

Zur Konstitution der bimolekularen Fettsäurecyanide

von

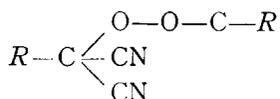
Wilhelm Bardroff.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Mai 1912.)

Während die monomolekularen Säurecyanide bei der Verseifung mit konzentrierter Salzsäure, wie L. Claissen¹ zuerst für das Benzoylcyanid, dann für die Fettsäurecyanide nachwies, Benzoylameisensäure, bezüglich Brenztraubensäure liefern, geben die dimolekularen Fettsäurecyanide bei derselben Behandlung² homologe Tartronsäuren. Wenn nun durch dies Verhalten der dimolekularen Fettsäurecyanide die unmittelbare Verkettung eines Fettsäurerestes mit zwei Cyangruppen festgestellt ist, so fehlt doch noch ein sicherer Anhaltspunkt, um den Zusammenhang mit dem zweiten Säurerest anzugeben.

Brunner³ hat für die dimolekularen Säurecyanide der Fettsäuren mit Rücksicht auf die Bildung homologer Tartronsäuren die Konstitutionsformel



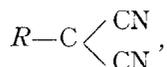
aufgestellt.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., X, 429 (1877).

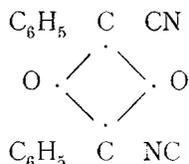
² Brunner, Monatshefte für Chemie, XIII, 834 (1892); XIV, 120 (1893); XV, 747 (1894).

³ Brunner, Monatshefte für Chemie, XV, 773 (1894).

Bewiesen war aber durch die Bildung der Tartronsäuren nur die Konstitution des Komplexes



der Zusammenhang mit der Gruppe $R-C-O_2$ schien nur deshalb in der angegebenen Weise wahrscheinlich, weil sich die Abspaltung fast so leicht wie die Überführung von Anhydrid in Säuren vollzog; um diese Beziehung klarzulegen, schien es von Interesse, ein Zwischenstadium der Reaktion, welche von den dimolekularen Säurecyaniden zu den Tartronsäuren führt, festzuhalten. Das Interesse an der Isolierung eines solchen Zwischenproduktes zur Stütze obiger Konstitutionsformel der dimolekularen Säurecyanide wurde noch dadurch erhöht, daß gerade in letzter Zeit Otto Diehls und Albert Pillow¹ für das Bisbenzoylcyanid folgende Konstitutionsformel nachwies



die sich mit der Brunner'schen Formel der dimolekularen Fettsäurecyanide nicht in Einklang bringen läßt, während doch die sonst bemerkbare Analogie der Benzoesäure mit den Fettsäuren dies erwarten ließe.

Ein amidartiges Zwischenprodukt der dimolekularen Fettsäurecyanide in die entsprechenden Tartronsäuren hat allerdings schon Brunner² bei der Verseifung der vermutlich dimolekularen Cyanide der normalen Butter- und der Isobuttersäure beobachtet und untersucht; jedoch bot das Auftreten desselben, weil er das Ausgangsprodukt nicht krystallisiert und deshalb nicht rein darstellen konnte, für den Prozeß des Überganges von Cyanid zur Säure keine sichere Entscheidung.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., XLI, 1894 (1908).

² Brunner, Monatshefte für Chemie, XV, 750, 765 (1894).

Verseifung des dimolekularen Cyanides der Essigsäure.

H. Hübner¹ und S. Kleemann² fanden, daß das dimolekulare Acetylcyanid mit Wasser, Säuren oder Basen nur in die Komponenten Essigsäure und Blausäure zerfalle. Dagegen gelang es, wie oben erwähnt, K. Brunner durch die Einwirkung von Salzsäure in der Kälte zur Isoäpfelsäure zu gelangen.

