

und saure Producte $C^8H^{13}O^3$ oder $C^9H^{14}O^3$, welche sich vielleicht vom Phoron ableiten *).

VIII. Ueber das Allylcyanür oder Crotonitril;
von A. Rinne und B. Tollens.

Bekanntlich leitet sich die Crotonsäure von Allylcyanür ab, wie die Propionsäure vom Aethylcyanür, und es war zur erneuten Feststellung der Constitution der Crotonsäure von Wichtigkeit, von einem Cyanür auszugehen, dessen Structur genau bekannt war. Diefs war nicht der Fall mit dem von Will und Körner**), wie Bulk***) angewandten Cyanür aus Senföl, und das von Claus †) aus Allyljodür erhaltene bot zu wenig Garantien der Reinheit, um irgend etwas daraus zu folgern.

Wir haben deshalb das reine Allylcyanür, vom Allylalkohol ausgehend, dargestellt.

Zuerst bedienten wir uns hierzu des Allylchlorürs, welches in *allylalkoholischer* Lösung mit Cyankalium erhitzt wurde, und wir glauben, eine Verbindung von Allylcyanür mit Allylalkohol als eine bei 96° siedende Flüssigkeit erhalten zu haben ††).

*) Ich fühle die Verpflichtung beizufügen, daß schon vor mehreren Jahren A. Baubigny mir empfahl, die Reaction zwischen Allylalkohol und Kali zu versuchen; er erwartete nämlich, daß der Allylalkohol aldehydartig Propylalkohol und Propionsäure bilden würde.

**) Diese Annalen CXXV, 273.

***) Daselbst CXXXIX, 62.

†) Daselbst CXXXI, 61.

††) Zeitschrift für Chemie 1870, 401.

Die Flüchtigkeit und Schwerzersetzlichkeit des Allylchlorürs liefs uns jedoch bald zum Allyljodür übergehen, welches sich besser zu dieser Reaction eignet.

Reines Allyljodür wurde mit einem Ueberschufs trockenen Cyankaliums (ohne Aethyl- oder Allylalkohol hinzuzusetzen) im verschlossenen Rohre zwei Tage auf 110° erhitzt, dann das gebildete Product mit wenig Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet, ferner, da noch etwas Jod darin vorhanden war, mit frischem Cyankalium noch einmal bei 110° erhitzt.

Das nunmehr erhaltene, gewaschene und getrocknete Product war eine braune, sehr übelriechende Flüssigkeit, welche jedoch durch einmalige Destillation farblos wurde; durch zahlreiche Fractionirungen wurde ein besonders penetrant riechendes, theilweise schon bei 70° , der Hauptsache nach jedoch gegen 100° siedendes Liquidum, welches die Reactionen der Blausäure zeigte und wohl das Lieke'sche *) Cyanür enthielt, abgeschieden, während die Hauptmenge oberhalb 115° , meist bis 119° überging, ganz zuletzt (bei 120 bis 125°) setzten sich in der Kühlröhre Krystalle ab und blieb ein unbedeutender Rückstand.

Das bei 115 bis 119° siedende Product wurde von seinem penetranten Geruch durch Schütteln mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure befreit und ging nach dem Versetzen mit etwas kohlen saurem Kalk ausschliesslich bei 116 bis 118° über.

- I. 0,2277 Grm. gaben $0,5932 \text{ CO}^2$ und $0,16 \text{ H}^2\text{O}$.
- II. 0,2325 Grm. gaben $0,60575 \text{ CO}^2$ und $0,1587 \text{ H}^2\text{O}$.
- III. 0,2776 Grm. gaben nach Dumas's Methode $0,058716 \text{ N}$, was auf die Formel $\text{C}^4\text{H}^5\text{N}$ stimmt.

*) Diese Annalen CXII, 316.

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C ⁴	71,64	71,05	70,90	—
H ⁵	7,46	7,81	7,59	—
N	20,90	—	—	21,15
	<u>100,00.</u>			

Das spec. Gewicht ergab sich bei 0° zu 0,8491, bei 15° zu 0,8351. Der Geruch war nach der Behandlung mit Salpetersäure schwach lauchartig, etwas aromatisch und keineswegs unangenehm.

