

# Über die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Isovaler- und auf Propionaldehyd

von

Dr. Ernst Strassmann.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. November 1897.)

Fiquet und Bechert<sup>1</sup> haben gezeigt, dass die Cyanessigsäure mit Aldehyden unter Bildung ungesättigter Nitrilsäuren Condensationen eingeht, obwohl man zunächst, wie bei der ähnlichen Einwirkung von Aldehyden auf Malonsäure, Oxynitrilsäuren erwarten sollte. Fiquet<sup>1</sup> hat vor allem das Product aus Benzaldehyd und Cyanessigsäure untersucht, dabei auch kurz der ähnlichen Einwirkung dieser Säuren auf Acetaldehyd gedacht, während Bechert<sup>2</sup> die Reaction zwischen Cyanessigsäure und Salicylaldehyd beschreibt.

Auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben unternahm ich es, die Condensation von Cyanessigsäure einerseits mit Isovaleraldehyd, anderseits mit Propionaldehyd zu studiren, während Herr Braun im hiesigen Laboratorium das Product aus Cyanessigsäure und Isobutyraldehyd darstellte, worüber die Abhandlung bereits erschienen ist.<sup>3</sup>

## I. Cyanessigsäure und Isovaleraldehyd.

Der Isovaleraldehyd, den ich zur Reaction verwandte, wurde durch Oxydation des Isoamylalkohols (Siedepunkt 131—32° C.) mittelst Chromsäuregemisches nach der Methode,

<sup>1</sup> Bull. soc. chim. [3] 7. [11—13.]

<sup>2</sup> Chem. Centralblatt LXV, 2. Bd., S. 364.

<sup>3</sup> Monatshefte der Chemie, XVII, S. 218.

die zuletzt Kohn<sup>1</sup> genau beschrieben hat, bereitet. Derselbe zeigte einen Siedepunkt von 90—94° C. Es wurden zur Darstellung der neuen Verbindung äquimoleculare Mengen von Cyanessigsäure und Isovaleraldehyd (mit geringem Überschuß des letzteren) im zugeschmolzenem Rohre im Wasserbade 5—6 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die dickflüssige, stark fluorescirende Flüssigkeit beim Ausspülen mit etwas Wasser verdünnt und die Säure mit festem Natriumcarbonat gesättigt. Über dem Wasser blieb danach eine geringe Menge von dickem, dunkel gefärbten Öle zurück, das sich als theilweise unveränderter Isovaleraldehyd, theilweise harziges Condensationsproduct desselben erwies. Aus der vom Unlöslichen befreiten wässerigen Lösung fiel beim Ansäuern ein Öl aus, das mit Äther ausgeschüttelt wurde. Die ätherische Lösung wurde zur Entfernung der etwa unverändert gebliebenen Cyanessigsäure mit Wasser gewaschen, hierauf der Äther verjagt, und das zurückbleibende, hellgelbe, zähe Öl über Schwefelsäure ins Vacuum gestellt. Nach kurzer Zeit erstarrte es zu einer harten, gelblichen Krystallmasse, noch schneller, wenn die Säure vorher im Vacuum durch Erwärmen auf circa 80° C. getrocknet worden war. Der Krystallbrei wurde nach vorhergegangenem Absaugen und Abpressen aus Ätherligroin umkrystallisirt. So erhielt ich sehr schöne weisse Nadeln, welche getrocknet den Schmelzpunkt von 53° zeigten. Die Ausbeute ist eine ziemlich gute, aber noch besser, wenn man, was bei späteren Darstellungen geschah, das Gemenge der angewandten Körper unter Rückfluss in einem Salzwasserbade vom Siedepunkte 106° 1—2 Stunden erhitzt und dann wie oben behandelt.

Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

- I. 0·1019 g der Säure gaben 0·0627 g H<sub>2</sub>O und 0·2343 g CO<sub>2</sub>.
- II. 0·1512 g gaben bei 753 mm Druck und 19·3° C. 13 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>
H .....	6·83	—	7·19
C .....	62·67	—	62·74
N .....	—	9·77	9·15

<sup>1</sup> Monatshefte der Chemie, XVII, S. 128.