Es mußte nun eine geeignete Modifikation des Verfahrens gefunden werden, um die dieser Verseifung etwa vorausgehenden Zwischenprodukte zu erhalten. Nach vielen vergeblichen Versuchen, die entweder das Cyanid unverändert ließen oder eine Zersetzung desselben unter Abgabe von Blausäure verursachten, ergab sich als beste Arbeitsmethode die folgende:

15 g verdünnte Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1.57, die aus 66 g konzentrierter 98prozentiger Schwefelsäure und 34 g Wasser hergestellt wurde, wurden in einer Kältemischung von Schnee und Kochsalz bis -20° in einem Erlenmeyerkolben abgekühlt. In ganz kleinen Partien wurden 5 g fein zerdrücktes, dimolekulares Acetylcyanid eingetragen, wobei sorgfältig jede Temperaturerhöhung durch Einstellen in eine Kältemischung vermieden wurde. Trat aber trotz aller Vorsicht eine solche ein, dann entstand eine anfänglich nur lokale starke Reaktion, die sich nicht mehr mäßigen ließ und eine stürmische Entwicklung von Essigsäure und Blausäure und eine braunrote Färbung des Reaktionsgemisches unter vollständiger Lösung des Cyanids zur Folge hatte.

Der Vorgang ist offenbar als eine Depolymerisation des dimolekularen Cyanids und nachfolgende Zersetzung anzusehen. Bei normalem Verlauf des Vorganges bildete schließlich das Cyanid mit der Schwefelsäure durch beständiges Umrühren mit einem Thermometer eine weiße, perlmutterglänzende Masse von sehr zähflüssiger Konsistenz. Gut verschlossen blieb das Gemisch durch 20 Stunden in einer Kältemischung

¹ Ann. der Chemie, CXXIV, §15.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., XVIII, 257 (1885).

stehen. Nach Ablauf dieser Zeit war der Inhalt des Kolbens durchsichtig und farblos und etwas dünnflüssiger geworden. Es wurden nun 15 g Schnee rasch eingeführt, das Ganze sofort tüchtig durchgeschüttelt und dann in einer Kältemischung durch Drehen noch weiter in Bewegung erhalten. Hatte das Reaktionsgemisch eine Temperatur von -18° erreicht, dann schied sich momentan ein weißer krystallisierter Körper aus, der sich an den Wänden des Kolbens anlegte. Der Niederschlag samt Flüssigkeit wurde sofort auf ein Filter gebracht und die verdünnte Schwefelsäurelösung kräftig abgesaugt. Um das in ihr noch unzersetzt erhaltene Dicyanid zu entfernen, wurde sie in einem Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung ließ beim freiwilligen Verdunsten des Äthers das unveränderte dimolekulare Cyanid krystallisiert zurück.

Der im Kolben verbliebene Rückstand wurde mittels Äthers soweit als möglich auf das Filter gebracht und neuerdings abgesaugt, während öfters Äther aufgegossen wurde. Der Äther enthielt auch jetzt wieder beträchtliche Mengen Dicyanid, die durch Abdunsten gewonnen wurden. Ein Geruch nach Blausäure war dabei nicht wahrzunehmen.

Beide Partien des zurückgewonnenen Dicyanids ergaben stets ungefähr 50% der verwendeten Menge, ein Umstand, der auf einen Gleichgewichtszustand der Reaktion schließen läßt. Die letzten Reste des Kolbeninhaltes wurden mit absolutem Alkohol auf das Filter gespült und die ganze Masse mit wenig absolutem Alkohol öfters gewaschen, um die hartnäckig anhaftende Schwefelsäure schon jetzt möglichst wegzuschaffen. Zur völligen Reinigung des Produktes wurde der Niederschlag in verdünntem Alkohol (1 : 1) gelöst, im Heißfilter filtriert, nach dem Auskrystallisieren scharf abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute an gereinigtem Produkt betrug 35%. Die Substanz schmilzt bei 192° (unkorr.), sie krystallisiert bei langsamem Abkühlen des Lösungsmittels (Alkohol) in stark lichtbrechenden Krystallen mit gut charakterisiertem Habitus, der säulenförmige Krystalle mit schiefen Endflächen darstellt. In Äther ist die Verbindung praktisch unlöslich, selbst siedendes Benzol löst nur sehr wenig, am besten ist sie in heißem Alkohol,

in Wasser und in einem Gemisch dieser beiden löslich. Bei anhaltendem Kochen in wässrigem Alkohol zersetzt sie sich und es resultiert ein Ammonsalz, das sich bei längerem Stehen in der Kälte in Form von perlmutterglänzenden, feinen Schuppen abscheidet.

