

Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde

(II. vorläufige Mittheilung)

von

Dr. Leopold Kohn.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. October 1899.)

Im Anschlusse an meine im Vorjahre¹ kurz mitgetheilten Versuche über die Einwirkung des Cyankaliums auf Isobutyraldehyd habe ich das Studium der Reaction zwischen Formaldehyd und Cyankalium angekündet. Es sei mir gestattet, über die vorläufigen Ergebnisse dieser Untersuchung, die allerdings zu ihrem definitiven Abschlusse noch nicht gelangt ist, kurz zu berichten, um mir das Weiterarbeiten auf diesem Gebiete zu sichern.

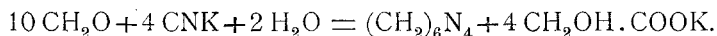
Cyankalium wirkt auf Formaldehyd, entgegen der Angabe Löw's, der eine Reaction nicht erzielte, sehr heftig ein. Trägt man in eine käufliche Formaldehydlösung festes Cyankalium ein, so findet eine von überaus lebhafter Erwärmung begleitete Reaction statt, die, wenn man mit der Zugabe des Cyankaliums ohne Kühlung fortfährt, bis zum Sieden des Wassers und zur Verkohlung des Reactionsproductes fortschreitet, wobei deutlicher Caramelgeruch auftritt.

Durch äussere Kühlung kann man die Reaction so eindämmen, dass die Flüssigkeit sich nicht über 30° erwärmt. Dann verschwindet nach Eintragen einer bestimmten Menge CNK (13 g auf 40 g Formalinlösung) der Geruch nach dem

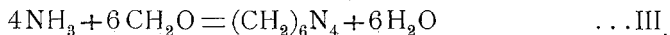
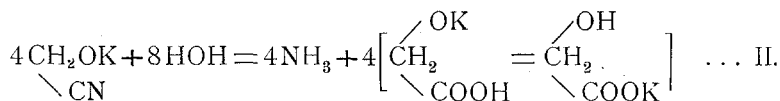
¹ Monatshefte für Chemie, XIX, 519 ff.

Aldehyd vollständig. Die Flüssigkeit ist farblos geblieben und hat dickliche Consistenz angenommen. Die Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte, dass die Flüssigkeit jetzt eine wässrige Lösung von glykolsaurem Kalium und Hexamethylentetramin vorstellt.

Eine sorgfältige qualitative und quantitative Prüfung hat ergeben, dass der Process zwischen Formaldehyd und Cyankalium sich nach folgender Gleichung abspielt:

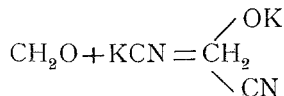


Um den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction, die ausnehmend glatt verläuft, aufzuklären, habe ich sehr verschiedene Versuche angestellt. Sie haben mir das folgende Schema als das wahrscheinlichste Bild des Verlaufes erscheinen lassen:



Nach dieser Auffassung findet also zunächst eine directe Addition des Cyankaliums an den Formaldehyd statt.

Den gleichen Gedanken vertritt G. Romijn, der kürzlich¹ über die Einwirkung des Cyankaliums auf Formaldehyd Mittheilung machte. Romijn glaubt, dass je ein Molekül Formaldehyd ein Molekül Cyankalium addire und dass die Reaction:



so glatt verlaufe, dass man sie für Gehaltsbestimmungen der Formalinlösungen verwerthen könne.

¹ Pharmaceutisch Weekblad 33e Jaargang, No 16. Ich verdanke die Kenntniss dieser mir sonst sicher fremd gebliebenen Arbeit der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Lobry de Bruyn in Amsterdam.

Meine Versuche widersprechen theilweise dieser Ansicht.

So sehr ich die Bedingungen der Reaction zwischen Form-
aldehyd und Cyankalium variirt habe, ist es mir nie gelungen,

durch dieselbe den einfachen Vorgang $\text{CH}_2\text{O} + \text{KCN} = \text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OK} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$

zu verwirklichen und das so entstehende Salz zu fassen.

Vielmehr scheint dieses im Augenblicke seiner Bildung schon die oben durch Gleichung II versinnbildlichte Umwandlung zu erleiden, worauf dann ebenfalls augenblicklich der durch Gleichung III veranschaulichte Vorgang eintritt. Dementsprechend sind auch die Mengenverhältnisse zwischen reagirendem Formaldehyd und Cyankalium nicht die durch $1\text{CH}_2\text{O} : 1\text{CNK}$, sondern die durch $10\text{CH}_2\text{O} : 4\text{CNK}$ ausdrückbaren.

Ich habe mich sehr bemüht, die Phase $\text{CH}_2\text{O} + \text{KCN}$

$= \text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OK} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ zeitlich abzutrennen, es ist mir aber bis jetzt nicht

gelungen. Trotzdem glaube ich, dass sie — als intermediäres Glied — den Thatsachen entspricht, und dass eine andere Erklärung des Reactionsverlaufes nicht zutrifft. (So ist z. B.

primäre Bildung von $\text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ aus hydrolysirtem Cyankalium

wegen des Verhaltens des Glykolsäurenitrils gegen Alkali ausgeschlossen.)

