

² Ebenda, 12, 2053.

³ Ebenda, 6, 388.

sich dadurch in das Nitril der β -Äthoxybuttersäure umwandelt, so ist wenigstens die Möglichkeit gegeben, dass bei der Oxydation des Allylcyanids sich die Elemente des Wassers anlagern. Dadurch könnte, wenn auch das ursprüngliche Cyanid dem Ausdrucke $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CN}$ entsprechend zusammengesetzt wäre, β -Oxybuttersäure entstehen, die als Oxydationsproducte Essigsäure und Oxalsäure liefern würde.

Auf einem ähnlichen Standpunkt steht Pinner, wenn er hervorhebt, dass die Entstehung der α -Crotonsäure bei der Verseifung des sogenannten Allylcyanids nicht conclusent beweise, dass dieser Körper identisch mit α -Crotonsäurenitril sei. Denn nimmt man an, dass sich bei dieser Verseifung Salzsäure an das Molekül des wahren Allylcyanids anlagere, so gelange man intermediär zur β -Chlorbuttersäure, die bekanntlich leicht in α -Crotonsäure übergeht.

Ein sicherer Aufschluss bezüglich der Structur des sogenannten Allylcyanids lässt sich auf folgendem Wege erlangen: Durch additionelle Vereinigung von Brom und dem Reactionsproducte von Allylbromid und Cyankalium entsteht, je nachdem seine Constitution der Kekulé'schen oder der Pinner'schen Auffassung entspricht, entweder das Nitril der $\beta\gamma$ -Dibrombuttersäure $\text{CH}_2\text{Br} - \text{CHBr} - \text{CH}_2 - \text{CN}$ oder das der $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure $\text{CH}_3 - \text{CHBr} - \text{CHBr} - \text{CN}$. Wird dieses Additionsproduct verseift, so ist in dem einen Falle $\beta\gamma$ -, in dem anderen Falle $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure zu erwarten.

Über Anregung des Herrn Prof. Lieben habe ich nun diesen Weg der Constitutionsbestimmung des sogenannten Allylcyanids eingeschlagen und bin hiedurch zur zweiten von den beiden genannten Dibrombuttersäuren gelangt.

Da bei diesen Versuchen ein gesättigtes Nitril der Verseifung mit Salzsäure unterworfen wurde, ist der störende Einfluss intermediär eintretender Vorgänge ausgeschlossen und der Schluss gerechtfertigt, dass das sogenannte Allylcyanid im Einklange mit Kekulé und entgegen der Interpretation von Pinner das Nitril der Crotonsäure sei.

Allerdings muss zugegeben werden, dass die Identification der $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure, die sich bloss auf die Analyse und Vergleichung der Schmelzpunkte der von mir auf dem ange-

deuteten Wege und von Körner,¹ sowie von Michael und Norton² aus Crotonsäure und Brom dargestellten Säuren gründet, insoferne eine Lücke aufweist, als die $\beta\gamma$ -Dibrombuttersäure, die bis nun nicht bekannt geworden ist, nicht zum Vergleiche herangezogen werden konnte. Wiewohl es sehr unwahrscheinlich ist, wäre es ja immerhin denkbar, dass diese Verbindung denselben Schmelzpunkt besitzt, wie die $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure.

Der von mir erbrachte Constitutionsbeweis wird jedoch durch die im hiesigen Laboratorium von T. Schindler durchgeführte und gleichzeitig mit dieser Abhandlung veröffentlichte Untersuchung des Crotonaldoxims zur vollen Evidenz erhoben. Denn Schindler's aus genanntem Oxim durch Anhydrisirung gewonnenes α -Crotonsäurenitril, dem seiner Provenienz nach nur die Structurformel $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CN}$ zukommen kann, hat sich mit dem sogenannten Allylcyanid in allen wesentlichen Stücken als identisch erwiesen.

Es liegt somit unzweifelhaft beim Übergange des Allyljodids in Crotonsäurenitril eine Umwandlung der für alle wahren Allyl-derivate charakteristischen Gruppe $\text{CH}_2=\text{CH—CH}_2$ in die einer isomeren Reihe eigenthümliche Gruppe $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH}$ (Propenyl) vor; oder, was dasselbe ist, es wandert bei dieser Reaction die doppelte Bindung vom Ende der Kohlenstoffatomkette um ein Glied gegen die Mitte zu.

Es liegt nahe, diesen Fall von Isomerisirung eines Allyl-derivates mit der Umwandlung gewisser Abkömmlinge des Allylbenzols in die isomeren Propenylverbindungen in Zusammenhang zu bringen.