Die Säure ist in Wasser nicht schwer, in Äther sehr leicht, in Ligroin schwer löslich; an der Luft zerfliessen rasch die Krystalle. Brom wurde auch bei längerem Umschütteln von der gelösten Säure nicht entfärbt. Das Silbersalz wurde sowohl durch Kochen mit Silberoxyd, wie auch durch Fällen mit Silbernitrat aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung darzustellen versucht, ist aber so zersetzlich, dass es einen viel zu hohen Silbergehalt ergab.

Das Kalksalz der neuen Säure wurde zunächst durch Kochen der wässrigen Lösung mit Calciumcarbonat und Eindampfen des Filtrates bis zur Hautbildung zu erhalten gesucht, es blieb aber auf diese Weise nur eine gelbe, gelatinöse Masse zurück, indem sich wahrscheinlich das Salz durch das lange Erwärmen mit Wasser zersetzte. Ich liess daher die wässrige Lösung des Salzes nach dem Abfiltriren vom überschüssigen Calciumcarbonat im Vacuum über Schwefelsäure abdunsten. Dabei fiel das Kalksalz in weissen, strahlenförmigen Krystallen aus; die gut zwischen Filtrirpapier abgepressten Krystalle unterzog ich zunächst einer Krystallwasserbestimmung. Ich lasse die Zahlen der Analysen folgen:

I. 0.398 g Salz verloren über Schwefelsäure und beim Erhitzen im Toluolbade 0.0432 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

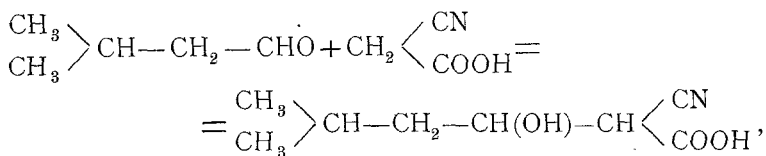
	Gefunden	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ca + 2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . .	10.85	11.56

II. 0.3548 g des getrockneten Salzes gaben 0.0565 g CaO.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> Ca
Ca . . . . .	11.38	11.63

Die Analysen stimmen also auf eine Säure von der Zusammensetzung C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>, was bedeutet, dass die einer Aldolcondensation entsprechende Oxysäure



wenn sie überhaupt intermediär entsteht, sofort durch Wasserabspaltung in die ungesättigte Nitrilsäure übergeht.

Die entstandene Säure wäre demnach als ein Halbnitril einer zweibasischen ungesättigten Säure aufzufassen. Um diese zu erhalten, wurden 10 g Substanz mit einer 10% wässrigen Kalilauge (4KOH auf 1 Mol. Säure) unter Rückfluss in einem Luftbade erhitzt. Das Kochen wurde so lange fortgesetzt, bis kein Ammoniak mehr entwich, was ziemlich lange dauerte. Nach dem Erkalten war über dem Wasser eine Ölschicht bemerkbar, was schon auf eine Zersetzung deutete. In der That erwies sich dieses Öl bei der Destillation als Isovaleraldehyd und seine beiden Condensationsproducte, die Kohn<sup>1</sup> durch Einwirkung von Kalilauge auf den Aldehyd erhalten hatte: ein bei 187° C. übergehender ungesättigter Aldehyd C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O und der um circa 60° höher übergehende Körper C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Die alkalische Lösung der entstandenen Säuren wurde ziemlich stark eingedampft, hierauf angesäuert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach Vertreibung des letzteren blieb ein dickes gelbes Öl von stark saurer Reaction zurück; dasselbe wies erst nach mehreren Tagen undeutliche Krystalle auf. Beim Erhitzen des Productes spaltete sich unter lebhaftem Aufschäumen Kohlensäure ab, und bei weiterer Destillation ging in der Hauptmenge bei 118° Essigsäure über, worauf das Thermometer noch bis gegen 240° stieg, bei welchem Punkte ein wenig einer unangenehm riechenden Säure überging, die mit der aus dem oben erwähnten Aldehyd C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O durch spontane Oxydation leicht entstehenden Säure identisch sein dürfte. Durch das Abspalten der Kohlensäure und Auftreten der Essigsäure war aber erwiesen, dass vor allem Malonsäure entstanden ist; die Verseifung der Nitrilsäure in die entsprechende zweibasische Säure gelingt also nicht, vielmehr

