

Über das dimoleculare Propionyleyanid und über die daraus dargestellte Äthyltartronsäure

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 2. März 1893.)

Der früher¹ erbrachte Nachweis, dass aus Diacetyldicyanid bei der Verseifung Isoäpfelsäure entstehe, veranlasste mich, zunächst zu prüfen, ob durch Einwirkung von Cyankalium auf Propionsäureanhydrid das dimoleculare Propionylcyanid sich ebenso leicht wie das Diacetyldicyanid aus Essigsäureanhydrid gewinnen lasse, und ferner zu untersuchen, ob die Verseifung desselben in analoger Weise zur Äthyltartronsäure führe.

Das dimoleculare Propionylcyanid, welches bisher nur von Claisen und Moritz² gelegentlich der Bildung des einfachen Propionylcyanides aus Propionylchlorid und Cyankalium beobachtet und als Flüssigkeit vom Siedepunkte 210 bis 213° beschrieben wurde, konnte ich auf folgende Weise unmittelbar aus Propionsäureanhydrid und Cyankalium gut krystallisirt erhalten.

20 g Propionsäureanhydrid und 100 cm^3 Äther, der durch Chlorcalcium möglichst entwässert wurde, brachte ich in eine starke Flasche von 200 cm^3 Inhalt, stellte diese in Eiswasser und trug 10 g gepulvertes Cyankalium ein. Die sodann mit einem Korke gut verschlossene Flasche befestigte ich, um ein fortwährendes Durchmischen des Inhaltes zu erzielen, in einem

¹ Monatshefte für Chemie, XIII. Bd., S. 834.

² Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin, XIII. Jahrg., S. 2121.

Schüttelapparate, den ich drei Tage hindurch mittelst einer Turbine rotiren liess.

Beim Öffnen der Flasche zeigte sich nachher ein schwacher Druck, indem Blausäure entwich. Die Mischung war blassgelb gefärbt und schied auch nach längerem Stehen die ätherische Lösung nicht ab. Um die Reaction zu vervollständigen, leitete ich durch die mit 50 *cm*³ Äther verdünnte Mischung, während die Flasche durch Eiswasser gekühlt wurde, einen langsamen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas, liess die hierauf verschlossene Flasche durch eine Stunde im Eiswasser stehen und goss die oberhalb stehende ätherische Lösung durch ein Filter. Zu der noch immer voluminösen Salzmasse gab ich einige Stückchen Eis, wodurch sich dieselbe zusammenballte und die ätherische Lösung vollständig abschied. Diese konnte dann von der an der Wand der Flasche haftenden Salzmasse abgossen und filtrirt werden. Die durch Schütteln mit Chlorcalcium getrocknete, ätherische Lösung vereinigte ich mit der vor der Zugabe von Eis erhaltenen, und destillirte den Äther beinahe vollständig ab.¹ Die rückständige Flüssigkeit schied nach längerem Stehen im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure zunächst eine geringe Menge eines weissen Pulvers ab, später aber bildeten sich am Rande des Gefässes grosse, blätterige, weingelbe Krystalle, die beim Umrühren der Masse und beim Stehen an der Luft sich zusehends vermehrten. Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit gab nach Zugabe von Weingeist, wodurch das überschüssige Propionsäureanhydrid nach einiger Zeit als Propionsäureäther vollständig abdunstete, nochmals eine reichliche Ausscheidung von Krystallen. Die Menge der vereinigten Krystalle des noch unreinen Productes betrug 45⁰/₀ des angewandten Propionsäureanhydrids. Eine geringere Ausbeute resultirte, als ich probeweise Cyankalium und Propionsäureanhydrid in gleichen Gewichtsmengen auf einander einwirken liess. Zur vollständigen Reinigung des Productes habe ich die Krystalle mit wenig

¹ Das Filtriren und das Destilliren dieser ätherischen Lösungen muss zum Schutze vor der hiebei reichlich entweichenden Blausäure in einem gut wirkenden Abzuge vorgenommen werden.