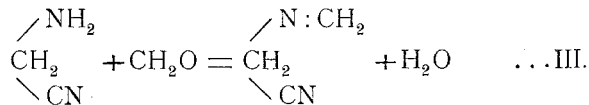
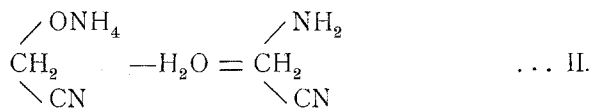
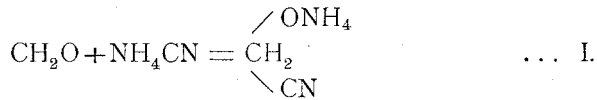
Wenn auch nicht in dem Sinne Romijn's, so könnte doch die besprochene Reaction — da sie nach dem Verhältnisse $10\text{CH}_2\text{O} : 4\text{CNK}$ überaus glatt verläuft — zur Gehaltsbestimmung von Formalinlösungen verwerthet werden, worüber Versuche erst angestellt werden sollen.

Eine zweite Verwerthung könnte die Reaction zur Darstellung der Glykolsäure finden, für deren Gewinnung sie sicherlich einen raschen Weg vorstellt. Nach der augenblicklich erfolgten Bildung von glykolsaurem Kalium braucht man nämlich die Reactionsflüssigkeit nur mit Bleiessig zu versetzen,

das gefällte Bleisalz abzufiltrieren und mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, um sofort reine Glykolsäure zu erhalten. Allerdings ist zu bemerken, dass die Ausbeute an Säure, vom Formaldehyd aus gerechnet, eine nicht günstige ist, da sich ja nur 4 von 10 angewandten Molekülen Aldehyd an der Bildung von Glykolsäure beteiligen.

Die allerdings nicht nachgewiesene intermediäre Bildung einer additionellen Verbindung von Formaldehyd und blausaurem Salz, die zur Erklärung der besprochenen Reaction herangezogen wurde, scheint auch in anderen Fällen den Schlüssel für eigenartige Umsetzungen des Formaldehyds zu bieten. So finden die interessanten Versuchsergebnisse von Eschweiler¹ und Curtius und Jay² ihre Erklärung in der Annahme einer Addition von Cyanammonium an Formaldehyd.

Die hochinteressante Bildung von Methylenamidoacetonitril zum Beispiel (Curtius und Jay) erscheint nach folgendem Schema leicht verständlich:



Da der Gedanke nahe lag, dass die seine Isolirung vereitelnde Labilität des additionellen Zwischenproductes $\begin{array}{l} / \text{OK} \\ \text{CH}_2 \\ \backslash \text{CN} \end{array}$ eine Folge seiner leichten Löslichkeit in Wasser sein könne,

¹ Annalen, 278, 229; 279, 39.

² Berl. Ber., 27, 59.

so hoffte ich ein stabileres und sohin als solches abscheidbares Product erhalten zu können, wenn ich versuchte, ein schwer-

lösliches Salz des Glykolcyanhydrins $\begin{array}{l} \diagup \text{OMe} \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ zu gewinnen.

Ich vermuthete ein solches in dem Calciumsalz.

Lässt man in Formaldehydlösung eine Lösung von Cyancalcium — dargestellt durch Vermischen äquivalenter Mengen von Cyankalium und Chlorcalcium — eintropfen, so findet wieder eine energische Reaction statt, und es scheidet sich in der That unter lebhafter Erwärmung ein weisser Niederschlag

aus. Derselbe stellt aber nicht das vermuthete Salz $\begin{array}{l} \diagup \text{Oca} \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$

vor; der ausfallende Körper ist vielmehr eine N-freie Verbindung, und zwar von überaus labilem Charakter, die Eigenschaften und Zusammensetzung unter den Händen ändert. Zuerst in viel reinem Wasser löslich, verliert sie alsbald diese Löslichkeit, während der Kalkgehalt stetig steigt. Durch eine mir noch nicht erklärliche Umsetzung wandelt sich das isolirte Salz in kürzerer oder längerer Zeit vollständig in kohlensauern Kalk um.

Neben der Bildung dieses Salzes, das in seiner Constitution aufzuklären mir bis jetzt noch nicht gelungen ist und dessen Eigenschaften seine Untersuchung sehr erschweren, findet aber doch auch in diesem Falle — höchstwahrscheinlich

— Bildung des additionellen Salzes $\begin{array}{l} \diagup \text{Oca} \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ statt. Nur befindet

sich der Körper wider Erwarten in der Lösung. Das von dem weissen Niederschlag abgesaugte Filtrat lässt nämlich nach einigem Stehen unter Ammoniakentwicklung eine beträchtliche Abscheidung von glykolsaurem Kalk in vorzüglicher Reinheit fallen.

Es ist möglich, dass sich auf diese Reaction eine vortheilhafte Darstellungsweise der Glykolsäure gründen lässt, zumal in diesem Falle Bildung von Hexamethylentetramin nicht statt hat.

L. Claisen¹ hat kürzlich unter Hinweis auf meine in diesen Heften gebrachte erste Mittheilung von Versuchen über die condensirende Wirkung des Cyankaliums auf Aldehyde und Ketone Nachricht gegeben. Ein näheres Eingehen in die interessante Arbeit Claisen's, die genau das gleiche Gebiet, dem mein Studium gilt, beleuchtet, würde den Rahmen dieser vorläufigen Mittheilung überschreiten und muss für die ausführliche Besprechung meiner noch im Gange befindlichen Versuche zurückbehalten bleiben.

Ich hoffe dann, auch über meine Versuche über Einwirkung von Cyankalium auf Ketone und Ketonsäuren — ein Theil meiner Arbeiten ist übrigens durch die gleichfalls jüngst erschienene Mittheilung von L. Wolff² über die condensirende Wirkung des Cyankaliums auf Brenztraubensäure gegenstandslos geworden — berichten, sowie den übrigen bis jetzt noch offen gelassenen Fragen näher treten zu können.

¹ Annalen, 306, S. 322 ff. auch Niegemann: Dissertation, Rostock 1894.

² Ebenda, B. 305, S. 154 ff.