

Bildung von Propyltartronsäuren aus den Dibutyryldicyaniden

von

Karl Brunner.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. December 1894.)

Zur Fortsetzung der Synthese von homologen Tartronsäuren aus den dimolecularen Säurecyaniden prüfte ich die Producte der Einwirkung von Cyankalium auf Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid.

Beide Anhydride wirken auf trockenes Cyankalium nicht mehr so heftig ein, wie die Anhydride der kohlenstoffärmeren Fettsäuren. Während bei diesen, um die Reaction zu mässigen, das Anhydrid mit Äther verdünnt und das Gemisch mit Eiswasser gekühlt werden musste, tritt beim Eintragen von gepulvertem Cyankalium selbst in die nicht verdünnten Anhydride der Buttersäuren keine merkliche Temperatursteigerung ein. Dennoch entstehen hiebei, wie bald der Geruch des Gemisches verräth, Säurecyanide.

Leider erhielt ich aber diese Cyanide niemals krystallisirt.

Auch durch Abänderung der Darstellungsmethode — wie z. B. bei Anwendung des beim Dipropionylidicyanid bewährten Verfahrens,¹ oder durch Erwärmen der Anhydride mit Cyan-

¹ Monatshefte für Chemie, XIV (1893), S. 120. Krystallisirtes Dipropionylidicyanid hat Herr C. A. Lobry de Bruyn (Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, III, 1884, p. 390) schon vor mir, und zwar durch Einwirkung von Propionylbromür auf Cyansilber erhalten. Ich hatte diese Abhandlung leider übersehen und bin nachträglich von H. Lobry gefälligst auf dieseibe aufmerksam gemacht worden.

kalium, mit Cyansilber-Cyankalium, endlich dem entsprechenden Quecksilberdoppelsalze — konnte ich krystallisirte Cyanide nicht erhalten.

Als die Ursache des Flüssigbleibens hielt ich anfänglich einen hartnäckigen Krystallisationsverzug. Verschiedene zeitraubende Versuche, wie die Anwendung von Kältemischungen, längeres Stehenlassen bei Winterkälte unter oftmaliger Bewegung der Flüssigkeit, die zur Reinigung zuerst mit Wasserdampf, dann im Vacuum destillirt wurde, liessen niemals krystallisirte Cyanide zum Vorschein kommen.

Dennoch glaube ich eher, dass die leichte Zersetzbarkeit oder eine geringe Verunreinigung mit dem schwer zu beseitigenden Buttersäureanhydrid die Krystallisation verhinderte, als dass die höheren Homologen des gut krystallisirenden Diacetyl- und Dipropionylcyanides überhaupt nicht krystallisirbare Körper wären.

Da ich nun die Dibutyryldicyanide nicht zur Krystallisation bringen konnte und auch die durch Destillation im Vacuum gewonnenen Fractionen keine Gewähr für die Reinheit boten, habe ich auf deren Isolirung ganz verzichtet und dies noch mehr deshalb gethan, weil Analysen der flüssigen Dibutyryldicyanide von H. E. Moritz vorliegen,¹ welcher dieselben bei der Einwirkung von Butyrylchlorid auf Cyansilber erhielt.

Hingegen habe ich mir die Aufgabe gestellt, die durch Verseifung der rohen Cyanide erhaltenen Producte zu untersuchen.

Zur Beschaffung dieses Materials befolgte ich bei den Anhydriden beider Buttersäuren dasselbe Verfahren.

In eine Flasche von $\frac{1}{2}$ l Inhalt goss ich 20 cm^3 Buttersäureanhydrid, kühlte durch Einstellen in kaltes Wasser und trug allmählig 9 g fein gepulvertes Cyankalium ein. Die bald breiig gewordene Mischung wurde, so lange es die Consistenz derselben zuliess, geschüttelt und dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die hernach fest auf dem Boden und an den Wänden der Flasche haftende gelb-

¹ Synthetical Production of New Acids of the Pyruvic Series. E. Moritz, Journ. Chem. Soc., XXXIX (1881), p. 13.

liche Masse übergoss ich mit circa 200 cm^3 Äther und brachte, um die voluminösen Salze abzuscheiden, Stückchen von Eis bis zu deren fast vollständigen Lösung hinzu. Die ätherische Lösung wurde abgegossen und die rückständige Flüssigkeit noch mehrmals mit Äther geschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen wurden mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther grösstentheils auf dem Wasserbade abdestillirt und der ölige Rückstand im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk so lange stehen gelassen, bis kein erheblicher Gewichtsverlust mehr nachweisbar war. Es blieb sowohl bei der Darstellung aus Buttersäure-, als auch aus Isobuttersäureanhydrid ein heftig und widerlich lauchartig riechendes Öl zurück, dessen Menge durchschnittlich 45—50% des Anhydrides betrug.

Verseifung des Cyanides aus dem Anhydride der normalen Buttersäure.

Durch die Behandlung des rohen Cyanides mit Salzsäure hoffte ich nach den beim Diacetyl- und Dipropionylidcyanid gemachten Erfahrungen zu einer Propyltartronsäure zu kommen. Wiewohl ich ganz analog verfuhr, indem ich zunächst concentrirte Salzsäure in zur Amidbildung entsprechender Menge unter guter Kühlung einwirken liess, endlich, um das Amid in die Säure überzuführen, mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1:1 am Rückflusskühler kochte, dann durch Abdampfen auf dem Wasserbade die Salzsäure vertrieb, so erhielt ich dennoch bei der Extraction mit Äther nur Spuren einer Tartronsäure. Der Grund dieses Misserfolges lag, wie ich an diesen geringen Mengen erprobte, darin, dass diese Tartronsäure schon nahe bei 100°, somit zum Theile schon beim Kochen mit Salzsäure und noch mehr beim Eindampfen zur Trockene in Kohlensäure und die ihr entsprechende Milchsäure zerfällt.

Ich versuchte daher zunächst das Amid zu isoliren und dasselbe statt durch Kochen mit Säuren durch Behandlung mit Laugen in ein Salz der Propyltartronsäure überzuführen.

Zur Überführung des Cyanides in das Amid verwendete ich statt concentrirter Salzsäure eine mässig verdünnte Schwefel-

säure, da letztere, wie ich durch Vorversuche erkannte, eine bessere Ausbeute zuließ.

Dimoleculares Butyrylcyanid.

Zu 10 g des rohen Cyanides, das sich in einem mit Eiswasser gekühlten Pulverglas befand, brachte ich nach und nach unter Umrühren 10 g gleichfalls in Eiswasser gekühlter Schwefelsäure von solcher Concentration, dass auf 72 g concentrirter Schwefelsäure 13 cm^3 Wasser kamen.

Die anfänglich auch nach wiederholtem Schütteln sich stets in zwei Schichten theilende Mischung bildete nach zwölfstündigem Stehen eine homogene, braungelbe Gallerte. Als ich diese, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden, durch Eintragen von Eisstückchen verdünnte, schied sich das Amid als krystallinischer Niederschlag ab, den ich sofort durch Absaugen von der sauren Flüssigkeit trennte und noch feucht in einem Gemisch von Alkohol und Äther in der Wärme löste. Nach dem Abdestilliren des Äthers und Verdunsten des Alkohols im Vacuum blieb das Amid als gelbbraune krystallinische Masse zurück.

Die Ausbeute an diesem allerdings noch nicht reinen Producte betrug 60—70% des angewendeten Cyanides.