<sup>1</sup> Monatshefte der Chemie, XVII, S. 127.

spaltete die Kalilauge die Säure in Ammoniak, Isovaleral und Malonsäure.

### Das der Nitrilsäure entsprechende Nitril.

Da die Nitrilsäure ein Abkömmling der Cyanessigsäure ist, so konnte man erwarten, dass sie so wie diese beim Erhitzen durch Kohlensäureabspaltung in das entsprechende Nitril übergeht. Es wurden zu diesem Zwecke 20 g der Säure geschmolzen und am Rückflusskühler auf dem Drahtnetze erhitzt. Schon bei einer Temperatur wenig über 100° entweicht Kohlensäure unter heftigem Aufschäumen, wobei das Öl sich dunkelroth färbt. Nachdem die Kohlensäureblasen nachgelassen, wurde das Product der Destillation unterworfen. Es ging bei 170—180° eine farblose, widrig riechende Flüssigkeit über, doch blieb im Destillationskölbchen eine nicht unbedeutende Menge dunkel gefärbten Harzes zurück, so dass die Ausbeute an entstandener Verbindung kaum die Hälfte der theoretisch berechneten beträgt. Manchmal, nicht immer, wurde gegen Schluss der Destillation ein Sublimiren weisser Krystalle im Halse des Kölbchens bemerkt, die wegen zu geringer Menge nicht näher untersucht werden konnten, aber vielleicht Polymere des Nitrils vorstellen. Auch im luftverdünnten Raume spaltet die Nitrilsäure Kohlensäure ab. Das auf diese Art erhaltene Destillat wurde getrocknet und dann der Destillation unter vermindertem Drucke unterworfen. Ich erhielt hiebei eine unter einem Drucke von 18 mm bei 80° constant siedende, wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Drucke ihren Siedepunkt bei 175° (corr.) zeigte. Ich ermittelte die Zusammensetzung durch Elementaranalyse:

- I. 0·1413 g gaben 0·1278 g H<sub>2</sub>O und 0·4018 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·1239 g gaben bei 756 mm Druck und 17·5° C. 14·3 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N
	I	II	
H .....	10·05	—	10·09
C .....	77·54	—	77·06
N .....	—	13·05	12·84

Die Zahlen stimmen also für ein Isoheptennitril.

### Das Dibromid des Nitrils.

Das Nitril addirt begierig Brom. 5 g Nitril wurden in der 20fachen Menge Schwefelkohlenstoff gelöst, und Brom tropfenweise unter Eiskühlung in die Lösung eingetragen, bis die Tropfen auch bei längerem Umschütteln nicht mehr entfärbt wurden. Hierauf wurde der Schwefelkohlenstoff durch einen anhaltenden Luftstrom verjagt, und es blieb eine röthliche Flüssigkeit zurück, die aber weder im Vacuum noch bei einer Abkühlung auf  $-10^{\circ}$  krystallisiren wollte. Erst durch feste Kohlensäure wurde sie plötzlich zum Erstarren gebracht. Der Krystallbrei wurde schnell auf Thonplatten gestrichen, auf welchen er in glänzenden, schönen Kryställchen zurückblieb. Diese wurden mehrmals aus Ätherligroin umkrystallisirt, und auf diese Weise erhielt ich perlmutterglänzende, weisse Plättchen. Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von  $67^{\circ}$  C. Die Brombestimmung gab Zahlen, die auf das Dibromid  $C_7H_{11}NBr_2$  stimmten:

