

Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde.

(Vorläufige Mittheilung)

von

Dr. **Leopold Kohn.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. October 1898.)

Von theoretischen Erwägungen ausgehend, deren Veröffentlichung einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleibt, habe ich das Studium der Einwirkung des Cyankaliums auf aliphatische Aldehyde, Versuche, mit denen sich schon vor zwei Jahrzehnten Zincke,¹ sowie E. Fischer,² allerdings ohne positiven Erfolg beschäftigt haben, wieder aufgenommen. Obschon nun meine diesbezüglichen Untersuchungen noch keineswegs abgeschlossen sind, möchte ich mir doch erlauben, von einigen Resultaten derselben vorläufige Mittheilung zu machen, zumal die vollständige Durcharbeitung des Gebietes noch geraume Zeit in Anspruch nehmen wird.

Das Cyankalium hat sich als ein Condensationsmittel erwiesen, das kräftig und glatt aldolisirend wirkt. Von der Natur der entstandenen Aldole hängt es dann ab, ob und wie das Cyankalium weiter einwirkt.

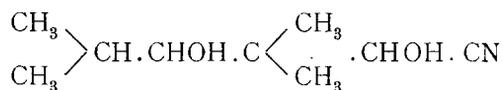
So entstehen aus Propionaldehyd und aus dem Valeraldehyd die entsprechenden Aldole.

Das aus Acetaldehyd entstehende AcetaldoI wandelt sich unter dem Einflusse des Cyankaliums in ein höheres Condensationsproduct um, das ich noch nicht untersucht habe.

¹ Annalen, 216, 316.

² Ebenda, 211, 214.

Von besonderem Interesse erschien mir aus verschiedenen Gründen die Einwirkung des Cyankaliums auf den Isobutyraldehyd. In der That führt dieselbe unter gewissen Umständen zu einer recht merkwürdigen Reaction: Lässt man nämlich an Isobutyraldehyd eine concentrirte wässrige Cyankaliumlösung einwirken, so erstarrt unter lebhafter Erwärmung das Flüssigkeitsgemisch — und zwar nachdem kurz vorher die Schichtung verschwunden ist — zu einem compacten Krystallbrei. Das Reactionsproduct hat sich als das Cyanhydrin des Isobutyraldols

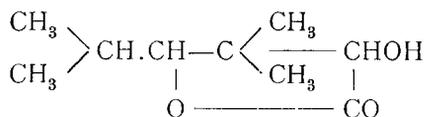


erwiesen.

Mit der Aufklärung des Chemismus dieses eigenthümlichen Reactionsverlaufes, bei dem das Cyankalium, ohne dass ein Säurezusatz stattfände, wie nascirende Blausäure wirkt, bin ich noch beschäftigt; doch haben mir quantitative Versuche schon ergeben, dass sich die Reaction zwischen 3 Molekülen Aldehyd und 1 Molekül Cyankalium abspielt und neben der Bildung des Cyanhydrins die Entstehung eines Moleküles Isobuttersäure veranlasst.

Das Isobutyraldolcyanhydrin — mit dem der erste Repräsentant eines Aldolcyanhydrins dargestellt ist — bildet messbare, tafelförmige, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 140°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in heissem Alkohol, daraus gut umkrystallisirbar.

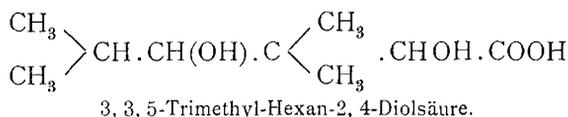
Wiewohl sonst Oxynitrile glatt acetylirbar sind (vergl. Colson, Henry), ist es mir noch nicht gelungen, das Diacetat des Cyanhydrins in reiner Form zu erhalten, da das Nitril gegen Säuren sehr empfindlich ist. Es wird durch dieselben überaus leicht verseift unter Bildung eines Oxylactones von der Formel



(3, 3, 5-Trimethyl-Hexan-2-Ol-Olid).

Eminent krystallisationsfähiger Körper, nicht unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, daraus in centimeterlangen Spiessen vom Schmelzpunkt 92°5.

Beim Aufspalten mit Hydraten gibt das Lacton Salze der α , γ -Dioxysäure:



Natrium, Baryum, Calcium und Silbersalz wurden dargestellt.

Die freie Dioxysäure selbst ist nicht fassbar, sondern geht aus den Salzen freigemacht, sogleich in das Lacton über.

