

Über die Einwirkung von Cyanessigsäure auf Crotonaldehyd

von

Hugo Haerdtl.

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

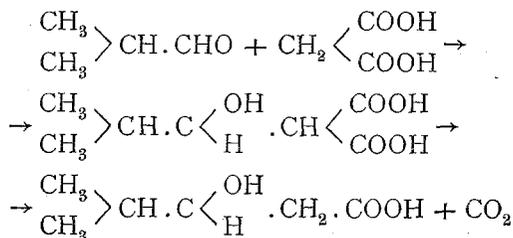
(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1905.)

Aldehyde reagieren mit Malonsäure¹ unter Bildung von ungesättigten Säuren. In einzelnen Fällen wurden auch die entsprechenden Oxysäuren² isoliert, die beim Erhitzen Wasser abspalteten und in ungesättigte Säuren oder Lactone übergingen.

Mit Cyanessigsäure³ geben Aldehyde unter Austritt eines Moleküles Wasser ungesättigte Cyancarbonensäuren.

So erhielt Dr. Braun⁴ bei der Einwirkung von Malonsäure auf Isobutyraldehyd, die er in Eisessiglösung bei 100° durchführte, folgende Körper:

In größter Ausbeute entstand aus der sich intermediär bildenden Oxydicarbonensäure unter CO₂ Abspaltung β-Oxyisocaproensäure



¹ Konemos., Ann., 218, 166; Fittig, Ann. 283, 82.

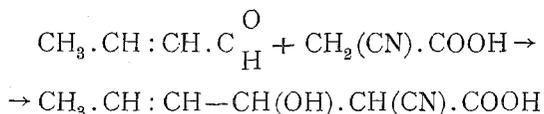
² Monatshefte für Chemie, XVII, 1896, 218.

³ Fiquet u. Becher, Berl. Ber., 25, Ref. 207; Berl. Ber., 27, Ref. 262, 575.

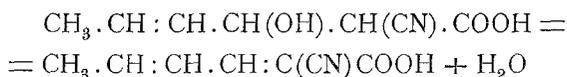
⁴ Monatshefte für Chemie, 1896, 218.

Daher schlug mir Hofrat Prof. A. Lieben als Thema die Einwirkung von Crotonaldehyd auf Cyanessigsäure vor.

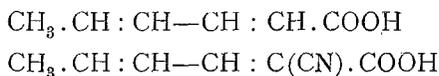
Es wäre also in diesem Falle zu erwarten gewesen, daß die ungesättigte Cyancarbonsäure entstehen würde; durch CO_2 -Abspaltung hätte man zum Nitril der Sorbinsäure gelangen können, welches beim Verseifen sodann die Sorbinsäure selbst hätte ergeben müssen. Die Untersuchung des Reaktionsproduktes lieferte das Ergebnis, daß tatsächlich die ungesättigte Cyancarbonsäure entstanden war. Der Mechanismus der Reaktion wäre in folgender Weise zu erklären:



Dieses intermediär entstehende Produkt spaltet schon im Verlaufe der Reaktion Wasser ab und geht in die entsprechende Cyancarbonsäure über, welche demnach zwei doppelte Bindungen enthalten muß:



Es würde also die Konstitution der erhaltenen Cyancarbonsäure in Bezug auf die doppelten Bindungen derjenigen, welche O. Döbner¹ für die Sorbinsäure aufstellte, entsprechen:



Inwieweit es mir gelungen ist, den Beweis für diese Konstitutionsformel zu erbringen, darüber gibt der folgende Teil meiner Arbeit Aufschluß.

¹ Berl. Ber., 27, I, 351.

Experimenteller Teil.

Ausgangsmaterial.

Von den Ausgangsmaterialien wurde die Cyanessigsäure in genügender Reinheit von Kahlbaum bezogen, der Crotonaldehyd zum Teil nach der Vorschrift des Hofrates Prof. Lieben¹, zum Teil nach den Angaben der Herren N. R. Orndorf und S. B. Newbury² dargestellt.

Zu den Reaktionen wurde eine Fraktion des Aldehydes von 98—105° verwendet.

Darstellung der Cyancarbonsäure.