Geringe Mengen derselben Substanz sind in der schwefelsäurehaltigen, vom Niederschlage abgesaugten Flüssigkeit enthalten und können ihr durch Schütteln mit Äther entzogen werden. Der Äther lässt eine ölige, heftig nach Buttersäure und Butyrylcyanid riechende Flüssigkeit zurück, aus der nach dem Verdunsten der Buttersäure das Amid auskrystallisirt.

Das gesammelte Rohproduct wird zunächst aus siedendem Chloroform umkrystallisirt.

Die hiebei von dem auskrystallisirten Amide abgegossene Chloroformlösung lässt nach dem Verdunsten des Chloroforms neben geringen Mengen des obigen Amides eine schon bei mässiger Wärme sublimirbare Substanz zurück, die durch Äther von dem darin schwer löslichen vorher erwähnten Amid getrennt werden kann. Sie bleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung in Form von grossen, vierseitigen Blättchen zurück, die durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Äther

gereinigt wurden. Ihr Schmelzpunkt 107° , welcher auch nach dem Umkrystallisiren aus Benzol gleich hoch blieb, spricht dafür, dass hier das Butyrylformamid (2-Pentanonamid) $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CO—NH}_2$ vorlag, das nach E. Moritz bei $105\text{—}106^{\circ}$ schmilzt.¹

Wegen der zu geringen Quantität, die mir trotz mehrmaliger Darstellung zur Verfügung stand, konnte ich die Substanz, welche offenbar nur einer Nebenreaction ihre Entstehung verdankt, nicht analysiren, ich constatirte aber, dass sie beim mehrstündigen Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1:1 in eine Ketonsäure übergeht, die mit Äther extrahirt, beim Verdunsten desselben flüssig zurückbleibt, in Wasser sich leicht löst und mit salzsaurem Phenylhydrazin ein Hydrazon liefert, das aus verdünntem Weingeist (1:5) mehrmals umkrystallisirt, lange, gelbe Blättchen darstellt, die bei 98° schmelzen. Der Entstehung nach ist dieser Körper das Hydrazon der Butyrylameisensäure (2-Pentanonsäure).

Das, wie oben erwähnt, aus der warmen Chloroformlösung beim Erkalten auskrystallisirende Amid schmilzt nicht scharf, es beginnt bei 150° weich zu werden, wird aber erst bei 162° vollständig flüssig. Erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem verdünntem Weingeist, wobei anfangs sauer reagirende Mutterlaugen erhalten wurden und der Schmelzpunkt auffallenderweise sank, bis er bei 150° constant blieb, konnte ich das Amid für rein halten.

Es bildet farb- und geruchlose, unter dem Mikroskop säulenförmige Krystalle, die sich in Wasser, Benzol und Äther in der Kälte schwer, in Alkohol wie in warmem Wasser leicht lösen. Die wässrige Lösung reagirt neutral und gibt mit Kupferacetat keine Fällung. In kalter Kalilauge löst sich das Amid langsam auf und wird beim Ansäuern nicht wieder gefällt.

Das Amid schmilzt bei 150° (uncorr.), höher erhitzt verflüchtigt es sich und gibt ein Destillat, das nach Blausäure

¹ L. c. p. 16.

riecht und beim Erkalten nicht mehr erstarrt. Die lufttrockene Substanz erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust.

- I. 0·2525 g bei 100° getrocknete Substanz gab 0·1766 g Wasser und 0·4826 g Kohlendioxyd.
- II. 0·2057 g bei 100° getrocknete Substanz gab 0·1417 g Wasser und 0·3934 g Kohlendioxyd.
- III. 0·2432 g, bei 100° getrocknet, gaben nach der v. Asbóth'schen Modification der Kjeldahl'schen Methode 0·0366 g Ammoniak.

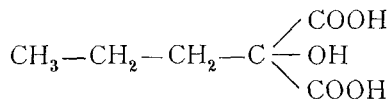
In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_5H_9O_2N$
	I	II	III	
C	52·13	52·16	—	52·17
H	7·77	7·65	—	7·82
N	—	—	12·37	12·17

Zur Ermittlung, ob der Substanz die Formel des einfachen Butyrylformanids (2-Pentanonamid) $C_5H_9O_2N$ oder die doppelte zukomme, wurde eine Moleculargewichtsbestimmung ausgeführt. Da sich nun das Amid nicht unzersetzt destilliren lässt, so habe ich diese Bestimmung nach der Siedemethode im Beckmann'schen Apparate unter Anwendung von vorher mit Natrium gereinigtem Äthylalkohol ausgeführt (Constante, Alkohol = 11·5). Andere indifferente Lösungsmittel vermögen nämlich nur wenig Amid aufzunehmen.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Temperaturerhöhung	Gefundenes Moleculargewicht
13·89 g	0·2275	1·637	0·075°	251
»	0·4531	3·262	0·150	253

Demnach kommt diesem Amid die Formel $C_{10}H_{18}O_4N_2$ zu, für welche das berechnete Moleculargewicht 230 beträgt. Es liegt somit ein dimoleculares Amid vor.

Propyltartronsäure (2-Pentanolsäure-2-Methylsäure).

Das dimoleculare Amid lässt sich, wie ich nach mehreren Versuchen mit wässrigen und alkoholischen Laugen erkannte, am besten durch Kochen mit einer Lösung von der doppelten Menge Ätzkali in 10 Theilen absoluten Alkohols in das Kalisalz der Säure überführen, welches sich in dem Masse, als die Zersetzung des Amides fortschreitet, auf dem Boden des Kölbchens als gelbes Pulver abscheidet. Dessen Menge nimmt nach sechsständigem Kochen auf dem Wasserbade nicht mehr wesentlich zu, obwohl selbst dann noch die Ammoniakentwicklung, und somit die Reaction, noch nicht beendigt ist.

Nach dem Erkalten wurde das abgeschiedene Kalisalz auf einem Asbestfilter gesammelt und mit absolutem Alkohol gewaschen.

Das alkoholische Filtrat habe ich nicht mehr weiter verarbeitet, da ich darin neben Buttersäure nur mehr Spuren der Propyltartronsäure auffinden konnte, welche noch mit einer stickstoffhaltigen Substanz verunreinigt war und sich nicht vollständig davon trennen liess.

Um aus dem Kalisalze die freie Propyltartronsäure rein zu erhalten, habe ich es zunächst in das Bleisalz übergeführt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Zur Bildung des Bleisalzes löste ich das Kalisalz in wenig Wasser, neutralisirte mit einigen Tropfen Essigsäure und versetzte endlich die Lösung mit der zur vollständigen Fällung eben hinreichenden Menge von Bleiacetat. Den voluminösen, amorphen Niederschlag sammelte ich auf einem Filter und trug ihn, noch feucht, in circa 50procentige Essigsäure ein. In der Kälte ist der Niederschlag darin nur wenig löslich, beim anhaltenden Kochen aber geht er zum Theil in Lösung. Wird die heisse Lösung abgegossen und der Rückstand nochmals mit starker Essigsäure gekocht, so wird er endlich vollständig aufgenommen. Die jedesmal heiss filtrirte Lösung scheidet das

Bleisalz grösstentheils schon beim Erkalten krystallinisch ab, der Rest desselben kann, wiewohl weniger rein, erhalten werden, wenn die vom Bleisalze abgegossene Flüssigkeit mit Wasser versetzt und zur Vertreibung der Essigsäure auf dem Wasserbade eingeengt wird.

