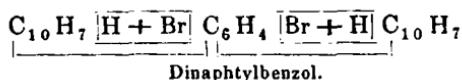


Ueberdies ist es auch möglich, dass durch Anwendung eines Gemisches von 1 Mol. Dibrombenzol und 2 Mol. Naphtalin, u. A. ein Dinaphylbenzol sich bilden kann —



Es ist ferner wohl möglich, dass dieser letzte Kohlenwasserstoff schon unter den höher siedenden Produkten vorhanden ist, die ich mit den Phenylnaphtyl und Dinaphyl beim Durchleiten von Naphtalin und Brombenzol durch das rothglühende Rohr erhielt.

Mit der Lösung dieser Aufgaben werde ich mich nun beschäftigen und hoffe bald über weitere Resultate berichten zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1879.

514. A. Pinner: Beiträge zur Kenntniss des Cyanallyls und seiner Verseifungsproducte.

(Eingegangen am 27. October.)

Vor längerer Zeit hat Hr. A. Rinne (diese Berichte VI, 389) die interessante Beobachtung gemacht, dass bei der Darstellung von Cyanallyl aus Jodallyl die Anwendung des Acethylalkohols als Verdünnungsmittel vermieden werden müsste, weil alsdann eine Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol $\text{C}_3\text{H}_5\cdot\text{CN} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ entstehe, welche bei $173 - 174^{\circ}$ siedet, aber bei der Verseifung mit Kalilauge die gewöhnliche feste Crotonsäure liefert. Ich habe ursprünglich zu anderen Zwecken vor einiger Zeit Cyanallyl aus Chlorallyl darzustellen versucht und unter Anderem auch das Chlorallyl mit Cyankalium bei Gegenwart von Weingeist zersetzt. Hierbei war ich erstaunt, kaum Spuren von Cyanallyl auftreten zu sehen, dagegen in reichlicher Menge die von Rinne beschriebene Verbindung. Jedoch ausser dieser Verbindung wurde in grosser Menge und in vollendeter Reinheit erhalten: Propylencyanid (bereits von Claus (Ann. Chem. Pharm. 191, 38) beobachtet, jedoch nicht in reinem Zustande dargestellt), ferner Brenzweinsäure in solcher Quantität, dass sie als das Hauptproduct der Reaction anzusehen ist, und endlich Triallylamin.

Die Isolirung dieser verschiedenen Verbindungen geschah in folgender Weise. Chlorallyl wurde mit 1 Vol. Weingeist und 1 Vol. Wasser und etwas mehr als der äquivalenten Menge gut gepulvertem Cyankalium in einer Stöpselflasche unter häufigem Schütteln 4 Wochen stehen gelassen, alsdann die von der Salzmasse abgegossene Flüssigkeit aus dem Wasserbade abdestillirt. Das Destillat, welches stark alkalisch reagierte, wurde mit Salzsäure neutralisiert, nochmals abdestillirt und das jetzt erhaltene Destillat, welches ausser dem Wein-

geist viel unzersetzes Chlorallyl enthielt, wieder mit Cyankalium in Berührung gebracht. Der von der ersten Destillation gebliebene Rückstand bildete zwei Schichten, von denen die obere abgehoben und fractionirt, die untere mit Salzsäure stark angesäuert und sehr häufig mit Aether ausgeschüttelt wurde. Die ätherischen Lösungen hinterliessen nach Verjagung des Aethers vollkommen farblose Krystalle von Brenzweinsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CH}_2 \cdot (\text{CO}_2\text{H})$. Die aufschwimmende ölige Schicht zeigte beim Fractioniren in kurzer Zeit zwei constante Siedepunkte, bei $176 - 178^\circ$ und bei $252 - 254^\circ$, dagegen gingen bei $112 - 120^\circ$ (der Siedetemperatur des Cyanallyls) nur wenige Tropfen über. Der bei $176 - 178^\circ$ siedende Anteil zeigte alle Eigenschaften der von Rinne beschriebenen Verbindung. Eine Analyse des Körpers selbst ist nicht ausgeführt worden, wohl aber die von verschiedenen Derivaten desselben.

Die bei $252 - 254^\circ$ siedende Fraction zeigte sich in der Analyse als Propylencyanid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$.

	Gefunden	Berechnet
C	63.52 pCt.	63.83 pCt.
H	7.24 -	6.38 -
N	29.31 -	29.78 - .

Das Propylencyanid ist eine farblose, allmälig schwach gelblich werdende Flüssigkeit, die in der Kälte zu prächtigen, durchsichtigen Prismen erstarrt und dann bei etwa 12° wieder schmilzt. Es lässt sich leicht verseifen und liefert dabei Brenzweinsäure.