Es wurden 25 g Crotonaldehyd mit der äquimolekularen Menge Cyanessigsäure im kochenden Wasserbade am Rückflußkühler unter Überleiten von CO₂ sechs Stunden lang erhitzt und das Reaktionsprodukt über Nacht stehen gelassen. Am folgenden Tage war es zu einem zähen Kristallbrei, der von den Verharzungsprodukten des Aldehydes dunkel rotbraun gefärbt war, erstarrt. Es wurde daher dieser Brei auf einen Büchner'schen Trichter gebracht und die Kristalle durch Absaugen von dem zähen, dicken Öl zum größten Teil befreit. Die noch immer dunkel gefärbten Kristalle wurden nun in heißem Wasser gelöst, mit Tierkohle gekocht und aus der heißen Lösung durch sehr langsames Abkühlen auskristallisieren gelassen. Die Substanz fiel in 6 bis 8 mm langen, ziemlich starken, gelben Nadeln aus. Auch durch Wiederholen des oben angeführten Verfahrens konnte die Gelbfärbung nicht entfernt werden. Es wurde daher diese Substanz fraktioniert kristallisiert und die Mittelfraktion zur Schmelzpunktsbestimmung verwendet. Doch auch die beiden anderen Fraktionen gaben denselben Schmelzpunkt. Beim Erhitzen begann sie bei 150° zu erweichen und spaltete bereits CO₂ ab. Bei sehr schnellem Erhitzen schmolz sie bei 163° unter Zersetzung, wobei sie sich braun färbte. Nachdem der Körper noch zweimal aus Wasser und einmal

¹ Monatshefte für Chemie, 1892, p. 519 bis 520.

² Monatshefte für Chemie, 1892, p. 516 bis 518.

aus Chloroform umkristallisiert worden war, wurde er, da der Schmelzpunkt konstant blieb, zur Verbrennung verwendet.

Was das oben erwähnte, von den Kristallen abgesaugte Öl betrifft, bestand es der Hauptsache nach aus harzigen Substanzen, Cyanessigsäure und zum geringsten Teil aus dem gesuchten Körper. Es wurde mit Sodalösung geschüttelt, wobei ein Teil unter CO_2 -Entwicklung in Lösung ging, während die Harze als Schmierer an den Gefäßwänden haften blieben. Die Lösung wurde sorgfältig abgegossen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und nach Schacherl mit Äther ausgezogen. Der Extrakt wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedunstet und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert. Die dabei gewonnene geringe Quantität des obigen kristallinen Körpers wurde der Hauptmenge zugefügt; die Mutterlauge wurde im Vakuum eingeeengt und die Cyanessigsäure durch den Schmelzpunkt nachgewiesen. Wegen der geringen Menge daraus zu erhaltender Nitrilsäure wurde bei den folgenden Darstellungen von der Reinigung des Öles abgesehen.

Die Gesamtausbeute betrug im Durchschnitte bei den verschiedenen Versuchen ungefähr 40% des angewandten Aldehydes.

Mit dem reinen Körper wurden folgende Reaktionen ausgeführt:

1. Wurde nach der Methode von Lassaigne Stickstoff nachgewiesen.
2. Entwickelte der Körper mit Sodalösung CO_2 .
3. Wurde eine gewogene Substanzmenge mit $\frac{1}{10}$ n KOH titriert:

0·2315 g Substanz verbrauchten 17·05 cm^3 $\frac{1}{10}$ n KOH (10 cm^3 = 9·9 $\frac{1}{10}$ n KOH). Dieser Menge entsprachen 0·09479 g KOH, während sich für die Säure $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$ 0·09488 g KOH berechnet.

Analysen:

- I. 0·1545 g Substanz ergaben 0·3484 g CO_2 und 0·0720 g H_2O .
- 0·1754 g Substanz ergaben 16·25 cm^3 Stickstoff bei 743 mm Luftdruck und einer Temperatur von 14·5° C.
- II. 0·1375 g Substanz ergaben 0·3096 g CO_2 und 0·0672 g H_2O .
- 0·4751 g Substanz verbrauchten bei der Stickstoff-

bestimmung nach Kjeldahl $31.6 \text{ cm}^3 \frac{1}{10} \text{ n H}_2\text{SO}_4$ vom Titer $0.0055076 \text{ g H}_2\text{SO}_4$ im Kubikzentimeter.