Das krystallinische Bleisalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und kann daher, ohne wesentlichen Verlust, so lange ausgewaschen werden, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt und mit verdünnter Schwefelsäure nicht sofort getrübt wird.

Zur Gewinnung der freien Säure habe ich das noch feuchte Bleisalz mit wenig Wasser angerührt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die nach mässigem Erwärmen vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt. In der endlich syrupdicken Flüssigkeit erschienen wohlausgebildete Krystalle, die, solange noch Flüssigkeit vorhanden war, durchsichtig blieben, nach dem vollständigen Verdunsten aber weiss und opak wurden.

Herr Hermann Graber, Assistent am mineralogischen Institut der deutschen Universität, hat die krystallwasserhaltige Säure gefälligst krystallographisch untersucht. Er gibt hierüber Folgendes an:

»Krystallsystem: monoklin.

Form der Krystalle: Nach der *b*-Axe gestreckte, wasserklare Täfelchen, wobei die Tafelfläche theils als Endfläche (001), theils als Querfläche (100) angenommen wurde.

Beobachtete Formen: (001), (100), (110).

Die Krystalle waren durch schlechte Beschaffenheit der Flächen zu einer Messung mittelst des Goniometers nicht tauglich; dagegen konnten die Winkel, welche die Tracen der einzelnen Flächen einschliessen, unter dem Mikroskop gemessen werden.

Die Winkelwerthe — Winkel der Zonen [100.001] und [110.001] — betragen:

$$110:\bar{1}10 = 57\cdot4^\circ$$

$$100:110 = 66\cdot3^\circ$$

Auf 001 wurde das Austreten einer optischen Axe und der positiven Mittellinie *c* beobachtet.

Die optische Axe tritt nach vorne, die Mittellinie nach hinten aus.

Dispersion $\rho < v$ um c .

Der Abstand der Axe von der Normalen auf 001 beträgt, gemessen mit dem Ocularmikrometer von Fuess,

$$v = 16^{\circ}53'.$$

Der Abstand der Mittellinie von dieser Normalen

$$v' = 15^{\circ}18'.$$

An den tafelförmigen Krystallen, an denen die Querfläche (100) die Tafelgestalt hervorbringt, wurde hart am Rande des Gesichtsfeldes ebenfalls das Austreten einer optischen Axe wahrgenommen. Die Mittellinie α liegt in diesem Falle gegenüber, aber ausserhalb des Gesichtsfeldes«.

Die noch unverwitterten Krystalle enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das im Vacuum bei 40° C. vollständig entweicht.

Noch feuchte Krystalle der Säure wurden zwischen Filtrirpapier gedrückt und eine Stunde an trockener Luft liegen gelassen. $0\cdot3149$ g dieser lufttrockenen Substanz gaben, bei 45° C. im Vacuum getrocknet, $0\cdot2831$ g Rückstand.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_5 + H_2O$
Krystallwasser	$10\cdot09\%$	$10\cdot00\%$

$0\cdot2831$ g im Vacuum bei 45° getrocknete Säure gab $0\cdot4589$ g Kohlensäure und $0\cdot1590$ g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C	44·21	44·44
H	6·2	6·17

Die lufttrockene Säure schmilzt bei 52 — 56° C. im Krystallwasser und beginnt schon bei 105° C. unter Gasentwicklung sich zu zersetzen.

Die durch Trocknen im Vacuum bei 45° vom Krystallwasser befreite Säure schmilzt scharf bei 122° unter gleichzeitiger Gasentwicklung und Zersetzung.

In Wasser und Alkohol ist die Säure leicht löslich, auch in Äther löst sich die bei 45° getrocknete Säure leicht und vollständig auf, die krystallwasserhaltige hingegen geht mit Äther übergossen nur zum Theil in Lösung, der Rest bleibt als syrupdicke Flüssigkeit zurück. Eine Lösung von 1 Theil krystallwasserhaltiger Säure in 10 Theilen Wasser gibt:

mit Kupfersulfatlösung (1:10) eine bläulich-weiße amorphe Fällung, die durch Erwärmen scheinbar gelatinös wird, dabei aber aus feinen Nadeln besteht;

mit Kupferacetat (1:13) einen voluminösen Niederschlag, der sich im überschüssigen Kupferacetat besonders beim Erwärmen auflöst;

mit Baryumacetat (1:3) einen amorphen Niederschlag, der nach kurzem Erwärmen krystallinisch wird;

mit Zinkacetat (1:3) keine Fällung;

mit Bleiacetat (1:12) einen amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird, sich beim Kochen mit starker Essigsäure auflöst und dann beim Erkalten, wenn nicht allzu viel Essigsäure verwendet wurde, in Form dünner Nadeln sich abscheidet.

Bleisalz. Das aus heisser Essigsäure krystallisirte Bleisalz, welches, wie vorher erwähnt, zur Darstellung der freien Säure diente, stellt unter dem Mikroskop haarfeine Nadeln dar, die sich in kaltem Wasser so schwer lösen, dass das beim Auswaschen mit Wasser ablaufende Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure nicht sofort eine Trübung zeigt. Es ist wegen dieser Schwerlöslichkeit in Wasser und der selbst in starker Essigsäure geringen Löslichkeit für die Propyltartronsäure charakteristisch.

Das Salz enthält lufttrocken kein Krystallwasser.

- I. 0.3203 g bei 100° getrocknetes Salz gab 0.2336 g Kohlensäure und 0.0660 g Wasser.
- II. 0.3115 g lufttrockenes Salz verloren, bei 120° getrocknet, nur 0.0016 g Wasser und gaben 0.2545 g Bleisulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_8O_5Pb$
	I.	II.	
C.....	19·88	—	19·62
H.....	2·28	—	2·18
Pb.....	—	56·10	56·40

Die Propyltartronsäure spaltet, wie ihre niederen Homologen, schon beim Schmelzen Kohlendioxyd ab; dieser Zerfall tritt bei der wasserhältigen Säure um mehrere Grade früher ein als bei der vorher getrockneten.

Analog den anderen Tartronsäuren muss hiebei aus dieser Propyltartronsäure die α -Oxyvaleriansäure entstehen. Um diese nachzuweisen und um zu erkennen, ob die Spaltung eine vollständige ist, habe ich Propyltartronsäure in einer Röhre im Luftbade auf $140-150^\circ C$. erwärmt und das hiebei abgegebene Kohlendioxyd mittelst eines vom Kohlendioxyd befreiten Luftstromes zunächst durch ein Kölbchen, in dem sich wenig Wasser befand, dann über Chlorcalcium, endlich durch eine vorher gewogene Natronkalkröhre geleitet. Bei circa $130^\circ C$. stellte sich eine lebhafte Gasentwicklung ein und gleichzeitig destillirte eine farblose, ölige Flüssigkeit ab.

0·6990 g bei 45° im Vacuum getrocknete Säure gab an den Natronkalk 0·1874 g Kohlendioxyd ab.

Die Menge des beim Erwärmen abgegebenen Kohlendioxydes betrug $26\cdot81\%$ der Propyltartronsäure, für deren vollständige Spaltung die theoretische Berechnung $27\cdot16\%$ Kohlendioxyd erfordert.

