

Verbesserung durch längere H₂-Vorbeladung, wenn vorher der Kontakt noch anodisch polarisiert und damit aufgelockert worden ist, siehe 30.

Am einfachsten läßt sich dieses Verhalten durch die Annahme erklären, daß in Gegenwart von Alkalilauge das Iridium durch Sauerstoff mit einem hinsichtlich der Knallgas-Katalyse trügen Oxyd bedeckt wird, das erst bei längerer Wasserstoff-Beladung verschwindet.

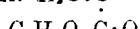
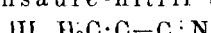
Demgemäß beschleunigt nach Sauerstoff-Beladung eine Überlagerung des Kontaktes mit dem Wechselstrom eines Pendelumformers die Knallgas-Katalyse merklich, weil die kathodische Phase dieses Wechselstromes das störende Oxyd teilweise beseitigt (siehe G. Grube, Z. El. Ch. 24, 237). Besonders wichtig ist die deutliche Übereinstimmung von Linie 30 aus Zeichnung V mit der Linie 22 aus Zeichnung IV; denn sie zeigt, daß ein durch Wasserstoff beladener und hierdurch vollkommen von trügem Oxyd befreiter Iridium-Kontakt bei saurer Benetzung ebenso schnell das Knallgas katalysiert als bei alkalischer.

Die alkalische oder saure Reaktion der am reduzierten, mit Wasserstoff gesättigten Iridium haftenden Flüssigkeit hat mithin keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit, mit der die Wasserbildung aus den Gasen erfolgt, wie sie bekanntlich auch gleichgültig ist für das bei reinem Sauerstoff und reinem Wasserstoff sich schließlich einstellende Potential der Knallgaskette. Wohl aber wirkt die alkalische Reaktion der Flüssigkeit dadurch störend, daß sie zur Bildung eines oxydischen, reaktionstrügen Niederschlages beiträgt, der das Endpotential weniger beeinflußt als die Geschwindigkeit der Katalyse.

**170. K. v. Auwers: Über Nitrile von Olefin-monocarbonsäuren.
(Nach Versuchen von O. Jordan, Th. Meißner und O. Seydel.)**

(Eingegangen am 22. März 1923.)

Die Ansichten der Chemiker über die Struktur des Körpers, der aus Allyl-bromid oder Jodid und Cyankalium entsteht, haben lange Zeit geschwankt, da er seiner Entstehung nach Allyleyanid (I) sein sollte, sich aber bei seinen Umsetzungen wie Crotonsäure-nitril (II)



verhält. Erst Lespieau¹⁾ hat mit Sicherheit bewiesen, daß der Verbindung die erste dieser beiden Formeln zukommt, ihre abnormen Reaktionen also auf einer Verschiebung der Doppelbindung beruhen. Als das isomere Crotonsäure-nitril ist dagegen die Substanz aufzufassen, die von Henry²⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf α- oder β-Oxy-buttersäurenitril, sowie von Schindler³⁾ aus dem Oxim des Crotonaldehyds erhalten wurde, doch bezeichnet P. Jacobson in seinem Lehrbuch⁴⁾ diese Ansicht nur als wahrscheinlich.

Um einen weiteren Beweis für die Natur der beiden Körper zu erbringen, schien es zweckmäßig, sie spektrochemisch zu untersuchen; denn es war zu erwarten, daß das Crotonsäure-nitril optische Exalta-

¹⁾ Bl. [3] 33, 55 [1905].

²⁾ C. 1898, II 662.

³⁾ M. 12, 410 [1891].

⁴⁾ 2. Aufl. I, 1, 955.

tionen aufweisen werde, da in seinem Molekül eine Konjugation zwischen der doppelten und der dreifachen Bindung vorhanden ist, während das Allylcyanid optisch normal sein mußte. Schon Lippmann⁵⁾, der Allylcyanid und Crotonsäure-nitril für identisch ansah, hat auf diese Prüfungs-methode hingewiesen, sie aber nicht selber angewandt.

Daß das Allylcyanid eine optisch normale Substanz ist, hat bereits Eykman⁶⁾ festgestellt und Bruylants⁷⁾ neuerdings bestätigt. Da aber die Angaben beider Forscher über die physikalischen Konstanten der Verbindung z. T. voneinander abweichen, und sich aus ihren Beobachtungen Depressionen für die molekulare Refraktion und Dispersion berechnen, war eine weitere Prüfung wünschenswert. Hierbei ergab sich, daß die Darstellung reiner Präparate von Allylcyanid nur bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln gelingt. Besonders störend ist die große Empfindlichkeit des Körpers gegen Alkali, durch das es schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Crotonsäure-nitril umgewandelt wird. Man wendet daher statt des früher meist benutzten Cyankaliums besser Kupfercyanür an, das sich nach den Erfahrungen von Henry und Bruylants glatt mit Allyl-jodid und -bromid umsetzt. Ferner ist auf Reinheit des Halogenallyls zu achten; denn wenn man beispielsweise ein Allylbromid benutzt, das 1- oder 2-Brom-propylen enthält, so ist es schwer, das Reaktionsprodukt völlig halogenfrei zu bekommen, da das am doppelt gebundenen C-Atom haftende Brom mit dem Kupfercyanür unter den Versuchsbedingungen nicht reagiert, und das unangegriffen gebliebene Brompropylen beim Arbeiten in kleinem Maßstab durch fraktionierte Destillation nicht vollständig aus dem Reaktionsprodukt entfernt werden kann. Versuche, reines Allylcyanid durch Erhitzen eines Gemisches von Bleicyanid, Allylbromid und Benzol im Rohr auf 100° darzustellen, hatten keinen Erfolg.

Von den zahlreichen Beobachtungen, die an verschiedenen Präparaten im hiesigen Institut ausgeführt wurden, sei hier nur eine Reihe vollständig wiedergegeben, die zu einer Probe gehört, die völlig halogenfrei war und auch sonst als rein angesehen werden durfte.

$$d_4^{14.8} = 0.8407; n_\alpha = 1.40626, n_D = 1.40868, n_\beta = 1.41511, n_\gamma = 1.41996 \text{ bei } 14.8^\circ.$$

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_4H_5N^{+}C\equiv N^-$ (67.05) . . .	19.85	19.97	0.41	0.64
Gef.	19.60	19.70	0.38	0.58
E M	- 0.25	- 0.27	- 0.03	- 0.06

Von einigen anderen Beobachtungsreihen genügt es, die spezif. Exal-tationen und die auf 20° umgerechneten Werte für d und n_D anzuführen; unter III sind die betreffenden Konstanten des eben beschriebenen Präparates verzeichnet.