Die oben erwähnten, mit Salzsäure neutralisirten und von Weingeist befreiten, basischen Verbindungen wurden zur Trockene verdampft, durch Ausziehen mit absolutem Weingeist der Salmiak entfernt und die weingeistige Lösung nach Verjagung des Weingeistes mit concentrirter Natronlauge versetzt. Es schied sich ein stark basisch und allylartig zugleich riechendes Oel ab, welches ganz constant von $150 - 151^\circ$ siedete und sich als Triallylamin, $(\text{C}_3\text{H}_5)_3\text{N}$, erwies. Das Chlorhydrat ist sehr leicht löslich, an der Luft zerflüsslich und gibt ein in grossen, gelben Prismen ausschiessendes, ziemlich lösliches Platinsalz, $2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.68 pCt.	28.82 pCt.
C	31.80 -	31.44 -
H	5.07 -	4.66 -
N	4.8 -	4.08 - .

Das Chlorhydrat des Triallylamins zeigt ein eigenthümliches Verhalten. Beim Eindampfen seiner Lösung im Wasserbad hinterbleibt es als grossstrahlig krystallinische Masse, lässt man aber seine Lösung über Schwefelsäure langsam verdunsten, so bleibt ein zäher vollkommen amorpfer, leicht löslicher Rückstand, der mit Platin-

chlorid ein fast vollkommen unlösliches und amorphes Platindoppel-salz liefert.

Das Entstehen dieser verschiedenen Verbindungen in derselben Reaction ist leicht verständlich. Schon Claus hat nachgewiesen, dass bei der Zersetzung der Halogenderivate der ungesättigten Verbindungen zugleich durch Addition von HCN die Dicyanide der entsprechenden gesättigten Verbindungen entstehen. In unserem Falle entsteht dem-nach neben Cyanallyl, $\text{CH}_2 \equiv \text{CH} - \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$, das β -Propylen-cyanid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Bei der leichten Verseifbarkeit des Propylencyanids wird ein grosser Theil desselben durch das ent-standene KHO in Brenzweinsäure umgesetzt. Andererseits wird das bei dieser letzteren Reaction auftretende Ammoniak mit dem über-schüssig vorhandenen Chlorallyl in Wechselwirkung treten und Tri-allylamin bilden. (Eine Tetraallylammoniumverbindung habe ich nicht zu isoliren vermocht. Ihre Entstehung ist auch bei der alkalischen Reaction der Reactionsmasse zweifelhaft.)

In ganz anderer Weise verläuft die Reaction bei der Einwirkung von Chlorallyl auf Cyankalium in wässriger Lösung bei Ausschluss von Alkohol. Lässt man die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehen, so erfolgt sie äusserst langsam und nur wie es scheint bis ein gewisser Procentsatz Chlorallyl sich umgesetzt hat. Denn wenn man Chlorallyl und Cyankalium in concentrirtester, wässriger Lösung unter häufigem Umschütteln etwa 8 Tage in Berührung lässt, das aufschwimmende Chlorallyl abhebt und fractionirt, so erhält man circa 10 pCt. über 100° siedende Anteile, die fast lediglich aus Cyanallyl bestehen, und wenn man andererseits Monate hindurch die Ein-wirkung statthaben lässt und die aufschwimmende Oelschicht in gleicher Weise behandelt, so findet man gleichfalls die weit überwiegende Menge Chlorallyls noch unzersetzt. Die gleiche Beobachtung erwähnt Claus in der oben citirten Abhandlung bei der Zersetzung des Jod-allyls durch Cyankalium. Ausser Cyanallyl entsteht bei der Umsetzung des Chlorallyls durch wässrige Cyankaliumlösung nur Brenzweinsäure in ganz geringer Menge, Propylencyanid konnte nicht aufgefunden werden.

In seiner klassischen Untersuchung über die Constitution der Allylverbindungen und über die Crotonsäure (Diese Berichte VI, 386) hat bekanntlich Kekulé festgestellt, dass die Allylverbindungen die Constitution $\text{CH}_2 \equiv \text{CH} - \text{CHR}$ besitzen, während die Crotonsäure $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{H}$ constituiert ist. Kekulé ist nun geneigt, eine Atomverschiebung beim Uebergang des Chlor- oder Jodallyls in Cyanallyl anzunehmen, weil letzteres bei der Oxydation nur Essigsäure liefert. Aber abgesehen davon, dass der Begriff Atomverschiebung nur die Umschreibung, nicht die Erklärung einer chemischen Reaction

ist, scheint es sehr unwahrscheinlich zu sein, dass eine ohne Temperaturerhöhung sich vollziehende, äusserst einfache Reaction mit einer Atomumlagerung verbunden sein sollte. Ich habe daher den Verseifungsprocess bei dem Cyanallyl und der Verbindung deselben mit Alkohol noch einmal studirt, und habe, so weit es möglich war, auch hier hohe Temperaturen vermieden. Die Verseifung wurde mit Salzsäure und mit weingeistiger Kalilauge ausgeführt.