Das ölige Destillat und der geringe braungefärbte flüssige Rückstand wurde, um die beim Erwärmen auf $150^\circ C$. voraussichtlich anhydrierte α -Oxyvaleriansäure in das Hydrat überzuführen, mit Kalilauge im geringen Überschusse gekocht, dann mit Essigsäure neutralisirt und mit Zinkacetat versetzt. Die ziemlich verdünnte Lösung schied erst nach dem Einengen im Vacuum farblose Krystallnadeln ab, die von der Mutterlauge befreit und mit warmem Wasser gelöst wurden. Beim Versuche die Lösung dieses Salzes durch Eindampfen auf dem Wasserbade zur Krystallisation zu bringen, entstand stets, und zwar

zuerst an der Wand des Gefässes, vielleicht in Folge der Bildung eines basischen Salzes, eine Trübung, die es erforderte, ohne Anwendung von Wärme, also im Vacuum über Schwefelsäure zu concentriren.

Bei Menozzi's¹ genauen Angaben über die Eigenschaften der α -Oxyvaleriansäure und ihrer Salze findet sich dieses Verhalten nicht erwähnt, dennoch liegt hier das Zinksalz der α -Oxyvaleriansäure vor, da die Krystallform damit übereinstimmt, und ausserdem eine Zinkbestimmung des lufttrockenen Salzes auf die von Menozzi gefundene Zusammensetzung des Zinksalzes hinweist.

0.2943 g lufttrockenes Salz gaben nach der Fällung mit Natriumcarbonat und nach dem Glühen des Niederschlages 0.0720 g Zinkoxyd.

In 100 Theilen:

	Berechnet für
Gefunden	Zn(C ₅ H ₉ O ₃) ₂ +2H ₂ O
Zn..... 19.62	19.42

Verseifung des Cyanides aus dem Anhydride der Isobuttersäure.

Die Behandlung des rohen Cyanides mit bei 0° gesättigter Salzsäure führte trotz aller Vorsicht ebenso wie beim normalen Dibutyryldicyanid zu keinem befriedigenden Resultate. Ich zog deshalb zur Amidbildung auch in diesem Falle ein abgekühltes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure mit wenig Wasser vor. Dabei machte ich die Beobachtung, dass eine Schwefelsäure gleicher Concentration, wie sie beim Dicyanid des normalen Butyryls angewendet wurde, den grössten Theil des Cyanides ungelöst lässt, dass hingegen ein Säuregemisch, bestehend aus 72 g concentrirter Schwefelsäure von 95% mit 4 g Wasser, bei mehrstündiger Einwirkung grösstentheils monomoleculares Isobutyrylameisensäureamid liefert, während eine Mischung von 72 g concentrirter Schwefelsäure und 8 g Wasser grösstentheils dimoleculares Amid entstehen lässt.

¹ Menozzi, *Gazetta chim. ital.*, 14, 16.

Darnach scheint das Diisobutyrylcyanid mit Schwefelsäure starker Concentration in das monomoleculare Cyanid überzugehen und dann dessen Amid zu liefern.

Der hiebei noch mögliche Fall, dass zuerst dimoleculares Amid entstand, welches später durch zu concentrirte Schwefelsäure in einfaches Amid verwandelt wurde, ist, wie ich durch einen Versuch erkannte, wobei ich reines dimoleculares Amid in ganz concentrirter Schwefelsäure löste, beim Verdünnen durch Zugabe von Eis jedoch wieder unverändert zurück-erhielt, ausgeschlossen.

Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Resultaten von E. Moritz.¹

Moritz fand nämlich, dass das nach Hübner's Methode nebenher erzeugte dimoleculaire Isobutyrylcyanid bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure ein Amid von gleichem Schmelzpunkte (125—126°) liefert, wie das aus dem einfachen Cyanid dargestellte.

Da ich vor Allem die Darstellung des dimolecularen Amides beabsichtigte, um von diesem aus zur entsprechenden Tartronsäure zu gelangen, so verfuhr ich bei der Verseifung auf folgende Art:

Zu dem rohen Cyanid fügte ich, unter guter Kühlung mit Eiswasser, allmählig die doppelte Gewichtsmenge eines gleichfalls gekühlten Gemisches von 72 g Schwefelsäure, specifisches Gewicht 1.840, und 8 g Wasser. Nach vierstündiger Einwirkung, die durch wiederholtes Schütteln gefördert wurde, hatte sich eine homogene, zähflüssige Masse gebildet. Durch Eintragen von Eisstücken wurde das Diamid abgeschieden, es wurde sogleich abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Die Menge desselben betrug bei bester Ausbeute 50%₀ des Cyanides. Die vom Diamid abgelaufene Flüssigkeit neutralisirte ich beinahe vollständig mit Soda und schüttelte sie mit Äther aus. Der Äther hinterliess ein nach Isobuttersäure riechendes Öl, das nach längerem Stehen an der Luft neben wenig krystallinischem Diamid das Monamid in grossen vierseitigen

L. c. p. 14.

Blättchen abschied. Zur Trennung wurde der Rückstand nochmals mit wenig Äther übergossen, wodurch das Monamid in Lösung ging, während das dimoleculare Amid zurückblieb.

Ich befasste mich zunächst mit der Untersuchung des leicht flüchtigen Monamides, das zur vollständigen Reinigung sublimirt, dann nochmals aus Äther umkrystallisirt wurde.

Isobutyrylameisensäureamid (2 Methyl-3 Butanonamid-4)
 $(\text{CH}_3)_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CO}-\text{NH}_2.$

Das Amid wurde schon von E. Moritz erhalten, jedoch, wie ich schliesse, nicht im reinen Zustande. Der von Moritz beobachtete Schmelzpunkt dieser Substanz liegt um 20° höher als ich für das sicher reine Product constatirte. Die Analyse der Substanz hat Moritz nicht angegeben. Ich habe daher das Amid eingehend untersucht und analysirt.

Es krystallisirt aus Äther in quadratförmigen, farblosen Blättchen, die sich schnell und reichlich in Alkohol, weniger leicht in Äther, Chloroform und kaltem Wasser lösen. In warmem Benzol gelöst, scheidet es sich beim Erkalten fast vollständig aus. Schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt es zu sublimiren. Der Schmelzpunkt des sublimirten und noch nachträglich aus Benzol umkrystallisirten Amides liegt bei $106-107^\circ \text{C}$.

Die Elementaranalyse ergab:

- I. 0.2801 g über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0.5367 g Kohlendioxyd und 0.1966 g Wasser.
- II. 0.2665 g lufttrockene Substanz gaben nach der v. Asbóth'schen Modification der Kjeldahl'schen Methode 0.03951 g Ammoniak.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$
	I.	II.	
C	52.26	—	52.17
H	7.80	—	7.82
N	—	12.21	12.17

Wird dieses Amid in kalte Kalilauge eingetragen, so rotirt es darauf, wie Kampfer auf Wasser und löst sich alsbald auf

Die Lösung scheidet nach dem Ansäuern mit Salzsäure allmählig kleine, unter dem Mikroskop rhombenförmige Blättchen ab, die bei 130° schmelzen; werden sie nochmals in Kalilauge gelöst und wieder mit Salzsäure gefällt, so steigt ihr Schmelzpunkt bis 146°. Ich vermuthete anfangs einen Übergang in das später zu beschreibende dimoleculare Amid, das fast bei gleicher Temperatur schmilzt. Jedoch schon der Umstand, dass dieses aus dem einfachen Amid gewonnene Product nach dem Schmelzen beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt, dass es ferner beim Erwärmen auf 120° zum Theil sublimirt, lassen mich an der Verschiedenheit dieser Substanzen nicht zweifeln, da diese Eigenschaften dem später zu erwähnenden Amide fehlen.

