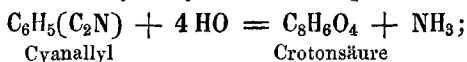


## 38. Ueber das Cyanallyl;

von *W. Lieke*.

In den letzten Jahren ist der Allylalkohol wiederholt der Gegenstand umfassender Untersuchungen gewesen und in Folge derselben sind seine Eigenschaften und Beziehungen zu anderen Verbindungen im Wesentlichen festgestellt. Auch die sich ihm anschließende Säure, die Acrylsäure, ist durch Oxydation aus dem Allylalkohol dargestellt, aber noch nicht versucht, auf anderem Wege zu der nächst höheren homologen Säure zu gelangen, welche die kürzlich von Schlippe entdeckte Crotonsäure,  $C_3H_6O_4$ , ist. Die grofse Aehnlichkeit, welche im Allgemeinen zwischen den Metamorphosen der dem Weingeist homologen Alkohole und dem Allylalkohol stattfindet, machte es sehr wahrscheinlich, die Crotonsäure durch Kochen des Cyanallyls mit Kalilauge zu bekommen :



nach meinen Versuchen verläugnet sich jedoch in diesem Falle die Analogie, denn es ist mir nicht geglückt, diese Gleichung zu verwirklichen.

---

d. Wissensch. zu Göttingen am 3. October 1858 vor (mit diesem Datum finden sie sich auch im Institut 1859, 29) und sandte die Abhandlung im October an die Redaction dieser Annalen. Die Arbeit Fittig's über das Aceton wurde ebenfalls im Sommer 1858 ausgeführt, die Abhandlung den 14. September der philosophischen Facultät in Göttingen eingereicht und erschien in den ersten Tagen des Octobers gedruckt als Inaugural-Dissertation, also zu gleicher Zeit mit Friedel's Abhandlung in den Compt. rend. vom 4. October. Von einem Vorhersagen längst bekannter Dinge und einer blofsen Veränderung der Namen kann also nicht die Rede sein.

Limpricht.

Das Cyanallyl ist bis jetzt wohl noch nicht rein dargestellt, denn ich finde nur die Angabe von Cahours und Hofmann (diese Ann. CII, 309), dafs es sich bei Einwirkung des Jodallyls auf Cyansilber bildet, indefs nicht in hinlänglicher Reinheit zur Analyse erhalten wurde.

Meine ersten Versuche zur Darstellung des Cyanallyls stellte ich mit (reinem) Cyankalium und Jodallyl an, welche ich in äquivalenter Menge in zugeschmolzenen Röhren drei Tage lang auf 100° erhitzte; die nach dieser Zeit abdestillirte Flüssigkeit lieferte eine Menge Jodsilber, welche noch 74 pC. Jodallyl in der Flüssigkeit anzeigte. Als dieselbe nach längerer Zeit mit Cyankalium der gleichen Behandlung unterworfen wurde, konnten nur noch 37 pC. Jodallyl nachgewiesen werden, und es ist wohl nicht zu bezweifeln, dafs nach dieser Methode schliesslich alles Jodallyl in Cyanallyl verwandelt wird; sie ist aber jedenfalls sehr unbequem, diese Verbindung in gröfserer Menge rein darzustellen.

Ich wandte darauf Cyanquecksilber an, das ebenfalls mit einer äquivalenten Menge Jodallyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt wurde. Es entstand eine homogene syrupdicke Flüssigkeit, die nach dem Erkalten zu einer braunen harzartigen Masse erstarrte; bei der Destillation für sich lieferte sie kein Cyanallyl, sondern brenzliche Producte und erst nach Zusatz von Wasser besafs das Destillat den penetranten Geruch des Cyanallyls, welches jedoch in zu geringer Menge vorhanden war, um es mit Vortheil isoliren zu können.