Die beiden ersten Präparate wurden durch 8-tägiges Schütteln einer Mischung von Allylbromid und wäßriger Cyankaliumlösung gewonnen; das dritte und vierte durch Erwärmen von Kupfercyanür mit Allylbromid auf dem Wasserbad; das letzte aus Cyankalium und Allylbromid bei gewöhnlicher Temperatur, ohne Angabe der sonstigen Versuchsbedingungen.

Die ersten beiden Präparate enthielten eine Spur Halogen; das Eykmansche war vermutlich, nach dem höheren Brechungsindex zu urteilen,

⁵⁾ M. 12, 406 [1891].

⁶⁾ Weekbl. 3, 711 [1906].

⁷⁾ C. 1921, II 30.

zum geringen Teil bereits in Crotonsäure-nitril umgelagert. Die Mittelwerte von III und V dürften der Wahrheit am nächsten kommen. An der Tatsache, daß das reine Allylcyanid gegenüber den mit den gebräuchlichen Atomrefraktionen und -dispersionen berechneten Werten nicht unbeträchtliche Depressionen aufweist, ist demnach nicht zu zweifeln. Ein Grund hierfür läßt sich nicht angeben, wenn man nicht beginnende Polymerisation annehmen will, wozu jedoch kein Anlaß vorliegt. Bei den höheren Homologen des Allylcyanids tritt nach den bisherigen Beobachtungen die Erscheinung nicht auf.

Allylcyanid oder Vinyl-essigsäure-nitril.

Nr.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	Beobachter
I	0.839	1.408	-0.36	-0.42	- 7 %	-5 %	Meißner
II	0.839	1.408	-0.33	-0.39	- 7 %	-5 %	"
III	0.837	1.406	-0.37	-0.39	- 7 %	-9 %	Jordan
IV	0.834	1.410 ⁸⁾	-0.13	-0.16 ⁸⁾	- 5 %	-2 %	Eykman
V	0.834	1.406	-0.34	-0.34	-10 %	-	Bruylants

Die spektrochemischen Konstanten des Crotonsäure-nitrils wurden im hiesigen Institut zuerst von Hrn. Th. Meißner⁹⁾ bestimmt, und zwar an Präparaten (I und II), die aus reinem Croton-aldoxim und Essigsäure-anhydrid nach der Vorschrift von Dolfus¹⁰⁾ gewonnen worden waren. Da die erhaltenen Werte nicht ganz übereinstimmten, hat Hr. Dr. O. Jordan später den Körper nochmals untersucht; das betreffende Präparat (III) war aus Crotonsäure-amid und Phosphorpentoxid dargestellt worden. Die von ihm gefundenen Werte liegen für die meisten Konstanten zwischen den Zahlen der Meißnerschen Beobachtungen. Das Schwanken der Werte beruht möglicherweise darauf, daß die einzelnen Proben wechselnde Mengen des Nitrils der Isocrotonsäure beigemengt enthielten, denn Bruylants ist es gelungen, Produkte, die er aus β -Brom- und β -Chlor-buttersäure-nitril und Ätzkali oder Pyridin erhielt, durch häufig wiederholte Fraktionierung in 2 Isomere zu zerlegen, die er als die beiden stereoisomeren Crotonsäure-nitrile auffaßt.

Da von den im hiesigen Institut dargestellten Präparaten keines den Vorzug vor den anderen verdient, geben wir im Folgenden die Daten von allen diesen wieder. In der anschließenden Zusammenstellung der spezif. Exaltationen sind unter IV die Werte verzeichnet, die sich aus den Beobachtungen Bruylants an dessen höher siedendem Isomeren berechnen; denn da in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei anderen Stereoisomeren die stabile Crotonsäure und ihre Ester höher sieden als die labilen Isomeren, wird dies auch für die Nitrile zutreffen.

I. $d_4^{11.5} = 0.8378$; $d_4^{20} = 0.829$; Schindler (a. a. O.): 0.829, berechnet aus $d_4^{23} = 0.8259$; $n_\alpha = 1.42859$, $n_D = 1.43198$, $n_\beta = 1.44097$, $n_\gamma = 1.44879$ bei 11.5°.

II. $d_4^{19.1} = 0.8226$; $n_\alpha = 1.41566$, $n_D = 1.41966$, $n_\beta = 1.42795$, $n_\gamma = 1.43518$ bei 19.1°.

III. $d_4^{14.1} = 0.8304$; $n_\alpha = 1.42164$, $n_D = 1.42488$, $n_\beta = 1.43361$, $n_\gamma = 1.44103$ bei 14.1°¹¹⁾.

⁸⁾ Interpoliert. ⁹⁾ Inaug.-Dissertat., Marburg 1921. ¹⁰⁾ B. 25, 1920 [1892].

¹¹⁾ Eine Kontrollbestimmung, vor der das Präparat nochmals — unter mäßig verminderter Druck — überdestilliert worden war, ergab identische Werte.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_4H_5N : C = (67.05)$	19.85	19.98	0.41	0.64
I	20.61	20.76	0.52	0.85
Gef. { II	20.44	20.61	0.53	0.84
III	20.50	20.64	0.51	0.82
EM (Mittel)	+ 0.67	+ 0.69	+ 0.11	+ 0.20

Crotonsäure-nitril.

Nr.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	Beobachter
I	0.829	1.428	+ 1.13	+ 1.16	+ 27 %	+ 33 %	Meißner
II	0.822	1.419	+ 0.88	+ 0.94	+ 29 %	+ 31 %	*
III	0.825	1.422	+ 0.97	+ 0.98	+ 24 %	+ 28 %	Jordan
IV	0.824	1.430	+ 1.00	+ 1.01	+ 22 %	—	Bruylants

Schließlich seien noch die wahrscheinlichsten Werte für das Vinyl-essigsäure-nitril und Crotonsäure-nitril mit den Konstanten des Isocrotonsäure-nitrils — diese nach Bruylants Beobachtungen — zusammengestellt.

Nitril der	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Vinyl-essigsäure	118.5°	0.836	1.406	— 0.36	— 0.87	— 8 %	— 9 %
Crotonsäure . .	120.5°	0.824	1.425	+ 1.00	+ 1.02	+ 25 %	+ 30 %
Isocrotonsäure .	107.5°	0.824	1.418	+ 0.78	+ 0.79	+ 20 %	—

Bemerkenswert ist, daß darnach die Raumisomerie der beiden Crotonsäure-nitrile einen größeren Unterschied in den Siedepunkten bedingt, als die Strukturisomerie zwischen Allylcyanid und Crotonsäure-nitril. Im übrigen sieht man, daß Dichte und mehr noch optische Konstanten eine scharfe Unterscheidung zwischen den beiden Nitrilen gestatten.