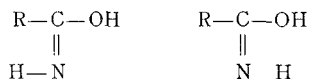
Vielleicht liegen hier ähnliche Verhältnisse vor, wie sie neuestens C. A. Bischoff und Walden¹ bei den Aniliden der α -Ketonsäuren genau untersucht haben. Demnach scheint diese bei 146° schmelzende Verbindung — die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung konnte ich wegen der unzureichenden Menge nicht ausführen — wenn nicht stereochemische Isomerie² vorliegt, eine »bimere Modification«³ zu sein.

Isobutyrylameisensäure (2-Methyl-3-Butanon-4-Säure).

Durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 geht das Isobutyrylameisensäureamid glatt in die Isobutyrylameisensäure über. Moritz, der diese Verseifung ebenfalls ausführte, erhielt und analysirte nur ein Gemisch dieser Ketonsäure mit Isobuttersäure.⁴

¹ Annalen der Chemie, 279. Bd., S. 76 u. f.

² Hält man nämlich mit Nef (Annalen der Chemie, Bd. 270, S. 292) die Constitution der Säureamide durch die Formel $R-C \begin{matrix} < NH \\ < OH \end{matrix}$ gegeben, so lassen sich zufolge der Theorie von Hantsch zwei geometrische Isomere



voraussehen.

³ Annalen der Chemie, 279. Bd., S. 177.

⁴ E. Moritz hatte diese Säure aus dem Diisobutyryldicyanid durch Verseifung mit Salzsäure dargestellt.

Die von mir durch Ausschütteln mit relativ viel Äther, Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium erhaltene Säure roch nach dem Abdestilliren des Äthers nicht nach Isobuttersäure, sie löste sich leicht und vollständig in Wasser auf. Zur Bestätigung ihrer Zusammensetzung habe ich nicht die freie Säure, sondern ihr Silbersalz und das Phenylhydrazon analysirt.

Silbersalz. Die wässrige Lösung der freien Säure wurde mit überschüssigem Silbercarbonat bei gelinder Wärme digerirt. Die lauwarm filtrirte Lösung schied beim Erkalten fast rein weisse Krystallkörner ab, die auf einem gehärteten Filter gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und im Dunkeln an der Luft getrocknet wurden.

Das lufttrockene Salz erlitt beim Stehen über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust, es enthält, wie auch die Analyse zeigt, kein Krystallwasser.

0·3042 g lufttrockenes Salz gaben 0·3000 g Kohlendioxyd, 0·0869 g Wasser und 0·1472 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_7O_3Ag$
C.....	26·89	26·91
H.....	3·17	3·14
Ag.....	48·38	48·43

Das Silbersalz löst sich in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht auf, die Lösung wird beim Kochen nicht reducirt, auch auf Zusatz von Ammoniak tritt keine Reduction ein; diese wird erst bemerkbar, wenn man der ammoniakalischen Lösung einen Tropfen Kalilauge zusetzt.

Die durch Fällung einer warmen Lösung des Silbersalzes mit Salmiak erhaltene neutrale Lösung des Ammonsalzes dieser Säure gab weder mit Baryumacetat, noch mit Kupfersulfat eine Fällung, Barytwasser erzeugt erst nach dem Kochen eine leichte Trübung. Eisenchlorid erzeugt eine braune Färbung, die beim Erwärmen in grün übergeht und beim Erkalten erblasst. Eisenvitriol bewirkt eine schwache Gelbfärbung.

Phenylhydrazinisobutyrylameisensäure.

Die wässrige Lösung der freien Säure gibt mit einer warmen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin sofort eine reichliche Ausscheidung eines schwefelgelben, krystallinischen Niederschlages, der nach dem Erkalten filtrirt, gewaschen und mehrmals aus verdünntem Weingeist (1 : 2) umkrystallisirt wurde.

Das Product stellt unter dem Mikroskop lange schwefelgelbe Krystallnadeln dar, die bei 129° unter Gasentwicklung schmelzen.

0·2799 g lufttrockene Substanz gaben 33·9 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 18·8° und 740·9 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N_2O_2$
N	13·63	13·59

Als ich diese Säure, um ihren Äthylester zu bilden, mit 15procentiger alkoholischer Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmte, spaltete sich, wie alsbald nachgewiesen werden konnte, Kohlensäure ab. Nach vierstündigem Erwärmen war die Flüssigkeit dunkelbraunroth gefärbt und schied beim Verdünnen mit Wasser, wobei sich ein auffallend fäcalartiger Geruch bemerkbar machte, ölige dunkle Tropfen ab, die nicht krystallinisch erstarrten. Um das eigenthümlich riechende Product zu isoliren, destillirte ich zunächst den Alkohol ab und leitete dann Wasserdampf durch. Mit den Wasserdämpfen gingen ölige Tropfen über, die schon im Kühler krystallinisch erstarrten. Das auf einem Filter gesammelte Destillationsproduct wurde über Schwefelsäure getrocknet. Eine unmittelbar entnommene Probe schmolz bei 85°. Durch Umkrystallisiren aus Ligroin stieg der Schmelzpunkt auf 94°. Nach dem Geruch, dem Aussehen, den qualitativen Reactionen und dem Schmelzpunkt muss ich den Körper für Skatol halten. Ich führte zum Vergleich dieselben Reactionen mit synthetischem Skatol aus. Aus folgender Zusammenstellung geht deren Übereinstimmung hervor.

Destillationsproduct nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin.

Farblose Blättchen von fäcalartigem Geruch.

Schmelzpunkt 94°.

Ein Fichtenspan, mit der heissen weingeistigen Lösung imprägnirt, wird nach dem Befuchten mit rauchender Salzsäure kirschroth, wird aber nicht violett.

Eine mit Kaliumnitrit versetzte Lösung in Essigsäure erleidet auf Zusatz von Wasser eine gelblichweisse Trübung.

Die Lösung in stark verdünntem Weingeist wird durch Eisenchlorid und Chlorwasser milchig getrübt.

Synthetisches Skatol.

Glänzende, farblose Blättchen von fäcalartigem Geruch.

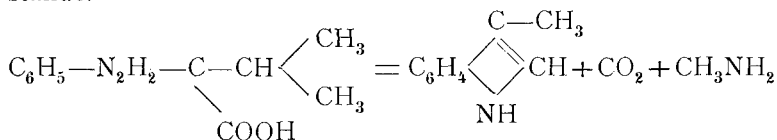
Schmelzpunkt 95°.

Der Fichtenspan färbt sich bei gleicher Behandlung kirschroth, wird aber bald violett gefärbt.

Eine mit Kaliumnitrit versetzte Lösung in Essigsäure wird beim Verdünnen weisslich getrübt.

Die Lösung in stark verdünntem Weingeist gibt mit Eisenchlorid und Chlorwasser eine gelblichweisse Trübung.

Die Bildung von Skatol lässt sich bei der Zusammensetzung des Ausgangsproductes nicht gut erklären, da dieser Körper weder eine Methyl-, noch Methylengruppe dem Carboxyl benachbart enthält, also die für die Indolbildung nach E. Fischer geeignete Constitution nicht besitzt, es müsste denn sein, dass in diesem Falle sich statt Ammoniak Methylamin abspaltet und Skatol nach folgender Gleichung entsteht.