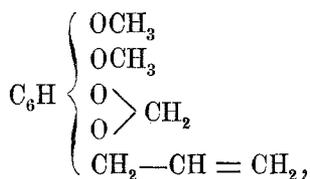
Eykman³ und Andere haben gefunden, dass viele Allylbenzolderivate durch Einwirkung von alkoholischem Kali leicht und anscheinend quantitativ in Propenyl-derivate (Methyläthenderivate) übergehen. So lässt sich das Apiol⁴

¹ Ann. Chem. und Pharm., **137**, 234.

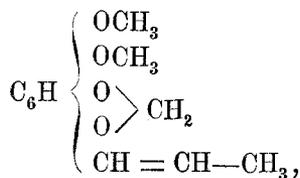
² Am. **2**, 12.

³ Berliner Berichte, **23**, 855.

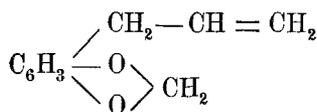
⁴ Ebenda, **21**, 913 a, 1621 a und folgende Arbeiten von Ciamician.



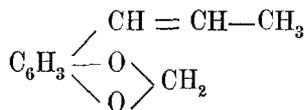
in Isapiol



Safrol¹

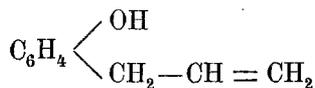


in Isafrol

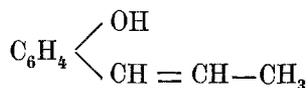


überführen. In diesen Fällen sind beide Isomeren bekannt; ebenso kennt man, wenn auch die Umwandlung noch nicht durchgeführt wurde, die zwei Formen des Para-Anols.

Das eine wurde von Eykman² als Chavicol



beschrieben, das andere



wurde von Ladenburg³ durch Erhitzen von Anethol mit Kali gewonnen.

¹ Berliner Berichte, 22, 2748 b, 2861 b.

² Ebenda, 22, 2739 b.

³ Ann. Chem. et Pharm., Suppl. 8, 88.

Para-Anol, Isapiol und Isafrol enthalten das Radical Methyläthenyl, Chavicol, Apiol und Safrol Äthenylmethyl.

Die Propenyl-derivate sind dem Kali gegenüber die beständigen Verbindungen. Mit den erwähnten ist die Aufzählung der hierher gehörigen Fälle keineswegs erschöpft. Es will mir nun scheinen, dass die Bildung von Crotonsäurenitril aus Allylbromid und Cyankalium unter denselben Gesichtspunkten zu betrachten ist. Das Cyankalium würde hier dieselbe Rolle spielen, wie das Kali bei den angeführten Umwandlungen von Allylbenzolderivaten in Propenylverbindungen.

Dass dieses Agens auch bei vielen anderen Reactionen Umlagerungen bewirkt, ist eine bekannte Thatsache. Dass bisher nur das Propenylecyanid (Crotonsäurenitril) und nicht das wahre Allylcyanid bekannt geworden ist, dürfte seinen Grund einzig und allein in dem Umstande haben, dass die Darstellung der letztgenannten Verbindung bisher nicht unter Umständen durchgeführt werden konnte, die eine Umlagerung ausschliessen.

Eykman hat in der optischen Untersuchung ein Mittel gefunden, Allyl- und Propenylverbindungen in sicherer Weise auf physikalischem Wege von einander zu unterscheiden.

Die bisher noch von keiner Seite vorgenommene Prüfung der optischen Eigenschaften des sogenannten Allylcyanids würde den von Schindler und mir auf chemischem Wege erbrachten Beweis für die Constitutionsformel $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CN}$ in dankenswerther Weise ergänzen.

Darstellung des Cyanallyls.

Das von mir verwendete Cyanallyl stellte ich nach Angaben von Rinne und Tollens¹ dar, welche es durch mehrstündiges Erhitzen von Jodallyl und Cyankalium im zugeschmolzenen Rohr erhielten. Nur verwendete ich statt Jodallyl Bromallyl.

Dieses wurde mit der theoretischen Menge Cyankalium im zugeschmolzenen Rohr durch etwa sechs Stunden auf 110° erhitzt, dann in einen Kolben geleert und von dem gebildeten Bromkalium abdestillirt, dann der fractionirten Destillation unterworfen.

¹ Ann. Chem. et Pharm. 159, 105.

Es ergab sich neben unverändert gebliebenem Bromallyl und einer geringen Menge Allylisocyanids etwa 50% der theoretischen Ausbeute bei 118° siedenden Cyanallyls.

Dieses Cyanallyl war anfangs ziemlich mit Carbylamin verunreinigt, konnte aber durch mehrmaliges Umfractioniren anscheinend vollständig von diesem befreit werden.

Um das Cyanallyl in sein Dibromadditionsproduct zu verwandeln, wurde eine gewogene Menge Cyanallyl in einer Stöpsel- flasche unter starker Eiskühlung tropfenweise mit der theoretischen Menge Brom versetzt, ohne sich eines Lösungsmittels zu bedienen.