0·2118 g gaben 0·2989 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}NBr_2$
Br.....	60·05	59·48

### Verseifung des Nitrils mit KOH.

Um das Nitril zu verseifen, wurden 5 g desselben mit einer 10% wässrigen Kalilauge im Verhältnisse: 3 Moleküle KOH auf 1 Molekül Nitril unter Rückfluss gekocht. Nach circa 12stündigem Kochen war ein Geruch nach Ammoniak nicht mehr wahrzunehmen. Der grösste Theil des im Wasser fast unlöslichen Nitrils war bald verschwunden, aber ein geringer Schimmer von Öl war auch nach längerem Kochen auf dem Wasser zu bemerken. Es wurde nun zunächst das etwa unverändert gebliebene Cyanid durch Destilliren mit Wasserdämpfen entfernt, hierauf die alkalische Lösung angesäuert und die freien Säuren durch Ausschütteln mit Äther gewonnen. Das nach dem Vertreiben des Äthers zurückbleibende, stark saure Öl wurde

mit Wasserdämpfen destillirt. Es ging ziemlich schnell mit den Dämpfen eine flüchtige Säure über; nachdem die übergelassenen Tropfen bereits neutral reagierten, wurde unterbrochen und das wässrige getrühte Destillat mit Äther mehrmals geschüttelt. Aus dem Auszuge erhielt ich ein fast farbloses Öl, das ich durch Destillation im Vacuum reinigte. Ich erhielt so eine reine, brenzlich riechende Säure, die unter gewöhnlichem Drucke bei  $216-17^{\circ}$  (corr.) constant siedete. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

0.1801 g gaben 0.1491 g  $H_2O$  und 0.4342 g  $CO_2$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
H .....	9.19	9.38
C .....	65.76	65.62

Die Säure, welche Brom addirte, war demnach als eine Isoheptensäure anzusprechen. Es war nur noch zu entscheiden, an welcher Stelle die doppelte Bindung sich befindet, obwohl schon der Siedepunkt von  $216^{\circ} C.$  es wahrscheinlich machte, dass die Säure mit der von Zanner<sup>1</sup> aus Isopropylparaconsäure dargestellten  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure identisch sei. Um aber ganz sicher zu sein, wollte ich die Stelle der doppelten Bindung nachweisen. Dies konnte ich leicht mit Zuhilfenahme der Mittheilungen, die Fittig und seine Schüler in den Abhandlungen einerseits über Lactone und Lactonsäuren,<sup>2</sup> andererseits über die Umlagerung von einbasisch ungesättigten Säuren<sup>3</sup> darlegten. Nach Fittig nämlich geht jede  $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure bei kurzem Erhitzen mit einer Schwefelsäure von ganz bestimmter Concentration (1 Volum conc.  $H_2SO_4$  auf 1 Volum  $H_2O$ ) fast quantitativ in das isomere Lacton über, während die  $\alpha\beta$ -ungesättigten Säuren unverändert bleiben. Ein Theil der Säure wurde daher auf diese Weise behandelt, indem ich das Gemisch am Rückflusskühler erhitze. Dabei bemerkte ich, ebenso wie Zanner, eine dunkelrothe, für die Lactonbildung

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 255, S. 86.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie, 255, S. 1.

<sup>3</sup> Annalen der Chemie, 283, S. 47.

charakteristische Färbung und, dass auch bei längerem Kochen sich nicht die ganze Ölschicht löste. Nach dem Erkalten wurde die etwa unveränderte Säure mit Natriumcarbonat gesättigt, das Lacton mit Äther ausgeschüttelt und die noch unveränderte Säure nochmals wie oben behandelt; auf diese Weise wurde fast die gesammte Menge der angewandten Säure in eine neutral reagirende, bei 222—23° siedende Flüssigkeit verwandelt, die sowohl durch diesen Siedepunkt, als auch durch die charakteristischen Lactonreactionen sich mit dem von Zanner<sup>1</sup> beschriebenen Isoheptalacton  $C_7H_{12}O_2$  identisch erwies, wodurch zugleich auch die  $\beta\gamma$ -Doppelbindung in der durch Verseifung entstandenen Säure bewiesen war, was mir besonders bemerkenswerth erscheint.