Verseifung des Cyanallyls mit Salzsäure.

Das Cyanallyl löst sich leicht in stark rauchender Salzsäure. Lässt man die Lösung über Nacht stehen und neutralisiert alsdann die etwas verdünnte Flüssigkeit mit Natriumcarbonat, so scheidet sich in mehr oder minder grosser Menge ein schnell erstarrendes Oel ab. Es wurde, da die Verbindung in Wasser ziemlich löslich sich erwies, die Flüssigkeit mit Aether wiederholt ausgekocht und nach dem Verjagen des Aethers ein öldurchtränkter Rückstand erhalten, der aus Aether häufig umkristallisiert eine in seidenglänzenden Nadeln kry stallisirende Verbindung lieferte, deren Schmelzpunkt bei 159° lag. Seiner Zusammensetzung nach scheint dieser Körper ein Crotonamid zu sein $C_4H_5ONH_2$, wenn auch die Zahlen nicht ganz scharf stimmen. Allein ich habe auf seine Bildung weniger Werth gelegt, weil die gleichzeitig auftretende, flüssige Verbindung nicht rein dargestellt werden konnte und weil der bei 159° schmelzende Körper jedenfalls ein Product secundärer Zersetzung (durch das Natriumcarbonat) ist.

Wird dagegen Cyanallyl mit Salzsäure längere Zeit in Berührung gelassen, oder besser erwärmt man 1—2 Stunden lang die Flüssigkeit im Wasserbade auf $50 - 60^{\circ}$, so scheidet sich reichlich Salmiak aus und man kann nun durch Aether eine Säure extrahiren, die bei circa 200° unter reichlicher Salzsäureentwicklung siedet. Diese Säure ist

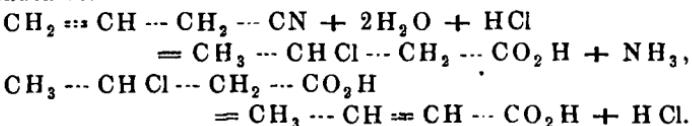


In reinem Zustande konnte ich die Säure selbst wegen ihrer leichten Zersetlichkeit nicht erhalten. In der destillirten Verbindung wurden

	Gefunden	Berechnet
C	42.4 pCt.	39.2 pCt.
H	6.9 -	5.7 -
Cl	22.0 -	29.0 - .

Ein Silbersalz aus der nicht destillirten Verbindung wurde in der Weise erhalten, dass zu mit etwas Salpetersäure angesäuertem Silbernitrat die Chlorbuttersäure gesetzt, vom gefällten Chlorsilber filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak vorsichtig neutralisiert wurde. Es entstand ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist und beim Erwärmen mit Wasser sich vollständig zu Chlorsilber zersetzt. (Auch beim Trocknen zersetzt sich das Salz etwas).

Eine Silberbestimmung ergab 48.5 pCt. statt 47.1 pCt. Silber. Der Uebergang des Cyanallyls in die entsprechende Säure durch Salzsäure findet demnach nur bei gleichzeitiger Addition von Salzsäure unter Bildung einer leicht zersetzbaren Chlorbuttersäure statt, und es ist deshalb die Entstehung der Crotonsäure leicht verständlich selbst wenn das Cyanallyl als $\text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{CN}$ constituiert betrachtet wird. Die Crotonsäure würde nämlich alsdann in zwei auf einander folgenden Reactionen entstehen:



In ganz analoger Weise sollte nach meiner Meinung die Verseifung des Cyanallyls durch Kalilauge erfolgen; zunächst sollte sich durch gleichzeitige Addition von Wasser die β -Oxybuttersäure bilden und diese dann bei der Destillation in Crotonsäure und Wasser zerfallen. Ich habe daher Cyanallyl durch Kalilauge zu verseifen gesucht. Allein wässrige Lauge übt bei gewöhnlicher Temperatur kaum ein und selbst bei Anwendung weingeistiger Kalilauge musste ich mehrere Tage auf 50—60° erwärmen, um die Verseifung zu bewirken. Dass bei dieser lang dauernden Wirkung der überschüssigen Kalilauge auf die etwa entstandene Oxybuttersäure diese letztere zersetzt werden musste, war vorauszusehen, ich habe aber gleichwohl, wenn auch ohne Erfolg, die Oxybuttersäure zu isoliren gesucht. Es wurde deshalb nach beendeter Verseifung die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt und der aus der ätherischen Lösung gewonnene Rückstand längere Zeit über Schwefelsäure stehen gelassen. Eine Verbrennung dieser unreinen sirupartigen Substanz lieferte nahezu die für Crotonsäure erforderlichen Zahlen.