Mit Hilfe dieser Daten kann man bequem die allmähliche Umlagerung des Allylcyanids in Crotonsäure-nitril verfolgen, die unter dem Einfluß von Alkali stattfindet. Als man eine ätherische Lösung der Allylverbindung bei Zimmertemperatur mit etwas Natronlauge schüttelte, war bereits nach 1 Stde. ungefähr die Hälfte der Substanz in Crotonsäure-nitril verwandelt; mit dem Verschwinden des Allylcyanids verlangsamte sich die Reaktion in bekannter Weise, und nach etwa 24 Stdn. war ein Endzustand erreicht, der sich bei weiterer Einwirkung des Alkalis nicht mehr änderte. Unter der Annahme, daß die Reaktion nur in einer Umlagerung des Allylcyanids in Crotonsäure-nitril besteht, berechnet sich aus Dichte und Brechungsindizes des Endproduktes, daß ein Gemisch von ungefähr 90 % Δ^1 - und 10 % Δ^2 -Derivat entstanden war. Wollte man dies als ein Gleichgewicht der beiden Isomeren unter den gegebenen Bedingungen ansehen, so wäre zu erwarten, daß umgekehrt das Crotonsäure-nitril durch Alkali z. T. in Allylcyanid verwandelt werden könne. Dies scheint aber nicht der Fall zu sein; wenigstens erwies sich eine Probe des Nitrils, die in ätherischer Lösung 5 Stdn. in gleicher Weise mit Natronlauge behandelt worden war, als unverändert.

Die Empfindlichkeit des Allylcyanids gegen Alkali vermag manche Widersprüche in den Angaben der Forscher, die sich mit dieser Substanz beschäftigt haben, zu erklären. Produkte, die nach den Vorschriften von

Rinne und Tollens¹²⁾ oder von Pomeranz¹³⁾ durch Erhitzen von Cyankalium und Halogenallyl in Gegenwart von Wasser auf 110° entstehen, sind, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, größtenteils Crotonsäure-nitril. Lippmann, der mit einem derartigen Präparat arbeitete, erhielt demgemäß bei seinen Versuchen α,β-Dibrom-buttersäure und deren Derivate, während Lespieau, der ein in der Kälte hergestelltes Präparat von Allylcyanid benutzte, die dieser Verbindung entsprechenden β,γ-Derivate gewann. Daß Palmer¹⁴⁾, der sein Cyanid auf gleiche Weise, d.h. durch 4-wöchige Einwirkung von wäßrigem Cyankalium auf Allylbromid bei Zimmertemperatur bereitete, im Gegensatz zu Lespieau zu den gleichen Ergebnissen und Schlüssen wie Lippmann gelangte, mag vielleicht auf eine verschiedene Beschaffenheit des von beiden Forschern verwendeten Cyankaliums zurückzuführen sein. Lespieau hat nur Präparate benutzt, die mindestens 98-prozentig waren; ist das von Palmer verwendete Cyankalium weniger rein gewesen, so kann es bei der langen Dauer des Versuchs eine weitgehende Umlagerung bewirkt haben.

Als z. B. gelegentlich ein von Hrn. Meißner dargestelltes Präparat von Allylcyanid, das noch schwach halogenhaltig war, zur Reinigung in Äther mit wäßriger Cyankalium-Lösung geschüttelt wurde, lagerte es sich zum größten Teil in Crotonsäure-nitril um. Dagegen war ein anderer Präparat, das Hr. Dr. Jordan 5 Std. in gleicher Weise mit einer Lösung von reinstem Cyankalium behandelt hatte, nur wenig verändert.

Um zu prüfen, ob allgemein Nitrile von Δ^1 - und Δ^2 -Olefin-mono-carbonsäuren an ihrem spektrochemischen Verhalten erkannt und unterschieden werden können, wurden von Hrn. Seydel einige Homologe aus beiden Reihen dargestellt und miteinander verglichen, wobei leider wegen der hohen Kosten manche Lücken gelassen werden mußten.

Die folgende Tabelle bringt eine Übersicht über die $E\Sigma$ -Werte dieser Verbindungen. Ob die untersuchten Präparate einheitlich waren oder etwa Gemische von Stereoisomeren darstellten, konnte nicht geprüft werden. Die Frage ist auch ohne sonderliche Bedeutung für den Zweck der Arbeit, da sich die Mol-Refraktionen und -Dispersionen solcher Isomerer nur wenig voneinander unterscheiden werden.

Nitrile von Δ^1 - und Δ^2 -Säuren.

Formel	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
1a. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$	+ 1.00	+ 1.02	+ 25 %	+ 30 %
1b. $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	- 0.36	- 0.37	- 8 %	- 9 %
2a. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$	+ 1.01	+ 1.02	+ 23 %	+ 25 %
2b. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	+ 0.11	+ 0.10	+ 2 %	+ 5 %
3. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	+ 0.13	+ 0.13	+ 4 %	+ 6 %
4a. $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$	+ 0.90	+ 0.90	+ 24 %	+ 26 %
4b. $(\text{CH}_3)_2 \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	- 0.03	- 0.04	+ 5 %	+ 7 %
5a. $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$	+ 0.98	+ 1.00	+ 23 %	+ 23 %
5b. $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	+ 0.30	+ 0.30	+ 5 %	+ 5 %
6. $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CN}$	+ 0.54	+ 0.55	+ 15 %	+ 15 %

¹²⁾ A. 159, 105 [1871].

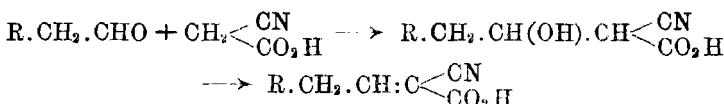
¹³⁾ A. 351, 357 [1907].

¹⁴⁾ Am. 11, 89 [1889].

Man sieht, daß die Unterschiede im spektrochemischen Verhalten der strukturisomeren Nitrile scharf ausgeprägt sind und ohne Bedenken zur Strukturbestimmung verwendet werden können. Die leichte Erhöhung des Brechungsvermögens vom Nitril der β, γ -Isoheptensäure (5b) ist vermutlich auf eine geringe Beimengung des Nitrils der Δ^1 -Säure zurückzuführen. Eine Erklärung für das Zurückbleiben der Exaltationen des Nonensäure-nitrils (6) hinter den Durchschnittswerten läßt sich vorläufig nicht geben. Die gleiche Erscheinung tritt auch bei der freien Säure und sonstigen Derivaten von ihr auf, wie in anderem Zusammenhang dargelegt werden soll.