In 100 Teilen enthielt die Substanz:

	I.	II.	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$
C	61.50	61.40	61.31
H	5.18	5.43	5.11
N	10.76	10.46	10.22
O	22.56	22.71	23.35

Bariumsalz.

Die Säure wurde mit aufgeschlemmtem BaCO_3 gekocht und heiß filtriert. Sodann wurde auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und im Vakuum fraktioniert kristallisiert. Das Salz schied sich in warzenförmigen Kristallen aus. Die Mittelfraktion wurde zur Bariumbestimmung verwendet. Nachdem das Salz über Nacht im Vakuum über H_2SO_4 gestanden war, wurde es bei 110° getrocknet und das Barium als Carbonat bestimmt.

0.1930 g der im Vakuum getrockneten Substanz ergaben beim Erhitzen auf 110° $0.0049 \text{ g H}_2\text{O}$ und beim Glühen 0.0894 g BaCO_3 .

In 100 Teilen enthielt das Salz:

	Gefunden	Berechnet für $2\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_6\text{NO}_2) + \text{H}_2\text{O}$
Ba	32.24	32.84
H_2O . . .	2.54	2.15

Das Salz enthält im Vakuum getrocknet demnach noch $\frac{1}{2}$ Molekül Kristallwasser.

Bromaddition.

0.3895 g Substanz wurden in sorgfältigst gereinigtem und getrocknetem Chloroform gelöst, mit 0.345 g Brom aus einer Bropipette versetzt und drei Stunden in Eiskühlung stehen gelassen. Als nach dieser Zeit die Färbung lichter geworden

war, wurden noch 0·17 g Brom zugesetzt und über Nacht stehen gelassen. Da nun keine Entfärbung mehr eingetreten war, wurde das Lösungsmittel und das Brom im Vakuum abgedunstet, wobei das Additionsprodukt als feines, weißes, kristallinisches Pulver ausfiel. Aus Chloroform umkristallisiert ergab es einen Schmelzpunkt bei 154° — 156° C.

Analyse:

0·2271 g Substanz ergaben 0·2845 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7Br_2NO_2$
Br	53·31	53·87

Da der Körper vermutlich zwei doppelte Bindungen enthält, wurde eine zweite Bromaddition versucht, ob bei längerer Einwirkung das Brom vielleicht doch an die zweite doppelte Bindung addiert würde. Zu diesem Zwecke wurde eine gewogene Substanzmenge mit mehr Brom als für zwei doppelte Bindungen berechnet wurde, versetzt und in Eiskühlung drei Tage stehen gelassen. Auch dieser Versuch wurde in Chloroformlösung ausgeführt. Als nach der angegebenen Zeit der Kolben geöffnet wurde, entwich Bromwasserstoff, was auf Substitution schließen ließe; wahrscheinlich hatte schon das Chloroform bei der langen Dauer der Einwirkung reagiert. Aber es konnte kein anderes Lösungsmittel verwendet werden, da sowohl in Äther als auch in Schwefelkohlenstoff die Löslichkeit des Körpers zu gering war — ebenso die des Additionsproduktes. Eine Brombestimmung ergab auch im zweiten Fall ein ähnliches Resultat wie die erste.

Analyse:

0·20335 g Substanz ergaben 0·2645 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7Br_2NO_2$
Br	55·32	53·87

Da beide Versuche dasselbe Bromadditionsprodukt lieferten, welches nur zwei Atome Brom enthielt, konnte also nur eine doppelte Bindung nachgewiesen werden und zwar wahrscheinlich die $\gamma\delta$, während sich die zweite, der Synthese gemäß, zwischen den $\alpha\beta$ -Kohlenstoffatomen befinden muß. Denn nur in diesem Falle kann die zweite doppelte Bindung nicht durch Brom nachgewiesen werden, da der überaus stark negative Charakter der Cyan- und Carboxylgruppe, wie aus vielen Beispielen bekannt ist, die Addition verhindert.¹

Darstellung des Nitrils.