Da ich übrigens aus 5 g der Phenylhydrazinsäure nicht einmal die zu einer Analyse hinreichende Menge an reiner Substanz erhielt, verläuft die Reaction jedenfalls nicht glatt.¹

¹ Um sicher zu erkennen, ob hier wirklich Skatol vorliegt, beabsichtige ich, das Phenylhydrazon des Isobutylaldehyds auf analoge Art zu behandeln.

Dimoleculares Isobutyrylameisensäureamid.

Das nach der Verseifung des rohen Cyanides durch Eiswasser gefällte Product wurde nach dem Trocknen, um etwa mitgefälltes einfaches Amid zu entfernen, mehrmals mit wenig Äther verrührt und von der ätherischen Lösung durch Filtriren getrennt. Proben des Productes zeigten keinen scharfen Schmelzpunkt. Bei 150° wurde die Substanz weich und war erst bei 168° vollkommen flüssig. Durch einmaliges Umkrystallisiren des Rohproductes aus heissem verdünntem Weingeist sank der Schmelzpunkt auf 155° und blieb erst nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel bei 148° constant. Die hiebei erhaltenen Krystalle schienen unter dem Mikroskop vollkommen gleichartig und bildeten farblose sechsseitige Blättchen.

Die Substanz ist in kaltem Wasser und Äther schwer, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich. Beim Erwärmen sublimirt sie nicht, sondern schmilzt endlich, vermuthlich unter Zersetzung, da die geschmolzene Substanz beim Erkalten nicht mehr erstarrt und nach Blausäure riecht. Von kalter Kalilauge wird sie allmähig gelöst, durch Ansäuern aber daraus nicht mehr gefällt.

Da die Substanz sich vollkommen analog verhielt wie das aus dem normalen Buttersäureanhydrid gewonnene dimoleculare Amid, so hielt ich die Bestimmung des Moleculargewichtes für überflüssig.

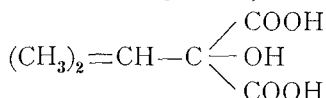
Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, erlitt die lufttrockene Substanz keinen Gewichtsverlust.

0.2825 g gaben 29.8 cm^3 feuchten Stickstoff bei 16.3° und 733 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$
N	11.82	12.17

**Isopropyltartronsäure (2-Methyl-3, 4-Butanolsäure-
3-Methylsäure)**



Beim Versuche das dimoleculare Amid durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die entsprechende Tartronsäure überzuführen, zeigte sich eine kaum wahrnehmbare Gasentwicklung. Die wenigen hiebei entweichenden Gasblasen trübten allerdings vorgelegtes Kalkwasser.

Ich konnte demnach hoffen, durch Verseifen mit Salzsäure schneller als dies mit alkoholischer Kalilauge erreichbar ist, zur gesuchten Säure zu gelangen und wandte folgendes Verfahren an.

Das reine dimoleculare Amid erwärmte ich mit Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·1 fünf Stunden hindurch auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten schüttelte ich die nur wenig verdünnte klare Lösung unmittelbar wiederholt mit Äther aus. Die ätherischen Lösungen hinterliessen nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium beim Abdestilliren des Äthers einen zunächst öligen Rückstand, der stark nach Isobuttersäure roch, nach eintägigem Stehen im offenen Gefässe aber zu langen, Eisblumen ähnlichen Krystallen erstarrte. Zur vollständigeren Entfernung der Isobuttersäure wurde der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure und Kalk verdunstet.

Zur Reinigung wurde die Säure nach dem Neutralisiren durch Ammoniak mit Kupfersulfatlösung gefällt. Es entstand hiedurch ein voluminöser, zunächst amorpher Niederschlag, der nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure beim Erwärmen krystallinisch wurde und unter dem Mikroskop haarfeine Nadeln darstellte. Das Salz wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen.

Ein Theil des krystallinischen Niederschlages wurde, um das Kupfersalz für die Elementaranalyse vollständig zu reinigen, durch Kochen mit starker Essigsäure gelöst. Da diese Lösung beim Erkalten das Salz nicht wiederum ausschied, so wurde die Essigsäure grösstentheils auf dem Wasserbade vertrieben

und das hiedurch ausgeschiedene Salz gesammelt und mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen. Die Analyse ergab, dass das Salz ein basisches war, welches nach dem Trocknen bei 100° noch ein Molekül Krystallwasser enthielt.

0·2553 g bei 100° getrocknetes Salz gab 0·2485 g Kohlendioxyd, 0·0856 g Wasser und 0·1098g Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_7O_5Cu\frac{1}{2} + H_2O$
C	26·5	26·47
H	3·72	3·31
Cu	35·2	34·91

Die Hauptmenge des krystallinischen Kupfersalzes wurde noch feucht in sehr verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Gewinnung der freien Isopropyltartronsäure mehrmals mit Äther geschüttelt. Die mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Ausschüttelungen hinterliessen nach dem Abdestilliren des Äthers, das bei möglichst niedriger Temperatur bewirkt wurde, die freie Säure zunächst noch flüssig. Beim Verdunsten der letzten Spuren des Äthers erstarrte aber der Rückstand vollständig zu einer geruchlosen Krystallmasse. Sie wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung nach dem Filtriren, zur Krystallisation, an einen warmen Ort gestellt.

So erhielt ich die Säure in Form von durchsichtigen Krystallkörnern, die unter dem Mikroskop meist abgerundete Flächen zeigten, sie schmelzen bei 149° unter gleichzeitiger stürmischer Gasentwicklung. Die lufttrockene Säure enthält kein Krystallwasser, sie erlitt im Vacuum über Schwefelsäure keinen wesentlichen Gewichtsverlust.

0·3161 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet gaben 0·5139 g Kohlendioxyd und 0·1761 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{10}O_5$
C	44·31	44·44
H	6·19	6·17

Silbersalz. Die mit Ammoniak neutralisirte Säurelösung gibt mit Silbernitrat sofort einen weissen amorphen Niederschlag, der nach gelindem Erwärmen oder bei tagelangem Stehen krystallinisch wird und unter dem Mikroskop betrachtet lange, zugespitzte Blättchen darstellt. Der krystallinische Niederschlag wurde auf einem gehärteten Filter gesammelt, mit kaltem Wasser bis zum Ausbleiben der Reaction auf Salpetersäure gewaschen und im Dunkeln an der Luft getrocknet. Das lufttrockene Salz ist wenig lichtempfindlich und bleibt auch beim Trocknen bei 100° , wodurch es nicht an Gewicht abnimmt, noch vollkommen weiss.

0·2964 g lufttrockenes Salz gab 0·2075 g Kohlendioxyd, 0·0590 g Wasser und 0·1701 g Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_8O_5Ag_2$
C	19·09	19·15
H	2·21	2·13
Ag	57·39	57·45

Die wässerige Lösung der freien Säure (1 Theil Säure in 10 Theilen der Lösung) gibt:

mit Kupfersulfatlösung (1 : 10) einen voluminösen amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen krystallinisch wird, dabei aber gelatinös aussieht;

mit Kupferacetat (1 : 3) einen amorphen Niederschlag, der sich im überschüssigen Kupferacetat auflöst;

mit Bleiacetat (1 : 4) einen amorphen, in überschüssigem Bleiacetat löslichen Niederschlag. Der amorphe Bleiniederschlag bleibt auch nach dem Erwärmen amorph, wird aber krystallinisch, wenn man nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure zum Kochen erhitzt;

mit Baryumchlorid (1 : 5) entsteht auch nach längerer Zeit kein Niederschlag, nach Zusatz von wenig Ammoniak scheidet sich sofort ein amorpher Niederschlag ab, der nach einiger Zeit krystallinisch wird;

mit Silbernitrat entsteht ebenfalls erst nach theilweisem Neutralisiren mit Ammon ein bald krystallinischer Niederschlag, der auch in heissem Wasser schwer löslich ist.