Es ist eine bekannte Erscheinung, daß im allgemeinen ein Streben nach Bildung konjugierter Systeme von mehrfachen Bindungen besteht, so daß diese bevorzugten Gebilde entweder direkt entstehen oder aus zunächst gebildeten Substanzen ohne Konjugation durch Wanderung von Doppelbindungen hervorgehen. Ein Beispiel für den ersten Fall bietet die Kondensation von Aldehyden mit Malonsäure, bei der die primär gebildeten α -Oxy-säuren unter passenden Versuchsbedingungen durch Abspaltung von Wasser ganz überwiegend in Δ^1 -Säuren übergehen, ein Beispiel für den zweiten die Tatsache, daß das Gleichgewicht, das sich zwischen α , β - und β, γ -Olefin-monocarbonsäuren unter dem Einfluß kochenden Alkalis einstellt, normalerweise stark zugunsten der Δ^1 -Isomeren verschoben ist.

Man sollte daher erwarten, daß auch die Umsetzung von Aldehyden mit Cyan-essigsäure nach dem Schema:



verläuft, und weiter aus den ursprünglichen Nitrilsäuren durch Abspaltung von Kohlendioxyd Δ^1 -Nitrile der Form $\text{R.CH}_2.\text{CH:CH CN}$ entstehen.

In der Tat erhielt Fiquet¹⁵⁾ aus Acetaldehyd und Cyan-essigsäure eine Nitrilsäure, die beim Erhitzen mit Kalilauge neben anderen Produkten Malonsäure lieferte, also vermutlich die Formel $\text{CH}_3.\text{CH:C(CN).CO}_2\text{H}$ entsprach. Auch betrachtete er das aus dieser Säure durch Kohlendioxyd-Abspaltung hervorgehende Nitril als Crotonsäure-nitril, da es bei der Verseifung mit alkohol. Kalilauge in Crotonsäure überging, jedoch ist dies ersichtlich kein Beweis für die Natur der Substanz.

In einem gewissen Gegensatz hierzu stehen Beobachtungen, die Braun¹⁶⁾ und Straßmann¹⁷⁾ im Liebenischen Laboratorium bei der Kondensation von höheren Fettaldehyden mit Cyan-essigsäure gemacht haben. Braun erhielt nämlich aus Isobutyraldehyd und Cyan-essigsäure eine ungesättigte Nitrilsäure, deren Struktur er unentschieden ließ, und aus ihr ein Nitril, das bei alkalischer und saurer Verseifung die Δ^2 -Isohexensäure, $(\text{CH}_3)_2\text{C:CH.CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$, beziehungsweise deren Umlagerungsprodukt, das Isocaprolacton, lieferte. Zu ganz entsprechenden Ergebnissen gelangte Straßmann bei Verwendung von Isovaleraldehyd: wieder entstanden eine Nitrilsäure von nicht aufgeklärter Konstitution und ein Δ^2 -Nitril; denn dieses Nitril ging bei der Verseifung mit Kalilauge in β, γ -Isoheptensäure über. Ob das bei der Konden-

¹⁵⁾ Bl. [3] 7, 767 [1892].

¹⁶⁾ M. 17, 218 [1896].

¹⁷⁾ M. 18, 722 [1897].

sation von Propionaldehyd mit Cyan-essigsäure aus der ursprünglichen Nitrilsäure entstandene Pentensäure-nitril ein α , β - oder β , γ -Derivat war, konnte Straßmann wegen Mangels an Material nicht entscheiden.

Die Entstehung von Δ^2 -Nitrilen bei jener Reaktion und ihr Verhalten bei der alkalischen Verseifung erschien im Hinblick auf die oben erwähnten Gesetzmäßigkeiten und die Unbeständigkeit des Vinyl-essigsäure-nitrils gegen Alkali so auffällig, daß eine Nachprüfung geboten war. Die hierzu erforderlichen Versuche wurden von Hrn. Seydel ausgeführt. Wir haben uns hierbei wieder der spektrochemischen Methode bedient, indem die Struktur der Nitril-säuren oder der aus ihnen gewonnenen Ester und ebenso die der Nitrile aus ihren physikalischen Konstanten erschlossen wurde.

In der folgenden Tabelle sind die $E\Sigma$ -Werte der einzelnen Verbindungen zusammengestellt. Für die Substanzen sind die Formeln eingesetzt, die sich aus den optischen Untersuchungen ergeben haben.

Nitrilsäure-ester und Nitrile.

Angew. Aldehyd	Formel	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
Acet- aldehyd	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CN}$	+ 0.83 + 0.72	+ 0.85 + 0.72	+ 30 % + 17 %	+ 29 % + 22 %
Propion- aldehyd	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	+ 0.80 + 0.11	+ 0.82 + 0.11	+ 30 % + 2 %	+ 31 % + 5 %
Isobutyrr- aldehyd	$(\text{CH}_2)_2 \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ $(\text{CH}_2)_2 \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	— — 0.03	— — 0.04	— + 5 %	— ¹⁸⁾ + 7 %
Isovaler- aldehyd	$(\text{CH}_2)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \text{H}$ $(\text{CH}_2)_2 \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ $(\text{CH}_2)_2 \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	+ 1.35 + 0.81 + 0.30	+ 1.39 + 0.83 + 0.29	+ 41 % + 29 % + 5 %	+ 46 % + 30 % + 5 %

Unsere Versuche haben eine unzweideutige Bestätigung der Ansichten erbracht, die einerseits Fiquet, andererseits Braun und Straßmann über die Natur der von ihnen erhaltenen Nitrile geäußert haben, und überdies die Konstitution der Nitrile aufgeklärt.

Was zunächst den zweiten Punkt betrifft, so zeigen die kräftigen spez. Exaltationen im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen der Nitrilsäure-ester, daß in ihren Molekülen die Doppelbindung der Cyan- und Carboxäthyl-Gruppe benachbart ist, denn α -Cyanäure-ester ohne ein solches konjugiertes System, wie z. B. der Cyanessigsäure-äthylester¹⁹⁾, sind optisch normal^{19a)}. Die numerischen Werte der Exaltationen stimmen bei den drei untersuchten Verbindungen vorzüglich überein. Ebenso stehen sie im Einklang mit den Werten für einfache Δ^1 -Nitrile (vergl. oben); denn in der Atomgruppierung III (s. S. 1172) liegt ein gekreuztes System von mehr-

¹⁸⁾ Konnte wegen zu geringer Menge nicht untersucht werden.

¹⁹⁾ vergl. Brühl, Ph. Ch. 16, 221 [1895].