Die über H_2SO_4 getrocknete Säure wurde in kleinen Mengen von 2 bis 3 g in einem Destillierkölbchen im Ölbad bis zum Schmelzen erhitzt und dann die Temperatur zwischen 150 bis 160° gehalten, bei welcher die Kohlensäureabspaltung gleichmäßig vor sich ging. Nachdem keine CO_2 mehr entwich, was durch ein vorgelegtes Kölbchen, gefüllt mit Barytwasser, festgestellt wurde, ging das entstandene Nitril, sofort im Vakuum bei 12 mm destilliert, zwischen 50 bis 60° über. Die Ausbeute war sehr schlecht, so daß ich aus 10 g Säure gerade die für eine Verbrennung erforderliche Substanzmenge erhielt. Der andere Teil war in ein hartes, braunes Harz verwandelt.

Das Nitril selbst hat den charakteristischen Geruch eines Nitrils, ähnlich dem des Acetonitrils und ist im frischdestillierten Zustande eine klare, ziemlich leichtbewegliche Flüssigkeit.

Da die Substanz nur in sehr geringer Menge vorhanden war, wurde das Destillationsprodukt ohne weitere Reinigung verbrannt.

Analyse:

0·1920 g Substanz ergaben 0·5431 g CO_2 und 0·1377 g H_2O .

¹ Siehe Literatur: Dr. Hans Meyer, Analyse organ. Verbindungen, p. 648. Ferner Prof. Lassar Cohn, Arbeitsmethoden, p. 301; Berl. Ber. Liebermann, 28, 143.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C_6H_7N
C	76·89	77·42
H	7·97	7·52
N	—	15·05

Der Stickstoffgehalt konnte wegen Substanzmangel nicht bestimmt werden.

Eine geringe, nach der Verbrennung noch übriggebliebene Menge war nach drei Wochen, obwohl gut verschlossen, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, die etwas zäher als die ursprüngliche Substanz war, zersetzt. Nach noch längerer Zeit war sie in ein braunes, festes Harz verwandelt.

Der bei der Destillation im Vakuum verbliebene Rückstand wurde mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht, doch blieb das Harz unverändert.

Auch ein Versuch, die Kohlensäure mit Essigsäureanhydrid abzuspalten, war von keinem günstigen Erfolg begleitet. Die Abspaltung fand zwar statt, aber auch dieses Produkt war nur Harz, welches nicht destilliert werden konnte.

Zuletzt wollte ich die Kohlensäureabspaltung im Vakuum vornehmen. Der Versuch scheiterte aber daran, daß die Säure mit dem Nitril sublimierte und auch in diesem Falle der größte Teil der angewandten Substanzmenge als Harz im Kölbchen zurückblieb.

Verseifung der Cyancarbonsäure mit wässerigem Kali.

5 g der Cyancarbonsäure wurden mit 10 bis 12prozentiger Kalilauge im Überschuß in einem Silberkolben am Rückflußkühler erhitzt, bis kein Geruch nach Ammoniak nachgewiesen werden konnte. Das Reaktionsprodukt war stark braun und trübe. Als nach dem Abkühlen eine dem verwendeten KOH äquivalente Menge verdünnter H_2SO_4 zugesetzt wurde, schied sich ein amorpher brauner Körper in feiner Verteilung aus, ballte sich aber beim Umschwenken zusammen, so daß er sich leicht durch Filtrieren von der Kaliumsulfatlösung trennen ließ. Hierauf wurde er sorgfältig mit destilliertem Wasser gewaschen