Äther in der Wärme gelöst und die filtrirte Lösung zum Verdunsten gebracht. Die alsbald wieder erschienenen Krystalle legte ich auf poröse Porzellanplatten, wodurch sie nach kurzer Zeit vollkommen trocken und fast farblos wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (1:1) blieb der Schmelzpunkt der Krystalle constant. Die Analyse der luft-trockenen Substanz liess die Formel C_4H_5NO berechnen.

0·3164 g Substanz gaben 0·6696 g Kohlendioxyd und 0·1729 g Wasser.

0·3987 g lieferten nach der v. A s b ó t h'schen Modification der K j e l d a h l'schen Methode 0·08038 g Ammoniak.

	Gefunden	Berechnet für C_4H_5NO
C	57·71	57·71
H	6·07	6·02
N	16·60	16·87

Eine nach der Methode von V. und C. Meyer ausgeführte Dampfdichtebestimmung bestätigte, dass hier das dimoleculare Propionylcyanid vorlag.

0·0587 g Substanz verdrängten beim Erhitzen im Resorcindampf $8\cdot5\text{ cm}^3$ Luft, gemessen bei $749\cdot2\text{ mm}$ Luftdruck und $19\cdot5^\circ\text{ C}$.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$
Dampfdichte . . .	5·94	5·74

Dieses Cyanid verflüchtigt sich nicht unmerklich schon beim Liegen an der Luft, riecht lauchartig, bildet aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose, den Oxalsäurekrystallen ähnliche Säulen, schmilzt bei 58° C . und siedet fast ohne Zusetzung unter einem Druck von 740 mm bei $227\text{—}228^\circ\text{ C}$. (uncorr.). Es ist im Wasser in der Kälte fast unlöslich und sinkt darin unter; in der Wärme, wobei ein Geruch nach Blausäure auftritt, ist es leichter löslich und fällt beim Erkalten wieder heraus. In Weingeist, Äther und warmem Petroleumäther ist es leicht löslich.

Das hier beschriebene dimoleculare Propionylcyanid ist wahrscheinlich identisch mit dem von Claisen und Moritz¹

¹ Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin, XIII. Jahrg., S. 2121.

untersuchten Dipropionylcyanid. Der Umstand, dass die genannten Forscher die Substanz nicht fest und krystallisirt erhielten und einen um 14° niedrigeren Siedepunkt beobachteten, ist vielleicht nur dem hartnäckigen Krystallisationsverzuge, der diesem Körper eigenthümlich ist, sowie einem geringeren Grade von Reinheit zuzuschreiben.

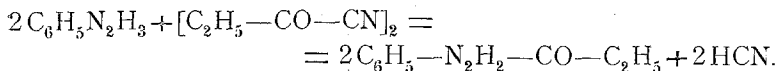
Verseifung des Dipropionylcyanides. In kalter, wässriger Kalilauge bleibt das Cyanid lange Zeit ungelöst und unverändert, beim Erwärmen aber löst es sich unter Entwicklung von Ammoniak, das auch nach lange andauerndem Kochen noch immer nachweisbar ist. Übersättigt man endlich mit Salzsäure, so tritt noch immer der Geruch nach Blausäure auf. Neben Blausäure fand ich nur noch Propionsäure vor.

Ähnlich wirkt freies Phenylhydrazin auf das Cyanid ein. Bringt man zur ätherischen Lösung des Dipropionylcyanides die äquimoleculare Menge Phenylhydrazin, so findet sich nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur auf dem Boden des verschlossenen Gefäßes eine reichliche Ausscheidung von Krystallen vor, die, von der ätherischen Lösung getrennt, mit warmem Petroleumäther, worin sie fast unlöslich sind, mehrmals abgewaschen und zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, farblose achtseitige Blättchen darstellen, deren Schmelzpunkt bei 155° C. liegt. Die Eigenschaften dieses Productes liessen erkennen, dass sich Propionylphenylhydrazid gebildet hat. Mit einem zum Vergleiche aus Propionsäureanhydrid und Phenylhydrazin dargestellten Producte zeigte es eine vollkommene Übereinstimmung. Da M. Freund und B. Goldsmith¹ Propionylphenylhydrazin, erhalten aus Phenylhydrazin und Propionylamid, analysirt und als ein in Blättchen vom Schmelzpunkte 157° krystallisirtes Product beschrieben haben, so schien mir die Analyse dieser Substanz überflüssig.