α -Oxyisovaleriansäure (2-Methyl-3-Butanol-4-Säure)

Wird die lufttrockene Isopropyltartronsäure auf 150° also bis zu ihrem Schmelzpunkte erhitzt, so tritt ein vollständiger Zerfall in Kohlendioxyd und α -Oxyisovaleriansäure ein.

0·4394 g Isopropyltartronsäure gaben beim Erhitzen auf 150—155° im Luftstrome 0·1164 g Kohlendioxyd ab, das ist 26·49%, während nach der theoretischen Berechnung bei der vollständigen Spaltung in Kohlensäure und α -Oxyisovaleriansäure 27·1% Kohlendioxyd austreten sollten.

Zur Identificirung der α -Oxyisovaleriansäure wurde der zum Theil krystallinisch erstarrte Rückstand mit Barytwasser gekocht und der überschüssige Baryt durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Nach dem Einengen des Filtrates schied sich beim freiwilligen Verdunsten ein undeutlich krystallinisches Salz aus, das zwischen Papier abgepresst und endlich lufttrocken analysirt wurde.

Das Salz enthält lufttrocken nach dem Ergebnisse der Barytbestimmung 2 Moleküle Krystallwasser, von denen 1½ Moleküle bei 100° entweichen, während der Rest selbst bei 170° noch nicht vollständig abgegeben wird. Beim Erhitzen auf 190° trat unter Bräunung eine Zersetzung des Salzes ein.

0·3246 g lufttrockenes Salz verloren bei 100° 0·0212 g Wasser und gaben 0·1850 g Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für (C ₅ H ₉ O ₃) ₂ Ba+2H ₂ O
Krystallwasser....	6·53	1½ H ₂ O ...	6·78
Ba.....	33·52		33·66

Aus dem Barytsalze wurde durch Fällung mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln des Filtrates die Säure aufgenommen, welche beim Verdunsten der vorher mit Chlorcalcium getrockneten, ätherischen Lösung schön krystallisirt zurückbleibt. Eine Probe des Rückstandes schmolz bei 82°. Nach dem Lösen in Wasser schieden sich beim Verdunsten tafelförmige Krystalle ab, deren Schmelzpunkt bei 83° lag.

Die Lösung des Barytsalzes schied mit Kupferacetat versetzt, nach einiger Zeit durchsichtige, hellgrüne Krystalle ab, die unter dem Mikroskop wohlausgebildete rechteckige Tafeln darstellten.

Diese Eigenschaften stimmen vollständig überein mit denen der α -Oxyisovaleriansäure.

Es erleidet somit auch diese Säure bei höherer Temperatur die für alle Tartronsäuren typische Zersetzung in Kohlendioxyd und eine Säure der Glycolsäurereihe.

Die vorliegende Untersuchung führte zu zwei neuen Gliedern der Tartronsäurereihe, die nun vom Anfangsgliede $C_3H_4O_5$ bis $C_6H_{10}O_5$, den beiden Propyltartronsäuren vollständig ist.¹ Von den noch höheren Homologen ist nur noch die Isobutyltartronsäure bekannt, welche Guthzeit² aus dem Isobutylchloralonsäureester durch die Einwirkung von concentrirter Kalilauge erhielt.

Da die normale Valeriansäure und noch mehr ihr Anhydrid zu kostspielig sind und auch die Anhydride höherer Fettsäuren schwer zu gewinnen sind, so verlasse ich mit den vorliegenden Versuchen, aus dimolecularen Säurecyaniden Tartronsäuren zu gewinnen, das Gebiet der einbasischen Fettsäuren und beabsichtige demnächst Anhydride aromatischer Säuren und später noch Anhydride zweibasischer Säuren³ überhaupt in analoger Weise zu prüfen.

Wenn schon an sich diese Spaltung der dimolecularen Säurecyanide als neue Methode zur Darstellung von Tartronsäuren werthvoll ist, so gewinnt sie noch dadurch erhöhte Bedeutung, dass sie einigen Aufschluss über die Constitution der dimolecularen Säurecyanide gewährt.

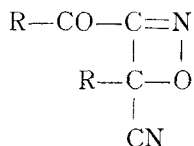
¹ Als Methyltartronsäure hat jedenfalls die zuerst von Schmöger dargestellte Isoäpfelsäure zu gelten; nicht aber die von Böttinger als Methyltartronsäure bezeichnete Verbindung, die nach den Untersuchungen von Dr. M. Pusch, Arch. d. Pharm., Bd. 232, S. 212 wahrscheinlich überhaupt keine Oxyisobornsteinsäure ist.

² Annalen der Chemie, Bd. 209, S. 237.

³ Vielleicht gelingt es durch diese Reaction vom Anhydride der Bernsteinsäure und ihrer Homologen aus zu einer isomeren Citronensäure und deren höheren Homologen zu gelangen.

Herr Bouveault¹ bringt schon auf Grund der Tartronsäurebildung allein die dimolecularen Säurecyanide in nahe Beziehung zu den von ihm und Hanriot untersuchten, durch Ernst v. Meyer aber erst vollständig erforschten dimolecularen Alkylcyaniden.

Seine für die dimolecularen Säurecyanide aufgestellte Constitutionsformel lässt sie als Oxime eines α -Diketons erscheinen.



Diese Constitutionsformel lässt zwar die von mir aufgefundene Spaltung in Tartronsäuren und Fettsäuren erklären;² sie steht aber mit den anderen Eigenschaften der dimolecularen Säurecyanide nicht im Einklang; denn es fehlt den dimolecularen Säurecyaniden die für ein Monoxim eines α -Diketons charakteristische Eigenschaft, sich in Laugen mit gelber Farbe zu lösen.

Die dimolecularen Säurecyanide geben kein Dioxim, sie verbinden sich auch nicht mit Phenylhydrazin. Freies Phenylhydrazin bewirkt vielmehr, so wie jede andere Base eine Spaltung in Blausäure und das entsprechende Fettsäureradical, welches mit Phenylhydrazin fast in theoretischer Menge als Hydrazid abgeschieden wird.³

¹ Bull. Soc. Chim. (3), 9, 576–578.

² Die Chemiker-Zeitung, Jahrg. 1894, Nr. 79, S. 1513 referirt über einen von mir in der chemischen Section der 66. Naturforscherversammlung in Wien in Bezug auf diesen Gegenstand gehaltenen Vortrag, dass ich die Formel Bouveault's wegen der Tartronsäurebildung für unzulässig halte. Aber gewiss nicht deshalb, sondern wegen der oben folgenden Gründe hielt ich die Formel für unrichtig. Vide Tagblatt der Naturforscherversammlung Nr. 2, S. 77.