^{19a)} Anmerkung bei der Korrektur: Aus dem soeben erschienenen Heft 16 des »Zentralblattes« (S. 1169) ersehe ich, daß Lapworth und Mac Rae (Soc. 121, 1699 [1923]) auf anderem Wege zu der gleichen Auffassung von der Natur dieser Nitrilsäuren gelangt sind. Die Originalarbeit dieser Forscher ist mir noch nicht zugänglich gewesen.

fachen Bindungen vor, und derartige Systeme stimmen in ihrer optischen Wirkung häufig mit ähnlichen einfachen Konjugationen ungefähr überein, wie es auch hier der Fall ist. Daß die Exaltationen der freien α -Cyan- Δ^1 -isohaptensäure noch etwas höher sind, entspricht der Regel, daß ganz allgemein freie Säuren stärker exaltiert sind als ihre Ester. Übrigens ist an den Refraktionsüberschüssen der Säure eine Temperaturkorrektur von etwa -0.3 anzubringen, da die Substanz wegen ihres hohen Schmelzpunktes bei 100° untersucht werden mußte; bei vergleichbaren Temperaturen sind demnach die Unterschiede zwischen Säure und Ester entsprechend geringer.

Ebenso klar ist das Ergebnis bei den Nitrilen. Nur aus dem Kondensationsprodukt von Cyan-essigsäure und Acetaldehyd entsteht ein Δ^1 -Nitril, aber auch in diesem Fall nicht ausschließlich, denn die Exaltationen des Spaltungsproduktes aus der Nitrilsäure bleiben hinter denen des reinen Crotonsäure-nitrils (s. oben) nicht unerheblich zurück; der Substanz war daher vermutlich eine gewisse Menge von Vinyl-essigsäure-nitril beigemengt. Bei den Versuchen mit den homologen Aldehyden wurden dagegen im wesentlichen Δ^2 -Nitrile gewonnen; nur im Falle des Isovaleraldehyds war anscheinend daneben eine kleine Menge des Δ^1 -Isomeren entstanden.

Um die Konstitution der Nitrilsäuren und Nitrile nicht nur aus den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen abzuleiten, haben wir die durch Kondensation von Isovaleraldehyd und Cyan-essigsäure entstehende Säure und das daraus erhältliche Nitril mit Ozon oxydiert. Im ersten Fall erhielten wir überwiegend Isovaleraldehyd, im anderen fast ausschließlich Isobutyraldehyd, die beide in Gestalt ihrer *p*-Nitrophenyl-hydrazone nachgewiesen wurden. Die Entstehung dieser Aldehyde beweist, daß die Säure eine Δ^1 -Verbindung, das Nitril aber ein Δ^2 -Derivat ist:



Es ist nicht zu bezweifeln, daß sowohl die Malonsäure wie die Cyan-essigsäure mit den Aldehyden zunächst zu α -Oxysäuren zusammentreten. Auch die zweite Stufe der Umsetzung ist noch in beiden Fällen insofern gleich, als bei der Abspaltung von Wasser aus den Oxy-säuren sich der Hauptsache nach Δ^1 -Verbindungen bilden; ob und wieviel von den Δ^2 -Isomeren daneben entsteht, hängt im wesentlichen von den äußeren Bedingungen ab. Eine Verschiedenheit liegt darin, daß die zu erwartenden Alkylden-malonsäuren sofort 1 Mol. Kohlendioxyd abspalten, während dies bei den Alkylden-derivaten der Cyan-essigsäure zunächst unterbleibt. Der Hauptunterschied ist aber der, daß mit der Abspaltung von Kohlendioxyd aus den Cyan-säuren in der Regel eine Verschiebung der Doppelbindung stattfindet, wodurch ein konjugiertes System in ein nicht-konjugiertes übergeht, während dies bei rein aliphatischen Alkylden-malonsäuren nach den bisherigen Beobachtungen nur in untergeordnetem Maße geschieht.

Da die Nitrile durch Zersetzung der Nitrilsäuren bei höherer Temperatur gewonnen worden waren, lag die Möglichkeit vor, daß primär entstandene Δ^1 -Nitrile erst nachträglich durch Erhitzen in die Δ^2 -Isomeren verwandelt worden seien. Fertig gebildete Δ^1 -Nitrile sind jedoch bei höherer Temperatur ebenso beständig, wie ihre Isomeren. Es wurde dies

an einem längere Zeit aufbewahrten Präparat von α, β -Isoheptensäure-nitril festgestellt, das nach 3-stünd. Sieden in einer Kohlensäure-Atmosphäre völlig unverändert war, wie folgende Zahlenreihen beweisen:

	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Vor dem Sieden . .	0.824	1.4392	+ 0.89	+ 0.91	+ 23 %	+ 23 %
Nach dem Sieden . .	0.8245	1.4392	+ 0.88	+ 0.90	+ 23 %	+ 23 %

Die Verschiebung der Doppelbindung muß daher im Augenblick der Kohlensäure-Abspaltung stattfinden; ein neues, charakteristisches Beispiel dafür, daß Reaktionen, die unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht treten, unter Umständen möglich werden, sobald sich gleichzeitig ein anderer Vorgang im Molekül abspielt.

Worauf die Neigung zur Bildung eines nicht-konjuguierten Systems, die sich hier regelwidrig zeigt, zurückzuführen ist, läßt sich vorläufig nicht sagen; ob etwa auch in anderen Fällen die Atomgruppierung C:C.C:N eine geringere Beständigkeit besitzt als die Systeme C:C.C:C und C:C.C:O, wäre noch zu prüfen.

Nicht minder bemerkenswert erscheint die Sonderstellung, die nach den mitgeteilten Beobachtungen das Nitril der Vinyl-essigsäure einnimmt. Während dieser Körper, wie gezeigt, schon in der Kälte durch Alkali rasch zur Δ^1 -Verbindung isomerisiert wird und beim Verseifen glatt Crotonsäure liefert, entstehen aus den homologen Δ^2 -Nitriilen selbst bei mehrstündigem Kochen mit Laugen ganz überwiegend die zugehörigen β, γ -Olefin-carbonsäuren und nur wenig von den Δ^1 -Isomeren, wobei noch fraglich bleibt, ob diese nicht erst nachträglich durch die Wirkung des Alkalis auf die zunächst gebildeten Δ^2 -Säuren entstehen. Auch bei der alkalischen Verseifung der α, β -Säuren erhält man Gemische, deren Zusammensetzung von der Natur der angewandten Säure und der Dauer des Erhitzen abhängt.