In gleicher Weise wie das Cyanallyl wurde die bei 176—178° siedende Verbindung desselben mit Alkohol, die, wie aus dem Folgenden sichtbar ist, nichts anderes ist als Aethoxybutyronitril $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} = \text{CH}_2 \cdots \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sowohl mit Salzsäure wie mit weingeistiger Kalilauge verseift.

Lässt man dieses Nitrit mit stark rauchender Salzsäure über Nacht stehen und zieht die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterbleibt nach dem Verdampfen der ätherischen Lösung eine bei 71° schmelzende Krystallmasse, welche sich als das Amid der Aethoxybuttersäure erwies.

	Gefunden	Berechnet für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CONH}_2 = \text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$
C	54.59 54.23 pCt.	54.96 pCt.
H	10.23 10.25 -	9.92 -
N	11.12 —	10.69 -

Erwärmte man aber das Nitrit 1—2 Stunden mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich reichlich Salmiak aus, und Aether entzieht der Masse eine flüssige Säure, die bei ca. 213—220° siedet und die die Aethoxybuttersäure sein musste. Durch die Verbrennung allein konnte freilich keine Entscheidung herbeigeführt werden, denn die Zusammensetzung der Aethoxybuttersäure $C_6H_{12}O_3$ ist nahezu dieselbe wie die der durch Abspaltung von Alkohol aus ihr entstehenden Crotonsäure $C_4H_6O_2$. Es musste daher die Molekulargrösse festgestellt werden, und dies geschah, da die Säure farblos und leicht in Wasser löslich ist, durch Titriren mit Natronlauge. Hierbei wurde gefunden, dass 1 Molekül Natronlauge genau 132 Gewichtstheile der Säure neutralisire, und in der That hat die Säure $C_6H_{12}O_3$ das Molekulargewicht 132. So können demnach aus der Verbindung von Cyanallyl mit Alkohol das Amid und die freie Säure der Aethoxybuttersäure gewonnen werden.

Endlich wurde die somit als Nitrit der Aethoxybuttersäure constatirte ursprüngliche Verbindung mit absolut weingeistiger Kalilauge verseift, was wiederum mehrere Tage in Anspruch nahm. Das überschüssige Kaliumhydrat wurde darauf mit Kohlensäure entfernt und die Lösung verdunstet. Da das Kaliumsalz nicht zum Krystallisiren zu bringen war und ein anderes, schwer lösliches Salz als Niederschlag nicht erhalten werden konnte, wurde das Kaliumsalz zum Theil durch Schwefelsäure zersetzt und die organische Säure mit Aether extrahirt. Allein auch diese Methode, die Säure zu fassen, führte nicht zum Ziel, die freie Säure zersetzte sich bei der Destillation zum grossen Theil. Dabey wurde schliesslich aus dem Kaliumsalz mittelst Jodäthyl der Aethyläther dargestellt und eine bei 172—174° siedende Flüssigkeit gewonnen, welche der Analyse nach ein Gemenge von Aethoxybuttersäureäther und Oxybuttersäureäther zu sein scheint. Es wurden nämlich gefunden: C = 57.4, 57.85 und 57.84 pCt., H = 10.2, 9.2 und 9.9 pCt., während der Aether der Aethoxybuttersäure $C_8H_{16}O_3$ verlangt: C = 60, H = 10 pCt. und der Aether der Oxybuttersäure $C_6H_{12}O_3$: C = 54.5, H = 9.1 pCt. Es müsste daher durch die andauernde Einwirkung der Kalilauge auf die Aethoxybuttersäure zum Theil die Aethylgruppe eliminiert worden sein. Ich kann jedoch diesem Versuche keine entscheidende Bedeutung beimessen.

So glaube ich denn die Behauptung aussprechen zu dürfen, dass bei der Darstellung des Cyanallyls keinerlei Umsetzung des Allylradicals eintritt, dass jedoch bei der Verseifung des Cyanallyls durch Salzsäure β -Chlorbuttersäure, durch Kalilauge β -Oxybuttersäure zunächst gebildet, und dass diese beiden durch Kalilauge zu der gewöhnlichen Crotonsäure umgesetzt werden.