Das gewünschte Resultat wurde endlich mit Cyansilber erhalten. Beim Mischen des letzteren mit einer äquivalenten Menge Jodallyl entsteht ein schwach befeuchtetes Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur unverändert bleibt; wird darauf im Wasserbade erwärmt, so verschwindet allmählig die weifse Farbe und pulverförmige Beschaffenheit und es bildet sich nach kurzer Zeit ein braunes, dickflüssiges Oel, das beim Er-

kalten zu einer zähen, fast geruchlosen Masse erstarrt. Ich vermute, daß diese Masse eine Verbindung des Cyanallyls mit Jodsilber ist, vergleichbar mit den Verbindungen, welche Henke (diese Ann. CVI, 280) aus den Nitrilen und einigen Metallchlorüren darstellte. Durch Destillation für sich konnte kein Cyanallyl daraus abgeschieden werden, aber Alkohol und Aether machten beim Erwärmen Cyanallyl frei, und sehr leicht wurde es nach Zusatz von Wasser bei der Destillation aus einem auf 120 bis 130° erwärmten Oelbade gewonnen. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende Cyanallyl sammelte sich in der Vorlage als leichtere Schicht auf dem Wasser und wurde nach dem Trocknen mit Chlorcalcium mit eingesenktem Thermometer destillirt.

Ogleich ich das Cyanallyl mit großer Sorgfalt reinigte, konnte doch selbst nach mehreren Destillationen kein constanter Siedepunkt beobachtet werden, sondern das Thermometer stieg allmählig von 96 bis 106°.

Analyse des zuerst bei 96° übergehenden Cyanallyls :

1. 0,216 Grm. lieferten 0,5587 CO<sub>2</sub> und 0,157 HO.
2. 0,270 „ „ 0,696 „ „ 0,190 „
3. 0,189 „ „ beim Glühen mit Natronkalk 0,037 N.

Analyse des zuletzt bei 106° übergehenden Cyanallyls :

4. 0,220 Grm. lieferten 0,5639 CO<sub>2</sub> und 0,1604 HO.
5. 0,275 „ „ 0,7047 „ „ 0,2029 „
6. 0,170 „ „ beim Glühen mit Natronkalk 0,0338 N.

Berechnet nach der  
Formel C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N

			Gefunden					
			1.	2.	3.	4.	5.	6.
C	48	71,6	70,5	70,4	—	69,8	69,9	—
H	5	7,5	8,0	7,8	—	8,0	8,1	—
N	14	20,8	—	—	19,6	—	—	19,9
	<u>67</u>	<u>100,0</u>						

Aus den Analysen folgt, daß dem Cyanallyl noch irgend eine Verunreinigung in geringer Menge anhängen muß,

die vielleicht die Unbeständigkeit des Siedepunktes bedingt. Doch will ich in Beziehung hierauf noch bemerken, daß Hofmann etwas Aehnliches beim Allylalkohol beobachtete, dessen Siedepunkt er zwischen 90 und 100° liegend fand.

Das Cyanallyl ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich mit der Zeit an der Luft gelb färbt, in Wasser etwas löslich ist, durch Salze wieder daraus abgeschieden wird und sich mit Weingeist und Aether in allen Verhältnissen mischt. Es besitzt einen penetranten, höchst unangenehmen Geruch; das Oeffnen eines Gefäßes mit Cyanallyl reicht hin, die Luft eines Zimmers mehrere Tage lang zu verpesten, weshalb alle Arbeiten mit demselben im Freien vorgenommen werden müssen. — Das spec. Gewicht bei 17° ist 0,794. Die Ausdehnung von 0 bis 95° geschieht fast ganz gleichmäßig, wie die folgende Tabelle zeigt :

0° = 1000	40° = 1058	80° = 1116
10° = 1015	50° = 1070	90° = 1130
20° = 1029	60° = 1085	95° = 1136.
30° = 1043	70° = 1101	

Das spec. Gewicht bei 0° berechnet sich demnach zu

$$0,794 \frac{10248}{10012} = 0,812.$$

Das spec. Volum beim Siedepunkt ergibt sich zu

$$67 \cdot \frac{1,136}{0,812} = 93.$$

Für die Formel  $C_6H_5Cy$  berechnet sich das spec. Volum ( $C_{6 \times 5,5}H_{5 \times 5,5}Cy_{28}$ ) zu 88,5.