und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Zum Umkristallisieren dieses Körpers wurden folgende Lösungsmittel versucht: heißes Wasser, verdünnte Salzsäure, Alkohol, Petroläther, Chloroform, Äther, Benzol, Pyridin und Eisessig. In diesen Solventien war er aber entweder ganz unlöslich oder doch nur so wenig, daß an ein Umkristallisieren nicht gedacht werden konnte. In Pyridin und Eisessig wäre zwar die Löslichkeit genügend groß gewesen, beim Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum blieb aber der Körper als dunkelgelbes, glasiges Harz zurück, das auch nach langem Stehen und Reiben mit dem Glasstabe nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Ich mußte mich nun entscheiden, den Körper als Rohprodukt zu untersuchen. Zwei Verbrennungen ergaben zunächst Resultate, die annähernd auf eine Verbindung $C_6H_8O_2$ stimmten. Daß dies aber nicht Sorbinsäure ist, ergibt sich ferner daraus, daß der Körper, mit Sodalösung behandelt, darin unlöslich war und keine Spur von CO_2 -Entwicklung zeigte. Auch nicht beim Erwärmen. Bei Behandlung mit sehr konzentrierter Natronlauge in der Wärme, wodurch die Parasorbinsäure in die Sorbinsäure übergeht, wurde nur der ungelöst gebliebene Körper etwas dunkler gefärbt. Zuletzt wurde noch mit Barytwasser längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde, zur Fällung des überschüssigen $Ba(OH)_2$, CO_2 eingeleitet, kurze Zeit gekocht und heiß filtriert. Aus dem Filtrat schied sich, nachdem es am Wasserbade zur Trockene eingedampft war, Salz aus.

Eine Bariumbestimmung ergab in 0.0729 g Substanz 0.0456 g $BaCO_3$.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_4H_5O_2)_2$
Ba	44.85	44.71

Man könnte auf ein Salz $Ba(C_4H_5O_2)_2$ schließen; eine nähere Bestimmung der Säure war infolge der geringen Menge nicht möglich. Zuletzt wurde noch nach der Methode von Lassaigne auf Stickstoff geprüft; das Resultat war negativ.

Verseifung der Cyancarbonsäure mit alkoholischem Kali.

Die Cyancarbonsäure wurde mit 3prozentigem alkoholischem KOH im Überschuß durch 8 Stunden am Rückflußkühler gekocht; die Flüssigkeit färbte sich stark braun. Hierauf wurde der Alkohol am Wasserbad abdestilliert, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und nach Schacherl mit Äther ausgezogen. Der Extrakt wurde mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdunsten gelassen; es schied sich ein dunkles Harz ab. Der Körper wurde, nachdem er in ätherischer Lösung mit Tierkohle entfärbt worden war, umzukristallisieren versucht. Es konnte aber kein reiner Körper isoliert werden.

Verseifung der Cyancarbonsäure mit verdünnter Salzsäure.

Der Körper wurde mit großem Überschuß von verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Ausziehen mit Äther und Umkristallisieren ergab der Körper den Schmelzpunkt 150° unter Zersetzung, bei langsamem Erhitzen. Bei der Prüfung auf Stickstoff fiel das Resultat positiv aus. Eine Verbrennung lieferte folgende Zahlen:

0·14365 g Substanz ergaben 0·3210 g CO_2 und 0·06325 H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_7NO_2$
C	60·94	61·31
H	4·89	5·11
N	—	10·22
O	—	23·35

Aus der Verbrennung und dem Schmelzpunkt geht deutlich hervor, daß der Körper durch Salzsäure nicht angegriffen wurde.

Verseifung mit 40% H_2SO_4 .

Der letzte Rest der Cyancarbonsäure von 0·3 g wurde mit 40prozentiger Schwefelsäure am Rückflußkühler erhitzt. Nach vierstündigem Kochen wurde erkalten gelassen. Das Reaktionsgemisch zeigte schwache Fluoreszenz und roch ähnlich wie

Kampfer. Auf der Flüssigkeit schwamm ein brauner Körper. Es wurde die ganze Flüssigkeitsmenge mit Äther ausgezogen, der Extrakt mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein braunes, dickes Öl zurück, aus welchem sich beim Stehen über Schwefelsäure eine kleine Menge Kristalle abschied. Aus wässrigem Alkohol umkristallisiert, wurden sie auf einer Tonplatte von der anhaftenden Mutterlauge befreit. Dieser Körper zeigte den Schmelzpunkt 160° , gab die Lassaigne'sche Stickstoffreaktion und löste sich in Natriumcarbonatlösung unter CO_2 -Entwicklung. Vielleicht war ein neuer Körper entstanden; möglicherweise war es aber die unveränderte Nitrilsäure $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$.

Zum Schlusse bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem geschätzten Lehrer Hofrat Lieben für die erteilten Ratschläge meinen Dank abzustatten und auch Herrn Prof. Dr. Pomeranz und Dr. Kohn für ihre lebenswürdige Unterstützung zu danken.