Da aber nach Fittig's<sup>2</sup> Angabe sowohl beim Kochen der  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigten einbasischen Säuren mit Kalilauge, als auch bei demselben Prozesse mit den  $\beta\gamma$ -Isomeren nichtflüchtige  $\beta$ -Oxysäuren entstehen, denen Fittig eine intermediäre Bedeutung zuschreibt, suchte auch ich dieselbe zu erhalten; es wurden daher in dem Rückstande nach dem Abdestilliren der flüchtigen Säuren zunächst die etwaigen Spuren von Schwefelsäure durch einige Tropfen Barytwasser neutralisirt; die dadurch getrübt stark saure Lösung wurde filtrirt und durch Eindampfen concentrirt. Nach dem Erkalten trübte sie sich, und wurde die Säure durch Äther ausgeschüttelt. Bei freiwilliger Verdunstung des Äthers blieb eine gelblichweisse harte Krystallmasse zurück. Dieselbe wurde nach Fittig's und Feurer's<sup>3</sup> Angaben aus Ätherligroin umkrystallisirt, wobei ich eben so wie diese reine weisse Blättchen erhielt. Die Säure zeigte den richtigen Schmelzpunkt von 63—64° C. und wurde durch die Elementaranalyse identificirt:

0·1266 g gaben 0·1077 g  $H_2O$  und 0·2625 g  $CO_2$ .

In 100 Theilen:	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O_3$
H .....	9·45	9·58
C .....	57·41	57·53

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 255, S. 94—95.

<sup>2</sup> Annalen der Chemie, 283, S. 58.

<sup>3</sup> Annalen der Chemie, 283, S. 143.



Die Verseifungsproducte des Nitrils  $C_7H_{11}N$  mit Kalilauge sind also die  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure und die  $\beta$ -Oxyisoheptylsäure.

#### Verseifung des Nitrils mit Salzsäure.

10 g des Nitrils wurden mit dem vierfachen Volumen rauchender Salzsäure in einer Röhre eingeschmolzen. Bei längerem Umschütteln und Stehenlassen in der Kälte löste sich das Öl bis auf eine minimale Schichte in der Salzsäure, vielleicht unter intermediärer Bildung des Amidchlorhydrates. Bei 2—3stündigem gelinden Erwärmen im Wasserbade schied sich ein röthlich gefärbtes Öl aus. Beim Erkalten des Rohres fiel ein weisser, voluminöser Niederschlag von Chlorammonium aus, was die eingetretene Verseifung anzeigte. Der Röhreninhalt wurde nun mit Wasser sehr stark verdünnt und hierauf mit Wasserdämpfen destillirt. Es gingen mit dem Wasser sauer reagirende Öltropfen über. Das Destillat wurde, um das etwa entstandene Lacton zu isoliren, mit Pottasche neutralisirt und mit Äther geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumcarbonat stehen gelassen, filtrirt und der Äther verjagt. Es blieb eine nur schwach gelb gefärbte, geringe Menge Öl zurück, das wiederum mit Pottasche behandelt und sodann im luftverdünnten Raume destillirt wurde. Es ging unter einem Drucke von 19 *mm* als farblose Flüssigkeit zwischen 110—115° über. Dieselbe zeigte alle charakteristischen Lactonreactionen und hatte auch denselben Geruch wie das schon früher erwähnte Isoheptolacton. Die Resultate der Elementaranalyse waren:

0·2042 g gaben 0·1741 g  $H_2O$  und 0·5042 g  $CO_2$ .