Es sind dies die Eigenschaften des Allylcyanürs von Will und Körner, welche den Siedepunkt 117° und das spec. Gewicht 0,8389 bei 12,5° fanden. Um die Identität beider Cyanüre weiter zu beweisen, haben wir unsere Flüssigkeit in Crotonsäure übergeführt. Dies haben wir einerseits mit alkoholischem Kali, andererseits nach Bulk mit Kalilauge von 1,200 spec. Gewicht ausgeführt. Die Erhitzung wurde im Wasserbade in geschlossenen Röhren ausgeführt; mit alkoholischem Kali war diese Zersetzung bald vollendet, mit wässrigem ging es langsamer, so daß wir schliesslich auf 110° erhitzen und sogar noch etwas festes Kali hinzufügen, doch ist man so natürlich sicher vor harzartigen Zersetzungsproducten des Alkohols.

Aus der concentrirten alkalischen Lösung wurde die Säure schon durch Salzsäure gefällt, doch zogen wir Destillation mit Schwefelsäure vor, wobei die Säure fast nur gegen Ende übergeht und schon im Kühlrohr erstarrte. Aus wässriger Lösung schloß sie in großen, bei 71° Spuren von Schmelzung zeigenden, bei 72° geschmolzenen Tafeln an, bei 70° erstarrte sie wieder, besaß also genau den von Will und Körner, Bulk, Claus, Kekulé gefundenen Schmelzpunkt.

Aus dem krystallinischen Barytsalz wurde mit salpetersaurem Silber das crotonsäure Silber gefällt, welches sich in

kochendem Wasser löste und beim Erkalten in krystallinischen Mengen ausschied.

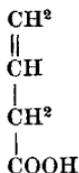
I, 0,24 Grm. gaben 0,1445 Silber = 56,04 pC.

II. 0,255 Grm. gaben 0,142 Silber = 55,68 pC., während die Formel $C^4H^5AgO^2$ 55,91 pC. Silber verlangt.

Es hat sich also *völlige Identität* des aus Senföl erhaltenen Cyanürs mit dem aus Allylcyanür gebildeten ergeben, und beide liefern die bei 72^0 schmelzende Crotonsäure; es folgt also daraus, dafs beide



sind, und dafs die Crotonsäure die Structur



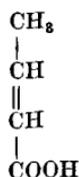
besitzt.

Nach dem Schmelzpunkt und den äufseren Eigenschaften ist diese Crotonsäure ebenfalls identisch mit der von Stacewicz *) wie Kekulé aus Aldehyd erhaltenen, und würde also für die letztere ebenfalls sich dieselbe Structur ergeben **).

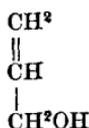
Hieraus würde folgen, dafs bei Bildung derselben aus Aldehyd der Sauerstoff derselben mit Wasserstoff von zwei Moleculen Wasser *ausgetreten* ist, wie Paterno, Livoir und Claus ausgesprochen haben. Nach den Resultaten der Schmelzung mit Kali, wobei Essigsäure entsteht, nimmt Kekulé die Formel

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 321.

**) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1870, 608.

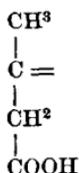


für beide Crotonsäuren an. Was die aus Allylcyanür gewonnene Crotonsäure betrifft, muß man sich doch wohl für die obige Constitution entscheiden, denn die vom Allylalkohol



bis zur Crotonsäure führenden Reactionen sind keiner Mißdeutung fähig, auch isomere Umlagerung ist kaum anzunehmen, da die Vorgänge keineswegs gewaltsam sind und die höchste in Anwendung kommende Temperatur 120° ist.

Die auch vorgeschlagene Formel



müßte die leichte Hydrogenisirung der Crotonsäure erwarten lassen, wie auch Bulk (a. a. O.) gefunden haben will. Geuther *), wie Körner **) und Krämer und Pinner ***) dagegen gelang diese Umwandlung nicht.

*) Zeitschrift für Chemie 1869, 270.

**) Diese Annalen CXXXVII, 235.

***) Daselbst CLVIII, 51.