- I. In 16·2270 *g* Wasser gelöst, bewirkten 0·3540 *g* Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·226°.
- II. In 14·7554 *g* Wasser gelöst, bewirkten 0·3460 *g* Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·251°.
- III. In 12·5958 *g* Wasser gelöst, bewirkten 0·3643 *g* Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·31°.

Es ist daher das Molekulargewicht:

Gefunden			Berechnet für
I	II	III	$(C_3H_5O_2N)_2$
183	177	173	174

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2586 *g* Substanz gaben 0·3892 *g* CO₂ und 0·1202 *g* H₂O.
- II. 0·1557 *g* Substanz gaben 0·2365 *g* CO₂ und 0·0803 *g* H₂O.
- III. 0·1689 *g* Substanz gaben 25·05 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 16° C. und 714 *mm* Barometerstand.
- IV. 0·2007 *g* Substanz ergaben nach Kjeldahl eine Ammoniakmenge, die durch 23·5 *cm*³ $\frac{n}{10}$ Säure neutralisiert wurde.

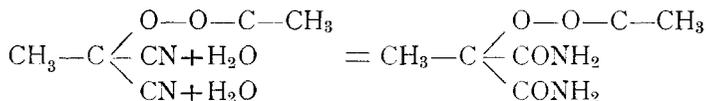
In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für
	I	II	III	IV	$(C_3H_5O_2N)_2$
C	41·11	41·42	—	—	41·38
H	5·21	5·79	—	—	5·74
N	—	—	16·21	16·42	16·08

Das Ergebnis der Elementaranalyse zusammen mit dem gefundenen Molekulargewichte erfordert die Annahme eines dimolekularen Körpers.

Das Molekulargewicht der Substanz konnte wegen der Schwerlöslichkeit derselben in organischen Lösungsmitteln und wegen der leichten Zersetzung derselben beim Erwärmen nur durch die Untersuchung der Gefrierpunktserniedrigung der wässrigen Lösung bestimmt werden.

Den Vorgang der Verseifung des Dicyanids hat man sich nach folgendem Schema vorzustellen:



Entsprechend dieser Formel gibt die Substanz, Amid I, bei der Verseifung einerseits 1 Molekül $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, andererseits 2 Moleküle NH_3 .

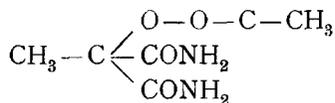
0·7992 g Substanz gaben bei der Verseifung 0·2751 g Essigsäure, die, in Prozenzente umgerechnet, 34·4%₀ ergeben oder mit Zugrundelegung der obigen Formel 1 Molekül Essigsäure. Andererseits ergaben 2·7383 g Substanz 0·5230 g NH_3 (19·1%₀) = 2 Moleküle NH_3 .

In 100 Teilen:

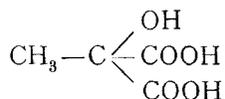
	Berechnet für $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$	Gefunden
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	34·5	34·4 (1 Molekül)
NH_3	19·5	19·16 (2 Moleküle)

Entgegen der Annahme Diel's und Pillow's, daß in dem von den Genannten dargestellten und untersuchten Bisbenzoylcyanid eine Isonitrilgruppe vorhanden sei, läßt das Vorhandensein von 2 Molekülen NH_3 in dem Amid I des dimolekularen Cyanides der Essigsäure zwanglos darauf schließen, daß hier beide Nitrilgruppen gleich gebaut seien, daß also keine Isonitrilgruppe vorhanden sei. Auch die Art der Sauerstoffbindung im Diacetyldicyanid wird durch den Gang der Verseifung des Amides beleuchtet.