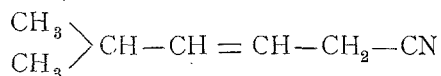
In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
C .....	67·34	65·62
H .....	9·56	9·38

Der zu hohe Kohlenstoffgehalt, der auch gelegentlich anderer Bereitungen desselben Productes beobachtet wurde, scheint von einer Verunreinigung mit dem Nitril  $C_7H_{11}N$  herzurühren; bei der geringen Ausbeute war aber eine weitere Reinigung nicht mehr möglich.

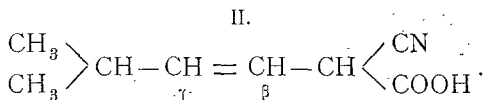
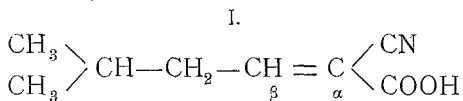
Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde das, wie oben erwähnt, mit Pottasche gesättigte Destillat der Verseifungsproducte wieder angesäuert. Die mit Äther ausgezogene Säure erwies sich bei ihrer Destillation als die bei 215—16° siedende  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure, die schon früher erhalten wurde. Man hätte erwarten können, dass sich die Säure beim Erwärmen mit Salzsäure reichlicher in das Lacton umwandeln werde, allein auch Zanner<sup>1</sup> gibt an, dass die  $\beta\gamma$ -Isoheptensäure beim Kochen mit Salzsäure nur theilweise in ihr neutrales Isomeres übergeht.

Bei der Verseifung des Nitrils entsteht sowohl mit Kalilauge, als auch mit Salzsäure eine ungesättigte Säure, die die doppelte Bindung an der  $\beta\gamma$ -Stelle hat. Das Nitril wäre also, wenn keine Umlagerung stattfindet, als das  $\beta\gamma$ -Isoheptennitril mit der Constitutionsformel



anzusehen; dies glaube ich durch meine Versuche so ziemlich sicher gestellt zu haben.

Für die Nitrilsäure selbst den Ort der doppelten Bindung festzustellen, halte ich mich dagegen nicht berechtigt, ebenso wie es Fiquet und Braun in Schwebe lassen. Jedenfalls kommt dieser Säure eine der beiden folgenden Formeln zu:



## II. Cyanessigsäure und Propionaldehyd.

Auch bei der Ausführung dieser Reactionen wurden äquimolekulare Mengen von Cyanessigsäure und Propionaldehyd (Siedepunkt 49°) in eine Röhre eingeschmolzen und im Wasserbade erwärmt. Die Temperatur wurde allmähig bis 85° gesteigert

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, 255, S. 92.

und auf diesem Punkte 4—5 Stunden erhalten. Nach dem Erkalten war im Rohre ein dickflüssiges, tiefbraunes Öl zu sehen; dasselbe fluorescirte stark und erschien im durchscheinenden Lichte rubinroth. Beim Öffnen des Gefässes war ein starker Geruch nach dem von Lieben und Zeisel beschriebenen Methyläthylacrolein zu bemerken, was auf secundäre Condensationen deutete. Der Röhreninhalt wurde in wenig Wasser gespült und die Säuren mit Natriumcarbonat gesättigt. Es blieb über dem Wasser eine nicht unbeträchtliche Schichte eines rothbraunen Öles zurück, das mittels Äther entfernt wurde. Die wässerige Lösung war, wenn auch wenig Wasser ursprünglich zugesetzt worden war, stark gelb gefärbt und musste öfters mit Äther durchgeschüttelt werden, um sie nur halbwegs von anhaftendem Harze zu befreien. Am besten gelingt dies, wenn man die neutrale Flüssigkeit mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure ansäuert und hierauf mehrmals mit Äther auszieht. Hierauf wurde stark sauer gemacht, wobei milchige Trübung im Wasser eintrat, und die freien Säuren wurden mittelst Äthers vom Wasser getrennt. Nach Vertreibung des ersteren blieb ein dickes gelbgefärbtes Öl zurück, dessen Menge aber weit hinter der theoretisch berechneten zurückblieb. Schüttelte ich die saure Lösung sehr oft mit Äther aus, so waren die letzten Partien fast reine Cyanessigsäure. Das zuerst gewonnene gelbe Öl wurde im Vacuum durch Erwärmen auf 100° und über Schwefelsäure getrocknet. Erst nach einigen Tagen begann die Substanz zu krystallisiren. Die entstandene Säure schien demnach nicht rein zu sein und vor allem unveränderte Cyanessigsäure zu enthalten. Dass sich ungefähr die Hälfte des Propionaldehydes der Reaction entzogen hatte, bewies das beträchtliche Auftreten von Methyläthylacrolein, das ich durch seinen richtigen Siedepunkt (137°) erkannte, so wie der harzige Rückstand.