³ Ausser den Versuchen über die Zersetzung der dimolecularen Cyanide durch Basen, welche ich gelegentlich der Untersuchung des Dipropionyl-dicyanides ausführte (Monatshefte für Chemie, Bd. 14, S. 123), studirte ich auch noch die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak. 0·9181 g Diacetyldicyanid wurde in absolutem Alkohol gelöst und dazu 0·1131 g NH₃ durch Hinzugiessen von titrirtem alkoholischem Ammoniak gebracht. Es entspricht dies 1 Molekül NH₃ gegenüber 1 Molekül (CH₃-CO-CN)₂. Nach längerer

Ferner wurde niemals bei der Verseifung mit Säuren unter den dabei entstandenen Salzen Hydroxylamin aufgefunden.

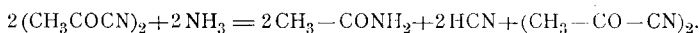
Von anderen denkbaren Constitutionsformeln sind auch jene ausgeschlossen, welche ein freies Hydroxyl supponiren, da weder Phosphortrichlorid, noch Acetylchlorid damit reagiren.

Diacetyldicyanid nämlich löst sich in beiden Flüssigkeiten beim Erwärmen, ohne Gasentwicklung, auf und krystallisirt beim Erkalten ohne Änderung des Aussehens und des Schmelzpunktes wieder aus.

Die dimolecularen Säurecyanide enthalten sämtlichen Stickstoff noch als Cyan gebunden.¹ Beide Cyangruppen werden beim Vermischen einer ätherischen Lösung des Dicya-

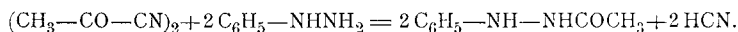
Einwirkung wurde destillirt. Dabei ging zunächst Blausäure, Alkohol und unverändertes Diacetyldicyanid über, bis das Thermometer auf 215° stieg, von da an destillirte Acetamid, das durch seinen Geruch, Schmelzpunkt (nach dem Trocknen über Schwefelsäure) 81°, durch die Bildung von Essigsäure nach dem Erwärmen mit Schwefelsäure, durch die Bildung von Ammoniak beim Kochen mit Kali, endlich durch die Fähigkeit, frisch gefälltes Quecksilberoxyd zu lösen, sicher nachgewiesen wurde. Die Menge des Acetamides betrug 0·218 g, während obige Ammonmenge zur Bildung von 0·3932 g führen sollte. Da jedoch bei der Destillation ein Verlust an diesem flüchtigen Product unvermeidlich ist, so ist anzunehmen, dass alles Ammoniak nur zur Acetamidbildung verwendet wurde.

Die Reaction verlief daher nach der Gleichung



Bei einem anderen Versuche liess ich einen grossen Überschuss von Phenylhydrazin auf Diacetyldicyanid in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirken.

0·7937 g Diacetyldicyanid und 2·5 g Phenylhydrazin gaben nach mehrtägigem Stehen 1·432 g *s*-Acetylphenylhydrazin vom Schmelzpunkte 128·5°, während die Berechnung unter Annahme folgenden Processes 1·725 g *s*-Acetylphenylhydrazin verlangt.

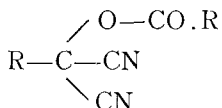


¹ Eine ätherische Lösung von 1·1867 g Diacetyldicyanid wurde mit 1·9261 g Ätzkali, durch Zufließenlassen einer titrirten alkoholischen Kalilauge, vermischt; alsbald schied sich bei gewöhnlicher Temperatur Cyankalium ab, das nach eintägigem Stehen im verschlossenen Gefässe abfiltrirt, mit Äther gewaschen und nach der Lösung in Wasser mit Silbernitrat versetzt wurde. Die Menge des gewogenen Cyansilbers betrug 2·0394 g, während die Theorie bei vollständiger Abspaltung von Blausäure 2·305 g berechnen lässt.

nides mit alkoholischem Kali schon in der Kälte als Cyankalium abgespalten.

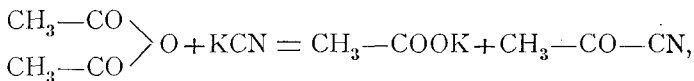
Der Zerfall des Diacetyldicyanides mit concentrirter Salzsäure in Essigsäure und Methyltartronsäure ist so vollständig, dass die Menge der freien Essigsäure, welche nach der Entfernung der Salzsäure mit Silbersulfat durch Destillation abgeschieden wurde, mehr als zwei Drittel der theoretischen Menge betrug, während anderseits an Methyltartronsäure 85% der berechneten Menge erhalten wurden.¹

Die Resultate meiner Versuche führen zur Einsicht, dass die dimolecularen Säurecyanide Säureester eines vielleicht für sich nicht existenzfähigen Alkohols sind, welcher an seinem Endkohlenstoff neben dem Hydroxyl noch zwei Cyangruppen trägt.

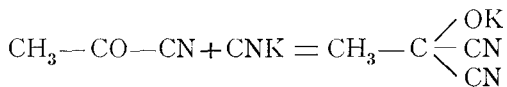


Durch Behandlung mit Schwefelsäure, die wenig mit Wasser verdünnt ist, werden, wie ich bei den Dibutyryldicyaniden fand, zuerst die Cyangruppen in die Carbamidogruppen verwandelt, und erst beim Kochen mit Säuren findet vollständige Verseifung unter gleichzeitiger Abspaltung der Fettsäure statt. Der Vorgang, durch welchen bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Säureanhydride dimoleculare Cyanide obiger Constitution sich bilden, lässt sich durch folgende Reaktionsgleichungen erklären.

In der ersten Phase bildet sich einfaches Acetylcyanid,

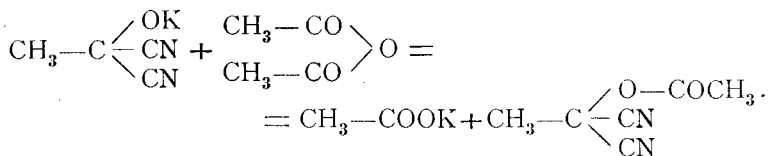


welches nach der Addition von Cyankalium nach der Gleichung:



wieder auf das Anhydrid nach folgender Gleichung wirkt:

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. 13, S. 839.



Obige Constitutionsformel der dimolekularen Säurecyanide widerspricht allerdings der von Claus aufgestellten und noch in die neueste Auflage von Beilstein's geschätztem Handbuch aufgenommenen Regel, dass nicht mehr als eine Cyangruppe an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert werden kann; dennoch halte ich diese Formel aufrecht, umso mehr als die Giltigkeit der von Claus aufgestellten Regel durch die Existenz des Malonitrils und des Amidomalonitrils ohnedies sehr in Frage gestellt ist.

Für die Giltigkeit der Formel spricht ferner der Umstand, dass die Säureester einzelner Cyanhydrine sich durch gute Krystallisationsfähigkeit auszeichnen; erst jüngst wurde in Weidel's Laboratorium von F. Pollak durch die Einwirkung von Blausäure auf Glyoxal ein Cyanhydrin — Mesoweinsäurenitril — erhalten, dessen Acetat gut krystallisirt.¹

Die Beschaffung des Materiales zur vorstehenden und zu der ihr vorangegangenen Untersuchung² wurde mir durch eine Subvention von Seite der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« erleichtert, wofür ich gelegentlich der Publication dieser Abhandlung meinen ergebensten Dank ausdrücke.

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. XV, S. 475.

² Monatshefte für Chemie, Bd. XIV, S. 120.