Die Tatsache, daß die Doppelbindung im Vinyl-essigsäure-nitril leichter wandert als in den Homologen, erinnert an die Erscheinung, daß in hydroaromatischen Substanzen Doppelbindungen eine gewisse Vorliebe für C-Atome, die mit einem Alkyl verbunden sind, zeigen; die Atomgruppierung .C(R):CH.CH₃, also bevorzugt vor .CH(R).CH:CH, erscheint. Entsprechend wird anscheinend durch den Eintritt eines Substituenten R in die Gruppe CH₂:CH des Vinyl-essigsäure-nitrils die Wanderlust der Doppelbindung herabgesetzt. Darnach könnte man erwarten, daß Δ^2 -Nitrile mit der Atomgruppierung (R)(R')C:CH durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet sind. Eigene Versuche nach dieser Richtung haben wir der Kosten wegen nicht anstellen können; doch finden sich in den Arbeiten von Braun und Straßmann Beobachtungen, die in diesem Sinn gedeutet werden können. Während nämlich diese Chemiker bei der Verseifung der verschiedenen Δ^2 -Nitrile in der Regel keine ganz einheitlichen Olefin-säuren erhielten, hebt Braun²⁰⁾ ausdrücklich hervor, daß die durch alkalische Verseifung des Brenzterebinsäure-nitrils, (CH₃)₂C:CH.CH₂.CN, erhaltene Säure durch Kochen mit Schwefelsäure quantitativ in Isocaprolacton verwandelt worden sei. Danach dürfte in diesem Falle überhaupt keine Verschiebung der Doppelbindung stattgefunden haben.

²⁰⁾ a. a. O., S. 222.

Letzten Endes werden diese Verschiedenheiten mit der Affinitätsverteilung in den Molekülen der einzelnen Nitrile zusammenhängen, jedoch erscheint es uns nicht angezeigt, darüber eingehendere Beobachtungen anzustellen, so lange nicht die Ansichten über die Affinitätsbeanspruchung des Wasserstoffs und der Alkyle eine weitere Klärung erfahren haben.

Beschreibung der Versuche.

Von einer genaueren Wiedergabe der Versuche und des Zahlenmaterials über Allylcyanid und Crotonsäure-nitril, sowie über das Verhalten der homologen Nitrile bei der Verseifung sehe wir mit Rücksicht auf die Verhältnisse ab; nur über die Kondensation von Aldehyden mit Cyan-essigsäure und die weitere Umwandlung der dabei erhaltenen Verbindungen soll hier auf Grund der Versuche von Hrn. Seydel berichtet werden.

Über die Darstellung der einzelnen Präparate sei im allgemeinen Folgendes vorausbemerkt: Zum Teil wurden die Kondensationen durch Erhitzen der Komponenten im offenen Gefäß oder im Rohr auf 100° oder 106° durchgeführt, wobei man den Vorschriften von Braun und Straßmann folgte. Bessere Ausbeuten erzielte man jedoch in der Regel, wenn man nach dem Verfahren von Knoevenagel²¹⁾ das Gemisch von Aldehyd und Cyan-essigsäure mit etwa 1/50 Molgew. Piperidin versetzte und im Wasserbad ungefähr 4 Stdn. auf 60—70° erwärmt. Erstarnte das Reaktionsgemisch beim Abkühlen, so preßte man es auf Ton ab und krystallisierte es dann um. Blieb die Masse flüssig, so verdünnte man mit wenig Wasser, trug feste Soda ein, entfernte den ungelöst gebliebenen Anteil des Öles durch Äther, säuerte an und zog 4—5-mal mit Äther aus. Nach dem Verdunsten des Äthers pflegte die hinterbliebene Nitrit-säure beim Abkühlen bald zu ersticken. In manchen Fällen war es nötig, das Öl zuvor im Vakuum einige Zeit auf 70—80° zu erwärmen. Zum Schluß wurde wieder auf Ton abgepreßt und umkrystallisiert.

Zur Umwandlung der Nitrit-säuren in die einfachen Nitrile erwärmte man Mengen von etwa 10 g in kleinen Siedekölbchen vorsichtig, bis die Entwicklung von Kohlendioxyd begann, dann allmählich stärker, soweit es das Schäumen zuließ, und zum Schluß mit voller Flamme. Die Ausbeuten waren regelmäßig sehr schlecht, da trotz mancher Abänderungen der Versuchsbedingungen der größte Teil des Ausgangsmaterials zu einem dunkelbraunen Harz verschmierte. Zur Reinigung nahm man das Nitril in Äther auf, schüttelte mit Soda durch, trocknete, verdampfte den Äther und rektifizierte den Rückstand im Vakuum.

1. Acetaldehyd und Cyan-essigsäure.

a-Cyan-crotonsäure: Ein Gemisch von 8.8 g Acetaldehyd, 17 g Cyan-essigsäure und 0.4 g Piperidin wurde unter einem Überdruck von 30 ccm Hg 4 Stdn. auf 70° erwärmt, wobei die Dämpfe in einer durch Eis und Kochsalz gekühlten Schlange verdichtet wurden.

Die aus Benzol umkrystallisierte Säure bildete dünne Blättchen und schmolz bei 80°. Fiquet erhielt die Substanz in zerfließlichen Nadeln vom Schmp. 92°. Da die Verbindung sich wenig oberhalb ihres Schmelzpunktes zu zersetzen beginnt, beruht die Verschiedenheit der Schmelzpunktsangaben vielleicht z.T. auf der Art des Erhitzens bei der Bestimmung.

²¹⁾ D. R. P. Nr. 156 560; Frdl. 7, 736; C. 1905, I 56.

Äthylester: Zur Veresterung erhitzte man ein Gemisch von 5 g Nitril-säure, 30 g absol. Alkohol und 0.3 g konz. Schwefelsäure 4 Stdn. im Rohr auf 110°, verdunstete darauf den Alkohol, schüttete den Ester in ätherischer Lösung mit Wasser und Sodalösung und rektifizierte ihn nach dem Trocknen im Vakuum. Ausbeute: 52% d. Th.

Farbloses Öl, das unter 20 mm Druck bei 112° siedet.

$$d_4^{18.8} = 1.0255; \quad d_4^{20} = 1.024; \quad n_a = 1.44988, \quad n_D = 1.45302, \quad n_\beta = 1.46172, \quad n_\gamma = 1.46888 \text{ bei } 18.8^\circ; \quad n_D^{20} = 1.4525.$$

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₇ H ₈ O ^c O ^c N ^c (139.08)	35.29	35.48	0.64	1.02
Gef.	36.44	36.66	0.88	1.32
EM	+ 1.15	+ 1.18	+ 0.19	+ 0.30
EΣ	+ 0.83	+ 0.85	+ 30%	+ 29%

Crotonsäure-nitril: Aus 15 g Cyan-crotonsäure wurden nur 2 g Nitril gewonnen, das bei 116—118° siedete.

$$d_4^{18.9} = 0.8225; \quad d_4^{20} = 0.822; \quad n_a = 1.41310, \quad n_D = 1.41607, \quad n_\beta = 1.42405, \quad n_\gamma = 1.43080 \text{ bei } 18.9^\circ; \quad n_D^{20} = 1.4156.$$

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₄ H ₅ N ^c O ^c (67.05)	19.85	19.98	0.41	0.64
Gef.	20.33	20.46	0.48	0.77
EM	+ 0.48	+ 0.48	+ 0.07	+ 0.13
EΣ	+ 0.72	+ 0.72	+ 17%	+ 20%

Nach den gefundenen Werten lag ein Gemisch von viel Crotonsäure-nitril und wenig Vinyl-essigsäure-nitril vor.