Die von den oben erwähnten Krystallen abfiltrirte ätherische Lösung roch beim Verdunsten stark nach Blausäure und schied fast die Hälfte des zum Versuche angewandten Cyanides unverändert aus, das, nochmals mit Phenylhydrazin zusammengebracht, nur mehr Propionylphenylhydrazid lieferte.

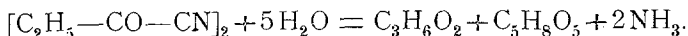
¹ Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin, XXI. Jahrg., S. 2461.

Phenylhydrazin wirkt also auf das dimoleculare Propionylcyanid nach der Gleichung ein:



Dieser Vorgang¹ entspricht vollkommen der Einwirkung von Phenylhydrazin auf einfache Säurecyanide, bei der nach v. Pechmann und Wehsarg² ebenfalls ein Zerfall in Blausäure neben der Bildung eines Phenylhydrazides stattfindet.

Anders verläuft der Vorgang der Verseifung des Dipropionyl-dicyanides bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure. Hierbei erhält man unter den unten angegebenen Versuchsbedingungen neben Chlorammonium durchschnittlich 76⁰/₀ Äthyltartronsäure, während die Theorie 89⁰/₀ berechnen lässt, wenn man folgende Gleichung zu Grunde legt, die durch die Ergebnisse bei der analogen Behandlung des Dicyandiacetyls³ einigermaßen begründet erscheint.



Zur Verseifung habe ich 10 g des rohen Dipropionyl-dicyanides in einem Kölbchen, das in Eiswasser stand, zunächst mit 5 cm³ bei 0° gesättigter Salzsäure übergossen und liess das Kölbchen verschlossen unter mehrmaligem Schütteln durch mehrere Stunden im Eiswasser stehen. Zu der noch breiartigen Masse gab ich dann nochmals 5 cm³ rauchende Salzsäure und liess dieselbe nun ohne Kühlung durch 24 Stunden einwirken. Dann verdünnte ich mit Wasser, erwärmte das mit einem Rückflusskühler verbundene Kölbchen durch eine Stunde auf dem Wasserbade und dampfte den Inhalt nach wiederholtem Zusatz von Wasser bis zur Vertreibung der Salzsäure auf dem Wasserbade ein. Den nach dem Erkalten fast festen Rückstand übergoss ich in einem Kolben mit Äther, erwärmte gelinde und filtrirte die ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Salmiak

¹ Ein Versuch mit Diacetyl-dicyanid und Phenylhydrazin verlief ebenso, es schieden sich Krystalle aus, deren Schmelzpunkt (128°) und Aussehen mit dem von E. Fischer (Ann. der Ch. und Pharm., Bd. 190, 129) beschriebenen Acetylphenylhydrazin übereinstimmte.

² Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin, XXI. Jahrg., S. 2999.

³ Monatshefte für Chemie. XIII. Bd., S. 839.

ab, der nach mehrmaligem Digeriren mit Äther fast rein weiss zurückblieb. Die ätherischen Lösungen liessen nach dem Abdestilliren eine syrupdicke Flüssigkeit zurück, die nach eintägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure krystallinische Ausscheidungen zeigte. Die Menge dieser nach mehrtägigem Stehen vom Äther fast freien Äthyltartronsäure betrug, wie oben erwähnt, 76% des angewandten rohen Cyanides.

Zur Reinigung löste ich das Product in warmem Wasser, filtrirte die beinahe klare Lösung, neutralisirte fast vollständig mit Ammoniak und gab Bleizuckerlösung (1:5) hinzu, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entstand. Den nach längerem Stehen krystallinisch und dadurch schwerer löslich gewordenen Niederschlag zersetzte ich nach dem vollständigen Auswaschen durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Verdunsten im Vacuum einen weissen krystallinischen Rückstand, der in möglichst wenig warmem Wasser gelöst, nach längerem Stehen an trockener Luft, tafelförmige Krystalle absetzte. Herr Prof. Friedr. Becke hatte die Güte, dieselben krystallographisch zu bestimmen, wofür ich hiemit meinen besten Dank ausspreche.

Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Die Krystalle sind im Allgemeinen unvollkommen ausgebildet und gestatten wegen ihrer Flächenarmuth keine vollständige Bestimmung der krystallographischen Elemente. Die bestausgebildeten Krystalle zeigen die Gestalt rhombischer Tafeln mit schief angesetzten Randflächen, der monoklinen Combination (001)(110) entsprechend. Das Prisma wendet dem Beschauer die scharfe Kante zu.

Es konnten folgende Winkel mit annähernder Genauigkeit gemessen werden:

$$110.001 = 70^{\circ} 30'$$

$$110.1\bar{1}0 = 104^{\circ} 10'$$

Der ebene Winkel der Basis berechnet sich hieraus zu $66^{\circ} 22'$; die Messung u. d. M. ergab 67° .

Ausserdem treten ganz matte Flächen auf, welche einer \leftarrow Hemipyramide entsprechen.

Die optische Untersuchung lehrt, dass diese Krystalle Zwillinge sind. Im Orthoskop sieht man, dass die Platte in vier Felder zerfällt, entsprechend der Streifung, welche auf der Oberfläche der Krystalle sichtbar ist. Je zwei gegenüberliegende Sektoren haben gleiche Orientierung.

Eine scharfe Dunkelstellung ist bei keinem Sector zu erhalten, da feine Lamellen in Zwillingstellung jeden Sector durchsetzen.

Bei der Beobachtung im convergenten Licht erkennt man das gestörte Bild einer optischen Axe. In dem Sector rechts vorne weicht sie nach hinten und links von der Flächennormale ab. Der scheinbare Winkel der optischen Axe mit der Normalen

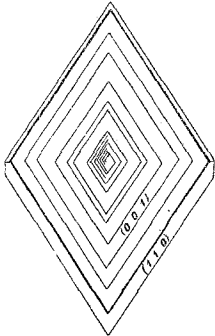


Fig. 1.

von (001) wurde zu 16° mit dem Mikroskop gemessen. Das Azimut der Ebene, welche durch die optische Axe und die Normale von (001) gelegt wird, schliesst nach mehreren Messungen $73\frac{1}{2}^\circ$ mit der Kante $[001.110]$ ein. Die Abweichung erfolgt entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn, wenn von der Kante ausgegangen wird. Die \pm Mittellinie tritt nach rechts vorne aus. Die Dispersion der Axe scheint asymmetrisch zu sein, da sowohl bei der 90° - als bei der 45° -Stellung Farbensäume an

an den dunklen Büscheln der Axe bemerkt werden.

In dem Sector links hinten ist die Orientierung genau dieselbe. In den links vorne und rechts hinten liegenden Sektoren treten Bilder auf, die genau symmetrisch sind gegen die lange Diagonale des Rhombus, genauer gegen die Halbierungslinie des spitzen, von den Kanten $[001.110]$ und $[001.1\bar{1}0]$ gebildeten Winkels.

Danach müssen die Krystalle aufgefasst werden als Durchkreuzungszwillinge zweier trikliner Individuen. Bei der Deutung des Zwillingsgesetzes ist zu berücksichtigen, dass die Flächen (001) der beiden Individuen in eine Ebene zusammenfallen; der Zwilling gehört also zur zweiten der von Tschermak aufgestellten Kategorien: Zwillingsaxe parallel einer Zone, Zwillingsebene senkrecht zu derselben. Behält man die Deutung (001)(110)

für die Flächen des Individuums rechts vorne bei, so kann man die Richtung senkrecht zu der von vorne nach hinten laufenden Symmetrieebene des Zwillings (die Zwillingsaxe) als *b*-Axe auffassen; die Symmetrieebene des Zwillings ist alsdann keine mögliche Krystallfläche. Mit dieser Zwillingsbildung hängt auch das Auftreten einer rhombisch umgrenzten, einspringenden Ecke zusammen, welche in der Figur dargestellt ist, und welche keiner der geprüften Tafeln fehlt.