Dieses Product wurde solange, etwa 1—2 Tage, gut verschlossen stehen gelassen, bis der Geruch nach Brom vollkommen verschwunden war. Die Addition scheint nicht ganz glatt vor sich gegangen zu sein, da Braunfärbung und bald mehr, bald weniger Bromwasserstoffsäure zu bemerken war. Das Additionsproduct war bei verschiedenen Darstellungen, ohne dass ich hiefür den Grund angeben kann, bald mehr, bald weniger dickflüssig.

Dann wurde mit stark rauchender Salzsäure die Verseifung vorgenommen und dieses Product solange (etwa 2—3 Tage) gut verschlossen stehen gelassen, bis das Ganze eine einheitliche röthlichbraune Flüssigkeit bildete.

Sodann wurde diese Lösung mit Wasser versetzt, wobei eine beträchtliche Menge von Krystallen herausfiel. Bemerkenswerth ist, dass diese Krystallabscheidung nur dann eintrat, wenn die Verseifung mit stark rauchender Salzsäure vorgenommen wurde, während bei Verwendung von minder concentrirter Salzsäure nur eine Harzausscheidung erfolgte.

Die auf die angegebene Weise erhaltenen Krystalle wurden abgesaugt und zuerst aus Äther, dann mehrmals aus heissem Chloroform umkrystallisirt.

Die Krystalle waren seidenglänzend und tafelförmig, ihr Schmelzpunkt war bei 147—148°. Die Analyse der vacuum-trockenen Krystalle bestätigte die Vermuthung, dass der so gewonnene Körper ein doppelt gebromtes Säureamid von der Formel $\text{CH}_3\text{—CHBr—CHBr—CONH}_2$ sei.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1030 *g* Substanz lieferten 0·1160 *g* CO₂ und 0·0435 *g* H₂O.
 II. 0·2385 *g* Substanz lieferten 0·3640 *g* AgBr.

Die Brombestimmung wurde nach Carius vorgenommen.
 In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₄ H ₇ NOBr ₂
C	19·38	—	19·59
H	2·96	—	2·86
Br	—	65·03	65·31.

Das Amid ist in Äther leicht, in Alkohol und Chloroform bei Erhitzen, in heissem Wasser nur unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure löslich.

Die nach dem Absaugen des bei Wasserzusatz herausgefallenen Amids zurückgebliebene salzsaure Lösung wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers verblieben Krystalle, welche mit kaltem Wasser behandelt wurden, wobei sich ein Theil löste, ein Theil ungelöst zurückblieb.

Diese in Wasser unlöslichen Krystalle wurden mehrmals aus Chloroform umkrystallisirt und erwiesen sich als identisch mit dem früher ausgefallenen Säureamid.

Die wässrige Lösung, welche deutlich sauer reagierte, wurde im Vacuum auskrystallisiren gelassen. Die Krystalle waren weiss und nadelförmig. Ihr Schmelzpunkt lag bei 87—90°, welcher Schmelzpunkt mit dem der $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure übereinstimmt.

Die einzige bis nun noch ausserdem bekannte normale Dibrombuttersäure von der Formel CH₃—CH₂—CBr₂—CO₂H ist flüssig.

Die vorgenommene Analyse bestätigte, dass die so gefundene Säure eine Dibrombuttersäure, C₄H₆Br₂O₂ sei.

Die Analysen ergaben:

- I. 0·1985 *g* Substanz lieferten 0·1390 *g* CO₂ und 0·0395 *g* H₂O.
 II. 0·1335 *g* Substanz lieferten 0·2050 *g* AgBr.

Die Brombestimmung wurde nach Carius vorgenommen.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_4H_6Br_2O_2$
C	19·90	—	19·51
H	2·22	—	2·44
Br	—	65·31	65·04.

Die Säure ist sowohl in Äther, als auch in Wasser leicht löslich.

Zur Überführung in β -Bromerotonsäure hat es mir leider an Substanz gemangelt.

Um das Dibrombuttersäureamid zu der zugehörigen Säure zu verseifen, wurden die Krystalle desselben im zugeschmolzenen Rohre mit rauchender Salzsäure durch etwa fünf Stunden auf 120° erhitzt. Das Amid löste sich in der Hitze vollkommen in der rauchenden Salzsäure. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther geschüttelt. Nach Verjagen des Äthers blieben Krystalle zurück, die stickstofffrei waren. Hingegen konnte in der salzsauren Lösung Ammoniak nachgewiesen werden.

Der Schmelzpunkt der Krystalle war bei $88\text{--}90^\circ$, also identisch mit dem der früher gefundenen $\alpha\beta$ -Dibrombuttersäure.

Die vorgenommene Brombestimmung nach Carius ergab Resultate, die genau auf diese Säure stimmten.

0·1280 g Substanz lieferten 0·1950 g Ag Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_4H_6Br_2O_2$
Br	64·92	65·04.