2. Propionaldehyd und Cyan-essigsäure.

α-Cyan-Δ¹-pentensäure: Wurde nach dem Knoevenagelschen Verfahren dargestellt.

Kleine, derbe, glasglänzende Nadeln aus Benzol. Schmp. 82—84°. Straßmann²²⁾, der die Verbindung in geringer Ausbeute durch Erhitzen der Komponenten erhielt, gibt 64—65° als Schmelzpunkt an.

0.1237 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 745 mm).

C₆H₇O₂N. Ber. N 11.2. Gef. N 11.4.

Äthylester: 3.5 g Nitril-säure, 21 g absol. Alkohol und 0.21 g konz. Schwefelsäure wurden 6 Stdn. im Rohr auf 120° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah in der üblichen Weise. Ausbeute: 3 g = 51% d. Th.

Farbloses Öl vom Sdp.₂₅ 121—122°.

$$d_4^{19.9} = 1.0004; \quad d_4^{20} = 1.000; \quad n_a = 1.44988, \quad n_D = 1.45292, \quad n_\beta = 1.46152, \quad n_\gamma = 1.46869 \text{ bei } 19.9^\circ; \quad n_D^{20} = 1.4529.$$

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₈ H ₁₁ O ^c O ^c N ^c (153.10)	39.89	40.10	0.71	1.13
Gef.	41.12	41.36	0.92	1.48
EM	+ 1.23	+ 1.26	+ 0.21	+ 0.35
EΣ	+ 0.80	+ 0.82	+ 30%	+ 31%

Δ²-Pentensäure-nitril: Das durch Destillation der Cyan-pentensäure in einer Ausbeute von 15% d. Th. gewonnene Nitril siedete unter 110 mm Druck bei 85—87° und roch nach Mandeln. Straßmann beschreibt das von

²²⁾ a. a. O., S. 733.

ihm erhaltene Nitril als eine wasserhelle Flüssigkeit von widrigem, betäubendem Geruch, die unter gewöhnlichem Druck bei 147—150° siedete.

$d_4^{18.8} = 0.8430$; $d_4^{20} = 0.842$; $n_\alpha = 1.42397$, $n_D = 1.42650$, $n_\beta = 1.43374$, $n_\gamma = 1.43968$ bei 18.8°; $n_D^{20} = 1.4260$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_9N:C\equiv(81.07)$	24.45	24.59	0.48	0.75
Gef.	24.54	24.67	0.49	0.79
E M	+ 0.09	+ 0.08	+ 0.01	+ 0.04
E Σ	+ 0.11	+ 0.10	+ 2%	+ 5%

3. Isobutyraldehyd und Cyan-essigsäure.

Bei einem Versuch erhitzte man 17 g Aldehyd und 20 g Säure 4 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad; bei einem anderen die gleichen Mengen 8 Stdn. im Rohr auf 100°. Die Ausbeuten waren in beiden Fällen gering, da sich ein großer Teil des Aldehyds polymerisiert hatte. Man verzichtete daher auf die Reindarstellung der Säure und die optische Untersuchung ihres Esters und verwandelte die Säure durch Destillation sogleich in das Nitrit der Brenzterebinsäure oder Δ^2 -Isohexensäure, $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CN$, das in etwa 18% der theoretischen Ausbeute gewonnen wurde.

Das farblose Öl siedete unter 14 mm Druck bei 63°; Braun²³⁾ fand Sdp. 166° und Sdp.₂₀ 65°, was mit unserer Beobachtung ungefähr übereinstimmt.

$d_4^{18.8} = 0.8556$; $d_4^{20} = 0.855$; $n_\alpha = 1.48529$, $n_D = 1.43796$, $n_\beta = 1.44529$, $n_\gamma = 1.45129$ bei 18.8°; $n_D^{20} = 1.4874$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_9N:C\equiv(95.08)$	29.05	29.21	0.55	0.86
Gef.	29.02	29.17	0.58	0.92
E M	-0.03	-0.04	+ 0.03	+ 0.06
E Σ	-0.03	-0.04	+ 5%	+ 7%

4. Isovaleraldehyd und Cyan-essigsäure.

α -Cyan- Δ^1 -isoheptensäure: Als man nach der Vorschrift von Straßmann Cyan-essigsäure mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge des Aldehyds 2 Stdn. unter Rückfluß im Salzwässerbad auf 106—107° erhitzte, wurde das Kondensationsprodukt nur in schlechter Ausbeute erhalten. Wesentlich günstiger verlief ein Versuch, bei dem 17.2 g Aldehyd, 17 g Säure und 0.4 Piperidin 4 Stdn. auf 70—75° erwärmt wurden. Beim Abkühlen erstarrte die ganze Masse, und durch Umkristallisieren aus Schwerbenzin erhielt man leicht und in guter Ausbeute die Cyan-isoheptensäure, die den angegebenen Schmp. 53° besaß.

$d_4^{100.0} = 0.9711$; daraus $d_4^{99.6} = 0.9715$; $n_\alpha = 1.44367$, $n_D = 1.44690$, $n_\beta = 1.45599$, $n_\gamma = 1.46409$ bei 99.6°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{11}O'O''N:C\equiv(153.10)$. . .	39.77	39.98	0.71	1.13
Gef.	41.84	42.10	1.00	1.65
E M	+ 2.07	+ 2.12	+ 0.29	+ 0.52
E Σ	+ 1.35	+ 1.39	+ 41%	+ 46%

²³⁾ a. a. O., S. 221.

Oxydation durch Ozon: Durch eine Lösung von 1 g der Nitril-säure in trocknem Essigester leitete man etwa 1 Stde. Ozon, dunstete darauf das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab, erwärme den Rückstand mit der 10-fachen Menge Wasser auf dem Wasserbad, neutralisierte mit Soda und trieb schließlich den entstandenen Aldehyd mit Wasserdampf über. Auf Zusatz von *p*-Nitrophenyl-hydrazin-Chlorhydrat zum Destillat (40 ccm) fiel sofort ein gelber Niederschlag, der nach 2-stdg. Stehen abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert wurde. Die Substanz schmolz bei 97°, ein Gemisch mit reinem *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Isovaleraldehyds bei 98—99°. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Nitrophenyl-hydrazons deutet darauf hin, daß es im wesentlichen aus dem Derivat des Isovaleraldehyds bestand, jedoch eine gewisse Menge von Isobutyraldehyd-*p*-nitrophenylhydrazon enthielt. Der Schmelzpunkt des reinen Isovaleraldehyd-Derivates liegt bei 109—110° und wird durch Beimengungen des Homologen verhältnismäßig wenig erniedrigt.