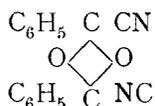
Aus der Formel



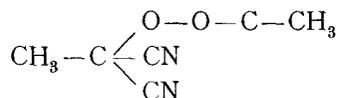
resultiert nach Abspaltung von 1 Molekül Essigsäure und 2 Molekülen Ammoniak die Formel des Restes



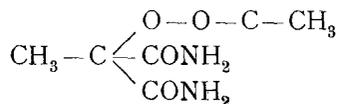
Dadurch erscheint eine gleiche Sauerstoffbindung im dimolekularen Acetylcyanid, wie Diehls und Pillow sie für ihr Bisbenzoylcyanid



aufstellen, als ausgeschlossen. Zwanglos läßt sich die Abspaltung von 1 Molekül Essigsäure nur bei Annahme der Formel

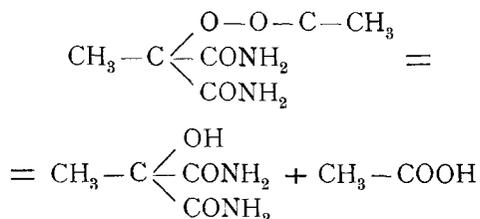


für das dimolekulare Acetylcyanid und der Formel



für das dimolekulare Amid erklären.

Bei Abspaltung der Essigsäure nach der aufgestellten Formel läßt sich tatsächlich noch ein zweites Amid durch weitere Verseifung des Diacetyldicyanides isolieren. Während durch die Verseifung des dimolekularen Acetylcyanids in die beiden Nitrilgruppen je 1 Molekül Wasser eintrat, läßt sich durch Verseifung dieses ersten Amides auch das eine der beiden Essigsäuremoleküle durch Wasseraufnahme abspalten nach dem Schema:



Verseifung des ersten Amids durch Kalilauge.

5 g des ersten Amids wurden mit 35 cm^3 5prozentiger Kalilauge bei 0° durch Schütteln zur Lösung gebracht und im gut verschlossenen Kölbchen in der Kälte stehen gelassen. Nach ungefähr 2 Stunden bildeten sich säulenförmige Kryställchen von ungefähr 1 bis 2 mm Länge, deren Menge sich durch 2 bis 3 Tage vermehrte. Dieselben waren im Wasser, Äther und Alkohol schwer löslich. Durch oftmaliges Auswaschen mit Alkohol wurden die Krystalle gereinigt. Sie stellen achtseitige kurze Säulen vor und sind hart und spröde.

Von einem Umkrystallisieren der Substanz wurde in Anbetracht der sehr gut ausgebildeten Krystalle und der schweren Löslichkeit Abstand genommen. Daher zeigte eine Bestimmung des Aschengehaltes 0·4% Kalium. Das Produkt schmilzt bei 203·5° (unkorr.) und zersetzt sich von 230 bis 240°.

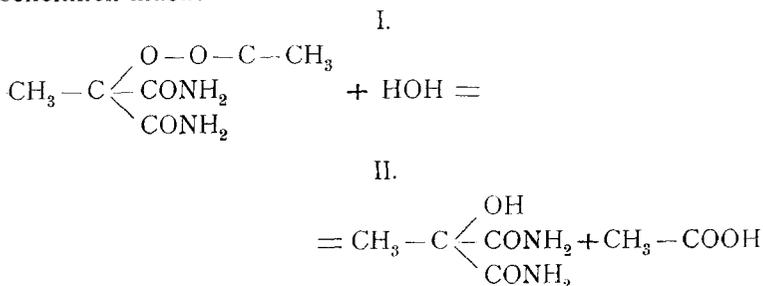
Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

- I. 0·2209 g Substanz gaben 0·2933 g CO_2 und 0·1211 g H_2O
 II. 0·2157 g Substanz gaben 43·2 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° und 716 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_4H_8O_3N_2$	I.	II.
C	36·36	36·21	—
H	6·06	6·11	—
N	21·22	—	21·44

Es erscheinen also im Vergleiche mit der Formel des ersten Amides $C_6H_{10}O_4N_2$ Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome ausgeschieden, was folgenden Vorgang sehr wahrscheinlich macht



Die Konstitution, entsprechend der Formel II, läßt keine Abspaltung von Essigsäure möglich erscheinen, dagegen müssen noch 2 Moleküle NH_3 vorhanden sein. Bei der Verseifung der Substanz, Amid II, konnte tatsächlich die Richtigkeit dieser Annahme festgestellt werden.