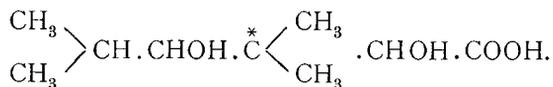
Das Acetylderivat des Oxylactons bildet messbare Nadeln vom Schmelzpunkt 59°.

Mit Kali lässt sich das Nitril nicht glatt verseifen; es erleidet vielmehr einen Zerfall, bei dem sich unter Abspaltung von Blausäure, wie es scheint in glatter Reaction, Isobuttersäure und Oktoglykol



(monokline Tafeln vom Schmelzpunkt 51·5°) bilden.

Das Oxylacton oder die Dioxysäure ist ein Repräsentant jener Gattung von Oxysäuren, die nach den neuen Untersuchungen von Erlenmeyer jun.,¹ analog der von Fittig² beobachteten Umlagerung der Δ - β - γ , α -Oxysäuren, beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in γ -Ketosäuren übergehen sollen. Wie vorauszusehen, erleidet mein Oxylacton diese Umwandlung nicht, da sicherlich eine Vorbedingung für dieselbe das Vorhandensein eines Wasserstoffes an dem zwischen den beiden Hydroxylgruppen stehenden Kohlenstoff (*) ist, eine Bedingung, die hier nicht erfüllt ist:

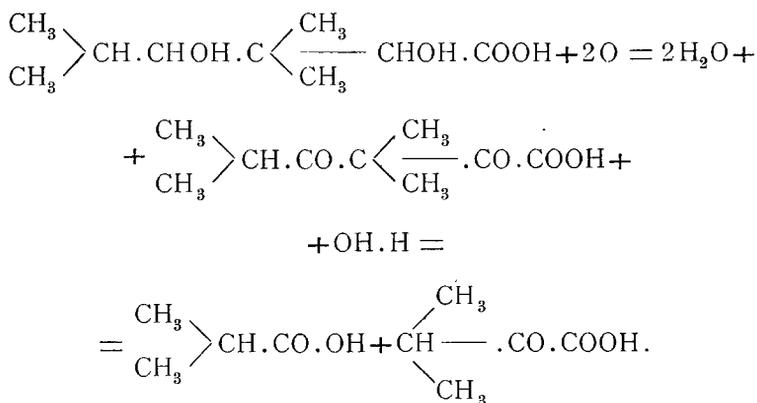


¹ Ber. 29, 2587; 31, 2230.

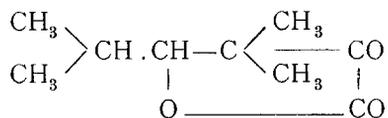
² Ber. 29, 2580.

Gegen Oxydationsmittel verhält sich das Lacton recht verschiedenartig. Eine für seine Constitution bezeichnende oxydative Spaltung erleidet es durch Permanganat unter gewissen Bedingungen. Es bildet sich neben Isobuttersäure eine Ketsäure, die mit Wahrscheinlichkeit als Isobutyrylameisensäure anzusprechen ist. Schmelzpunkt des Hydrazons 137°, des Oxims 102°.

Danach scheint die Oxydation so zu verlaufen:



Ich bin aber auch bemüht, die Reaction so zu leiten, dass sie bei der Diketosäure, eventuell schon beim Ketolacton



stehen bleibt. Dieses Lacton wäre ein Repräsentant der von Claisen und Wislicenus aufgefundenen, von Erlenmeyer jun. näher untersuchten interessanten α -Oxolactone.

Über alle diese Versuche soll nach Abschluss ausführlichere Mittheilung gemacht werden.

So interessant es wäre, andere Aldolcyanhydrine darzustellen und die Umwandlungsproducte derselben kennen zu lernen, so ist mir eine Übertragung der im Vorstehenden skizzirten Reaction auf andere Aldehyde noch nicht gelungen. Es scheint hier wieder die Constitution des Isobutyraldehydes,

die ihn so manche abweichende Reaction eingehen lässt, eine Rolle zu spielen. Doch werden die Versuche zur Gewinnung analoger Körper fortgesetzt.

Ich habe natürlich auch nicht versäumt, die aldolisirende Wirkung des Cyankaliums bei dem Formaldehyd zu prüfen und glaube zu nicht uninteressanten Resultaten gelangt zu sein. Über die diesbezüglichen Versuche hoffe ich bald berichten zu können.

Die vorstehenden Zeilen verfolgen besonders den Zweck, mir das Recht der ungestörten Weiterarbeit auf dem ange-deuteten Gebiete zu sichern.