Unter den Krystallen kommen auch Tafeln vor, welche keine Zwillingsbildung erkennen lassen; diese Krystalle zeigen im convergenten Licht ebenfalls eine optische Axe, nebst dem aber die Spur einer negativen Mittellinie; sie können somit nicht nach (001) ausgedehnt sein. Leider sind diese einfachen Individuen so schlecht begrenzt, dass selbst eine annähernde Bestimmung ihrer Form unmöglich war.«

Wiewohl die Äthyltartronsäure schon von Guthzeit¹ aus Äthylchlormalonsäureester durch Verseifung mit Laugen dargestellt und untersucht wurde, ferner auch Bischoff und Hausdörfer² das Barytsalz dieser Säure unter den Händen hatten, so hielt ich doch die vollständige Analyse und Beschreibung der Äthyltartronsäure und ihrer Salze für nothwendig, zumal einige Eigenschaften, wie der Schmelzpunkt,³ Krystallwassergehalt der Säure, mit den von Guthzeit für die sicher damit identische Substanz nicht übereinstimmen und Analysen der äthyltartronsauren Salze überhaupt fehlen.

Die aus der warm gesättigten wässerigen Lösung erhaltenen Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das im Vacuum bei 60° C. vollständig entweicht.

0·3220 g lufttrockene Substanz gab bei allmäliger Steigerung der Temperatur bis 65°, im Vacuum getrocknet, 0·2868 g Rückstand.

	Gefunden	Berechnet für C ₅ H ₈ O ₅ +H ₂ O
Krystallwasser	10·93%	10·84%

¹ Ann. der Ch. und Pharm., Bd. 209, S. 233.

² Ann. der Ch. und Pharm., Bd. 239, S. 128.

³ Nach Guthzeit schmilzt die Säure bei 98° C.

0·2923 g im Vacuum bei 60° getrocknete Säure gab 0·4325 g Kohlensäure und 0·1435 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_5$
C	40·35 ⁰ / ₀	40·54 ⁰ / ₀
H	5·45	5·41

Lufttrocken schmilzt die Säure bei 64—70° im Krystallwasser, bei 60° im Vacuum getrocknet, aber erst bei 115 bis 116° C.,¹ dabei wird die Probe durch die eintretende Gasentwicklung im Capillarrohre in die Höhe getrieben.

Die mit Ammoniak neutralisirte Säure gibt mit Bleiacetat und Kupfersulfat sogleich amorphe Niederschläge, die nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, krystallinisch werden (unter dem Mikroskope haarfeine Säulen) und sich dann selbst in kochendem Wasser, ja sogar in heisser Essigsäure kaum lösen.

Mit Zinkacetat (1:3) entstand erst nach längerem Stehen ein aus farblosen prismatischen Säulen bestehender Niederschlag, der sich auch in kochendem Wasser nur schwer löste.

Barytsalz. Beim Vermischen einer mässig concentrirten Lösung der mit Ammoniak neutralisirten Säure und einer concentrirten Baryumacetatlösung entsteht sogleich ein amorpher Niederschlag, der erst beim Kochen krystallinisch wird. Dieser nach dem Erkalten gesammelte Niederschlag wurde gewaschen und in kochendem Wasser, wovon relativ viel erforderlich war, gelöst. Die Lösung gab erst nach dem Einengen bis zur Bildung einer Krystallhaut beim Erkalten eine krystallinische Ausscheidung. Die Mutterlauge lieferte beim abermaligen Eindampfen nochmals dieselben Krystalle. Unter dem Mikroskope stellen sie schief abgeschnittene Prismen dar. Das lufttrockene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, von denen 1¹/₂ Moleküle beim Stehen über Schwefelsäure, der Rest erst nach dem Trocknen bei 180° vollkommen entweicht.

¹ Im Vergleiche zu der um CH₂ ärmeren Methyltartronsäure, einer Säure mit einer paren Anzahl von Kohlenstoffatomen, schmilzt sie bei einer um 22° niedrigeren Temperatur.