Es wurden bei der Verseifung von 0·2743 g Substanz 48·54 cm^3 $\text{N}/_{10}$ KOH vorgelegt, zur Neutralisierung wurden 48·6 cm^3 $\text{N}/_{10}$ Oxalsäure verbraucht. Es war also keine Essigsäure abgespalten. Andererseits wurden bei der Verseifung von 0·2782 g Substanz 53 cm^3 $\text{N}/_{10}$ H_2SO_4 vorgelegt, zur Neutralisierung wurden 11·16 cm^3 $\text{N}/_{10}$ KOH verbraucht.

In 100 Teilen:

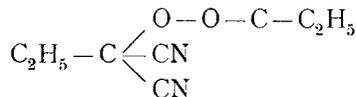
	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3\text{N}_2$	Gefunden
NH_3	25·7	25·6 (2 Moleküle)

Damit erscheint die oben angegebene Formel II genügend sichergestellt.

Das Amid des dimolekularen Propionylcyanides.

Die Darstellung des dimolekularen Propionylcyanids nach der Methode Brunner's¹ begegnete keinen Schwierigkeiten² und ergab die von dem Genannten erzielte Ausbeute. Der Schmelzpunkt liegt bei 58°; in Rücksicht auf die gleiche Darstellungsweise und den identischen Schmelzpunkt wurde von einer Elementaranalyse des Produktes Abstand genommen.

In Anbetracht des analogen Baues des dimolekularen Propionylcyanides



¹ Monatshefte für Chemie, XIV, p. 121.

² Hingegen bereitet die Darstellung des dimolekularen Acetylcyanids nach diesem Verfahren Schwierigkeiten, wenn das Essigsäureanhydrid frisch bereitet ist. Durch den Zusatz einiger Tropfen Essigsäure wird die Schwierigkeit behoben.

mit dem dimolekularen Acetylcyanid wurde die Verseifung desselben in ähnlicher Weise durchgeführt.

4.5 g dimolekulares Propionylcyanid, das fein zerdrückt war, wurden in einer Kältemischung gut gekühlt und nach und nach in sehr kleinen Mengen in 10 cm^3 verdünnte Schwefelsäure (66 : 34), die in einer Salmiak-Schneekältemischung sehr gut gekühlt war, eingetragen. Dabei mußte jede Temperaturerhöhung aufs peinlichste vermieden werden und wurde deshalb das Gemisch stets mit einem Thermometer gerührt, um die Temperatur genau kontrollieren zu können. Nachdem die obige Menge des Cyanides in die Säure eingetragen worden war, resultierte eine weiße, opalisierende, sirupartige Flüssigkeit. Erscheint dagegen die Flüssigkeit durchsichtig und dünnflüssig, dann ist das Produkt bereits depolymerisiert und ist keine Ausbeute an dem gesuchten Zwischenprodukte zu erwarten. Das Reaktionsgemisch wurde dann im festverschlossenen Kölbchen 20 Stunden hindurch in der Kältemischung stehen gelassen.

Zur Ausscheidung des Amids wurden 10 g Schnee in das Kölbchen gebracht und einige Minuten gut geschüttelt. Ähnlich wie bei der Darstellung des ersten Amides des dimolekularen Acetylcyanides entstand plötzlich ein Niederschlag, der sich an der Wand des Kolbens anlegte. Die verdünnte Schwefelsäure wurde sofort abgesaugt und aus ihr das unzeretzte Dicyanid mittels Äthers ausgeschüttelt und so zurückgewonnen. Der Rückstand wurde mit Äther völlig auf das Filter gebracht und möglichst trocken gesaugt. Diese Ausbeute an noch unge reinigtem Produkt betrug 50%. Der Körper ist in Äther unlöslich und schwer löslich in Alkohol und Wasser. Die Krystalle zeigen die Form von Tafeln mit fast quadratischer Basis und besitzen einen schwach bitteren Geschmack. Die Substanz schmilzt bei 168° (unkorr.). Die gefundenen Werte der Elementaranalyse sind folgende:

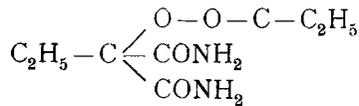
I. 0.2325 g Substanz gaben 0.4044 g CO_2 und 0.1405 g H_2O .