α-Cyan-Δ¹-isoheptensäure-äthylester: Zur Gewinnung dieses Esters erwärme man das Silbersalz der Säure mit der berechneten Menge Jodäthyl und Äther 3 Stdn. auf dem Wasserbad, schüttelte die Lösung mit Soda und rektifizierte das Reaktionsprodukt im Vakuum.

Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp.₁₃ 121—122°.

0.1763 g Sbst.: 12.5 ccm N (20°, 750 mm).

C₁₀H₁₅O₂N. Ber. N 7.7. Gef. N 8.0.

d₄^{19.7} = 0.9666; d₄²⁰ = 0.966; n_α = 1.45198, n_D = 1.45502, n_β = 1.46340, n_γ = 1.47037 bei 19.7°; n_D²⁰ = 1.4549.

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₁₀ H ₁₅ O ² N : C = (181.13)	49.08	49.34	0.85	1.36
Gef.	50.55	50.84	1.10	1.77
EM	+ 1.47	+ 1.50	+ 0.25	+ 0.41
EΣ	+ 0.81	+ 0.83	+ 29%	+ 30%

Δ²-Isoheptensäure-nitril: Aus 15 g Nitril-säure wurden nur 2.5 g reines Nitril erhalten. Das farblose Öl siedete unter 11 min Druck bei 57—58°; Straßmann fand den Siedepunkt seines auf gleiche Weise dargestellten Präparats unter 18 mm Druck bei 80°, unter gewöhnlichem Druck bei 175°.

d₄^{22.3} = 0.8241; d₄²⁰ = 0.826; n_α = 1.42691, n_D = 1.42932, n_β = 1.43614, n_γ = 1.44166 bei 22.3°; n_D²⁰ = 1.4304.

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₇ H ₁₁ N : C = (109.10)	33.65	33.83	0.62	0.98
Gef.	33.98	34.15	0.65	1.03
EM	+ 0.33	+ 0.32	+ 0.03	+ 0.05
EΣ	+ 0.30	+ 0.29	+ 5%	+ 5%

Die *Oxydation mit Ozon* wurde, wie oben beschrieben, durchgeführt. Der mit Wasserdampf übergetriebene Aldehyd lieferte mit salzaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin eine Verbindung vom Schmp. 124°. Da der Schmelzpunkt des Isobutyraldehyd-*p*-nitrophenylhydrazons, der bei 131° liegt, schon durch mäßige Beimengungen des Isovaleraldehyd-Derivates bis nahezu auf 100° herabgedrückt wird, kann das fragliche Präparat nur wenig von diesem Homologen enthalten haben, zumal ein Gemisch mit reiner Substanz bei 126—127° schmolz.

Das aus der Nitril-säure durch Abspaltung von Kohlendioxyd entstandene Nitril muß demnach, im Einklang mit dem Ergebnis der optischen Untersuchung, wesentlich Δ^2 -Derivate gewesen sein.

Verseifung des Nitrils: Durch Kochen des Nitrils mit 10-proz. Kalilauge erhielt Straßmann neben β -Oxy-isoheptylsäure eine Säure vom Sdp. 216—217°, von der er durch eine eingehende Untersuchung nachwies, daß sie die Δ^2 -Isoheptensäure darstellte.

Als wir den Versuch mit unserem Nitril nach den Angaben von Straßmann wiederholten, entstand eine mit Wasserdämpfen flüchtige Säure, die unter 12 mm Druck bei 117—118° siedete und folgende physikalische Konstanten besaß:

$$d_4^{17.2} = 0.9430; d_4^{20} = 0.941; n_\alpha = 1.44274, n_D = 1.44569, n_\beta = 1.45354, n_\gamma = 1.46017 \text{ bei } 17.2^\circ; n_D^{20} = 1.4444.$$

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₇ H ₁₂ O'OO' = (128.10) . . .	35.40	35.59	0.65	1.04
Gef.	36.00	36.20	0.75	1.22
EM	+ 0.60	+ 0.61	+ 0.10	+ 0.18
EΣ	+ 0.47	+ 0.47	+ 15%	+ 17%

Die Zahlen lassen erkennen, daß nicht reine Δ^2 -Isoheptensäure vorlag, sondern ein Gemisch von ihr mit dem isomeren Δ^1 -Derivat.

Dies wurde durch den Verlauf der Oxydation mit Ozon bestätigt; denn aus dem Reaktionsgemisch konnte unschwer ein *p*-Nitrophenyl-hydrazone vom Schmp. 101—102° gewonnen werden, das eine Mischung der Derivate vom Isovaler- und Isobutyraldehyd darstellte.

Marburg, Chemisches Institut.

171. Karl Freudenberg und Ludwig Purrmann: Raumisomere Catechine, III. (13. Mitteilung über Gerbstoffe und ähnliche Verbindungen¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 9. März 1923.)

Bisher sind vier Catechine isoliert worden²⁾: *d*-Catechin, in Alkohol inaktiv, in Aceton rechtsdrehend; *d,l*-Catechin; *l*-Epi-catechin, in Alkohol stark linksdrehend; *d,l*-Epi-catechin. Außerdem mußte 1-Catechin in Gemischen angenommen werden, die in Alkohol inaktiv waren und in Aceton schwach nach links drehten.

Über den Zusammenhang dieser Catechine läßt sich Folgendes aussagen: Das von Kostanecki untersuchte Gambir-Catechin ist reines *d*-Catechin. Es geht durch Umlagerung in ein Catechin-Gemisch über, aus dem *d,l*-Catechin abgeschieden werden konnte. Dasselbe *d,l*-Catechin ist der Hauptbestandteil des Catechin-Gemisches aus Pegu-Catechu (Aca-Catechin, aus Acacia stammend) und läßt sich daraus abscheiden. Dieses Gemisch enthält meistens außerdem *l*-Catechin; vermischt man die alkohol-inaktiven, in Aceton linksdrehenden Anteile nach Maßgabe der Drehung mit *d*-Catechin,

¹⁾ 11. und 12. Mitteilung, B. 55, 2813 [1922]; A. 429, 284 [1922].

²⁾ B. 55, 1734 [1922].