0·2999 g lufttrockenes Salz gaben 0·0875 g Wasser, 0·1639 g Kohlendioxyd und 0·1853 g Baryumcarbonat, welches nach dem Glühen mit Kaliumbichromat noch 0·0406 g Kohlendioxyd abgab.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6O_3Ba + 2H_2O$
C	18·66 ⁰ / ₀	18·81 ⁰ / ₀
H	3·24	3·13
Ba	42·95	42·95

Krystallwasser:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6O_3Ba$	
Verlust über Schwefelsäure	8·37 ⁰ / ₀	1½ H ₂ O	8·46 ⁰ / ₀
Bei 180° getrocknet	11·37	2 H ₂ O	11·28

Silbersalz. Das Ammonsalz der Säure gibt mit Silbernitratlösung (1:5) einen ebenfalls anfangs amorphen Niederschlag, den ich sofort in lauwarmem Wasser löste. Die durch ein gehärtetes Filter gegossene Lösung schied nach dem Erkalten nadelförmige, farblose Krystalle ab, die unter dem Mikroskope zugespitzte Prismen darstellten. Sie sind nur wenig lichtempfindlich. Nach mehrstündigem Liegen auf Filtrirpapier erlitten sie durch das Trocknen im Vacuum bei 65° keinen Gewichtsverlust.

0·3194 g im Vacuum bei 65° getrocknetes Salz gab 0·0491 g Wasser, 0·1936 g Kohlendioxyd und 0·1906 g Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6O_3Ag_2$
C	16·53 ⁰ / ₀	16·57 ⁰ / ₀
H	1·71	1·66
Ag	59·67	59·66

Zersetzungsproducte der Äthyltartronsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die wasserfreie Säure oder deren Salze schon beim Erwärmen im Wasserbade unter reichlicher Entwicklung von Kohlenoxyd zersetzt, ohne dass sich die Flüssigkeit dabei braun färbt.

Beim Erhitzen der Säure für sich tritt schon beim Schmelzen (115°) eine Abspaltung von Kohlendioxyd ein, die nach allmälliger Steigerung der Temperatur auf 180° beendet ist.

Gleichzeitig zeigt sich ein Destillat, das nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Eine Probe dieser Krystalle schmolz im Capillarrohr bei 35° .¹ Das Sublimat und der noch vorhandene Rückstand wurden in Wasser gelöst und mit Zinkcarbonat gekocht. Das eingeengte Filtrat schied nach dem Erkalten prismatische, zu Bündeln vereinigte Krystalle ab, die, nochmals aus Wasser umkrystallisirt, sich bei der Analyse als das Zinksalz der α -Oxybuttersäure erwiesen.

0·2922 g lufttrockenes Salz verlor bei 130° getrocknet, 0·0340 g Wasser und gab 0·0781 g Zinkoxyd.

	Gefunden	Berechnet für (C ₄ H ₇ O ₃) ₂ Zn+2H ₂ O
Krystallwasser . . .	11·64 ⁰ / ₀	11·72 ⁰ / ₀
Zn	21·45	21·17

Dieser Zerfall der Äthyltartronsäure in Kohlendioxyd und α -Oxybuttersäure wurde schon von Guthzeit² erkannt und nachgewiesen. Hier wurde diese Zerlegung nochmals geprüft, um noch sicherer die Identität dieser Säure mit der Äthyltartronsäure Guthzeit's festzustellen.

Die dimolecularen Cyanide scheinen nach meinen bisherigen Erfahrungen eine ganze Reihe von Oxymalonsäuren zu liefern. Da diese Säuren noch verhältnissmässig wenig untersucht sind, so beabsichtige ich, nächstens zu prüfen, ob nicht auch die Anhydride anderer einbasischer und zweibasischer Säuren dimoleculare Cyanide gewinnen lassen, um dann noch ausserdem die daraus durch Verseifung herstellbaren Säuren zu untersuchen.

¹ Die reine α -Oxybuttersäure schmilzt bei 42° .

² Ann. der Ch. und Pharm., Bd. 209, S. 234.