II. 0.2498 g Substanz gaben 32.2 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 15.3° und 713 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4N_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	47·47	47·55	—
H	6·93	6·71	—
N	13·86	—	14·01

Um die Formel



sicherzustellen, wurde durch die Verseifung des Körpers einerseits nachgewiesen, daß darin 1 Molekül Propionsäure, andererseits aber auch 2 Moleküle Ammoniak enthalten seien.

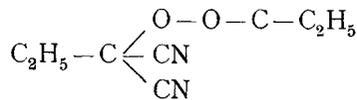
0·3521 g Substanz erfordern zum Neutralisieren der abgespaltenen Propionsäure $17·35 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10} \text{ KOH}$, die 0·1284 g Propionsäure entsprechen.

0·2534 g Substanz ergaben bei der Verseifung soviel Ammoniak, daß $24·8 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10}$ Schwefelsäure neutralisiert wurden.

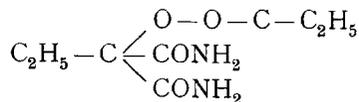
In 100 Teilen:

	Berechnet für $(C_4H_7O_2N)_2$	Gefunden	
$C_8H_6O_2$	36·36	36·46 (1 Molekül)	
NH_3	16·83	16·70 (2 Moleküle)	

Mit Zugrundelegung der Formel des dimolekularen Propionylcyanids



ergibt sich also für das Amid die Formel



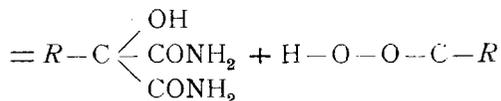
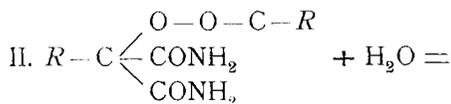
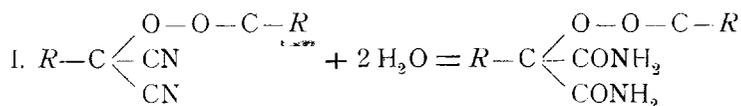
deren dimolekulare Zusammensetzung durch die Molekulargewichtsbestimmung festgestellt wurde.

- I. in 19·8202 g Wasser gelöst, bewirkten 0·3453 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·154°.
- II. in 16·2270 g Wasser gelöst, bewirkten 0·3540 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·207°.

	Berechnet für (C ₄ H ₇ O ₂ N) ₂	Gefunden	
		I.	II.
Molekulargewicht ...	202·7	196	207

Versuche, durch Verseifung die Abspaltung von Propionsäure herbeizuführen und dadurch zu einem homologen Körper zu gelangen, wie ihn das zweite Amid des dimolekularen Acetylcyanids darstellt, führten bis jetzt zu keinem positiven Resultate. Es entstanden bis jetzt nur Ammonsalze, die sich von 260° an zersetzen.

Durch diese Untersuchung ist als Zwischenprodukt zunächst ein dimolekulares Amid mit der gleichen Kohlenstoffatomzahl, wie sie das dimolekulare Cyanid aufweist, erhalten worden. Dieses gibt bei der Behandlung mit Laugen in der Kälte unter Abspaltung von 1 Molekül Fettsäure als nächstes Zwischenprodukt ein Amid einer Tartronsäure, das dann weiter beim Kochen mit Laugen 2 Moleküle Ammoniak abspaltet. In Formelgleichung läßt sich die Reaktionsfolge so darstellen:



wie allerdings nur für das Cyanid der Essigsäure festgestellt wurde.

Diese Abspaltung von 2 Molekülen Ammoniak beweist, daß im dimolekularen Cyanid wirklich zwei Cyangruppen im Molekül vorhanden sind, und steht im Widerspruche mit der Konstitutionsformel, die Diehls und Pillow für das Bisbenzoylcyanid aufgestellt haben. Dieser Widerspruch läßt sich vorläufig nur dadurch erklären, daß das aromatische Phenylradikal die Ursache der andersartigen Bindung ist.