Auch verschiedene andere Versuchsbedingungen führten zu keinem besseren Resultate. Um also die neue Verbindung analysenrein darzustellen, versuchte ich, da die Löslichkeit der Cyanessigsäure von der der neuen Säure nicht sehr verschieden zu sein schien, die beiden Säuren durch partielles Freimachen zu trennen; ich nahm dabei an, dass die neue Verbindung als

die schwächere Säure zuerst frei werden sollte. Die mit Äther zuerst ausgezogenen Partien erstarrten, vom Lösungsmittel befreit, bald zu einer gelblichweissen Krystallmasse, die mittleren Antheile krystallisirten nur schwer, während die letzten Fractionen wieder leicht fest wurden.

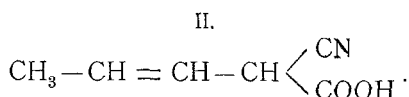
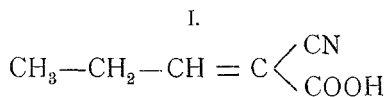
Die zuerst gewonnene Säure wurde von dem anhaftenden Öle durch Absaugen befreit, mit Ätherligroin nachgewaschen und aus diesem Lösungsmittel mehrmals umkrystallisirt. Ich erhielt so, wenn auch in geringer Ausbeute, schöne, weisse Krystallblättchen, die ich abpresste und über Schwefelsäure im Vacuum trocknete. Die neue Säure zeigte einen Schmelzpunkt von 64—65°. Im Wasser war sie leicht, in Äther sehr leicht, in Ligroin schwer löslich. An der Luft ist sie ungemein hygroskopisch. Brom wird von der in Schwefelkohlenstoff gelösten Verbindung selbst bei längerem Stehenlassen nicht entfärbt. Die Elementaranalysen lieferten die Zahlen:

- I. 0·1850 g gaben 0·0911 H<sub>2</sub>O und 0·3878 g CO<sub>2</sub>.
- II. 0·2546 g gaben bei 750 mm Druck und 16° C. 26 cm<sup>3</sup> N.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>
	I	II	
H .....	5·47	—	5·60
C .....	57·17	—	57·60
N .....	—	11·74	11·20

Es war also durch die Condensation von Cyanessigsäure mit Propionaldehyd eine ungesättigte Nitrilsäure entstanden, der nach den schon im ersten Abschnitte dargelegten Erörterungen eine der beiden Formeln zukommen müsste:



Auch hier wurde das primäre Entstehen einer Aldolsäure C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub> nicht bemerkt.