Mein ganzer Vorrath von Cyanallyl wurde jetzt verwandt, die Einwirkung des Kali's auf dasselbe zu untersuchen. — Es wurde mit weingeistiger Kalilösung in einem Kolben, der an dem Schnabel eines Liebig'schen Kühlapparats befestigt war, anhaltend gekocht. Bald färbte sich der Inhalt des Kolbens dunkler und es trat Ammoniakentwicklung ein, die

etwa zwei Tage andauerte; als darauf der Weingeist abdestillirt worden war, theilte sich der Rückstand in zwei deutlich gesonderte Schichten, eine obere braune ölige, die mit der Pipette abgehoben, und eine untere wässrige, die mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen wurde. Es ging ein stark saures Destillat über, das aber keine Crotonsäure enthielt, sondern nach der Neutralisation mit kohlensaurem Blei und Verdunsten des Filtrats bis auf den letzten Tropfen die charakteristischen Krystalle des ameisen-sauren Blei's lieferte. — 0,301 Grm. der Krystalle lieferten 0,307 Grm. schwefelsaures Blei = 69,4 pC. Blei; das ameisen-saure Blei verlangt 69,6 pC. Blei. Die mit Natron neutralisirte Säure zeigte alle Reactionen der Ameisensäure; sie reducirte Silber- und Quecksilbersalze, entwickelte beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Kohlenoxyd und färbte Eisenoxydsalze roth.

Um die Metamorphose des Cyanallyls mit Kali zu erklären, mußte noch, so wenig Aussicht auf Erfolg sich auch darbot, die Natur des öligen Productes ermittelt werden, welches sich zugleich mit der Ameisensäure gebildet hatte. Nachdem es mit der Pipette von der kalischen Lösung abgehoben war, wurde es mit Chlorcalcium geschüttelt, das noch eine bedeutende Menge Wasser aufnahm; es war dadurch dicker geworden, löste sich nicht in Säuren und Alkalien, leicht in Alkohol und Aether und wurde durch Wasser aus der alkoholischen Lösung wieder braun und harzig abgeschieden. Der in alkoholischer Lösung mit Wasser entstandene Niederschlag wurde anhaltend mit Wasser gewaschen, dann in Aether gelöst und die ätherische Lösung über Schwefelsäure zur Trockne gebracht.

0,438 Grm. lieferten 1,0815 CO<sub>2</sub> und 0,360 HO, entsprechend 67,3 pC. C und 9,1 pC. H; beim Glühen mit Natronkalk wurden 3,2 pC. N gefunden.

Das Harz lieferte bei sehr vorsichtigem Erhitzen im Oelbade ein nur schwach gefärbtes Oel, das bei der Destillation mit eingesenktem Thermometer zwischen 130 und 200° überging. Eine bei 130 bis 150° aufgesammelte Quantität ergab bei der Analyse : 0,118 Grm. gaben 0,295 CO<sub>2</sub> und 0,119 HO, entsprechend 68,1 pC. C und 11,2 pC. H. — Von einer andern zwischen 180 und 200° aufgesammelten Quantität lieferten 0,210 Grm. 0,526 CO<sub>2</sub> und 0,220 HO, entsprechend 68,3 pC. C und 11,6 pC. H.

Zu weiteren Versuchen hatte ich kein Material mehr und es war mir nicht möglich, neue Mengen Cyanallyl darzustellen, weil von allen Seiten aus der Nachbarschaft des Laboratoriums Klagen über Gestank einliefen. Jedenfalls ist nachgewiesen, daß beim Kochen des Cyanallyls mit Alkalien keine Crotonsäure, sondern Ameisensäure entsteht; es ist aber nicht festgestellt, nach welcher Gleichung die Zersetzung des Cyanallyls vor sich geht.

Göttingen, 1. October 1859.

---

## Untersuchungen über das Aceton; von *A. Riche* \*).

---

I. Läßt man durch eine Mischung von Aceton und Salzsäure den durch drei Bunsen'sche Elemente hervorgebrachten electrischen Strom gehen, so scheidet sich am negativen Pole Wasserstoffgas in reichlicher Menge aus, während an dem positiven Pole nur unerhebliche Mengen Gas entwickelt werden.

---

\*) Compt. rend. XLIX, 176.