Behufs Verseifung der Nitrilsäure wurden 10 g derselben mit einer 10% Kalilauge (4 KOH auf 1 Mol. Säure) im Luft-

bade unter Rückfluss erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entwich. Die Flüssigkeit war nach dem Erkalten dunkelgelb gefärbt und von einer schwachen Ölschichte bedeckt. Dieselbe wurde nach Ausschütteln mit Äther und Verjagen des letzteren als dickflüssige Substanz erhalten, die bei der Destillation etwas Propionaldehyd und Methylacrolein unter Zurücklassung eines schwarzen Harzes gab. Die durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther vom zäh anhaftenden Öle befreite wässrige Lösung wurde stark eingedampft, hierauf nach Zugabe einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit Äther nochmals geschüttelt, nach Trennung von demselben stark sauer gemacht, und die freigewordene Säure mittelst eines Schacherl'schen Ätherextractionsapparates ausgezogen. Ich erhielt so ein hellgelbes, stark saures Öl, das über Schwefelsäure im Vacuum sofort zu schön ausgebildeten Krystallen erstarrte. Durch Abpressen und Umkrystallisiren gelangte ich zu reinen weissen Krystallen. Diese Säure erwies sich sowohl durch ihren Schmelzpunkt ( $129^{\circ}$ ), als auch durch ihr Verhalten beim Erhitzen als Malonsäure. Die dabei entstehende Essigsäure wurde durch Kochen mit Silberoxyd in das Silbersalz überführt, welches bei der Bestimmung die richtigen Zahlen ergab:

0.1466 g trockenes Salz gaben 0.0944 g Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_3O_2Ag$
Ag .....	64.39	64.67

Also auch die Nitrilsäure  $C_6H_7NO_2$  würde durch wässrige Kalilauge in Ammoniak, Aldehyd und Malonsäure zerlegt.

### Verhalten der Nitrilsäure beim Erhitzen.

Beim Erhitzen gegen  $100^{\circ}$  spaltet die Nitrilsäure unter Aufschäumen Kohlensäure ab und färbt sich dabei dunkelroth. Da ich ganz reine Säure nach dem oben beschriebenen Verfahren nur in geringer Ausbeute erhielt, konnte ich zu diesen Versuchen nie eine solche benützen. Ich hatte daher mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass neben dem aus der Nitrilsäure  $C_6H_7NO_2$  entstandenen Nitrile sich auch stets aus der beigemengten Cyanessigsäure Methylcyanid bildete. Bei den Destillationen erhielt

ich zunächst bei 81° Acetonitril, während dann das Thermometer bis 130° stieg, und zwischen 130—150° eine grössere Fraction übergang. Bei rapid steigendem Quecksilberfaden gingen sodann wenige Tropfen eines dicken, gelben Öles über und zum Schlusse zeigte sich auch hier das Sublimiren eines weissen Körpers in geringer Menge, der polymerisirtes Nitril sein dürfte. Im Kölbchen blieb mehr als die Hälfte des ursprünglichen Inhaltes als dunkelgefärbtes Harz zurück. Die Fraction zwischen 130—150° wurde mit Chlorcalcium getrocknet, wobei die anfangs farblose Flüssigkeit am Lichte sich dunkel färbte. Nach mehreren fractionirten Destillationen erhielt ich als Hauptmenge ein zwischen 147—150° unter gewöhnlichem Drucke übergehendes Product von widrigem, betäubendem Geruche. Die farblose, wasserhelle Flüssigkeit addirte begierig Brom. In Wasser ist sie schwer, ebenso in Schwefelkohlenstoff, in Äther leicht löslich. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

0·1034 g gaben 0·0795 g H<sub>2</sub>O und 0·2809 g CO<sub>2</sub>

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N
H .....	8·54	8·64
C .....	74·09	74·07

Es war also aus der Nitrilsäure ein ungesättigtes Pentennitril C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N entstanden. Ob dasselbe eine α, β-, oder eine β, γ-ungesättigte Verbindung ist, könnte vielleicht die Verseifung des Nitrils entscheiden. Allein wegen der zu geringen Ausbeute an diesem Körper konnte ich diese Untersuchungen noch nicht zu Ende führen und muss dies noch einer späteren Zeit vorbehalten bleiben.

Diese Mittheilungen will ich aber nicht schliessen, ohne auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrath Lieben für die vielen förderlichen Rathschläge, die er mir bei meinen Untersuchungen zutheil werden liess, meinen wärmsten Dank abzustatten.