

Ueber Allylcyanid und Allylsenföf;

von *C. Pomeranz*.

(Aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien.)

(Eingelaufen beim Redactions-Comité der Lieben-Festschrift
am 15. Juni 1906.)

Allylcyanid.

Das Allylcyanid wurde zuerst von Will und Körner in dem niedrig siedenden Antheile des natürlichen Senföf aufgefunden¹⁾. Einige Jahre später erhielt Claus²⁾ dieselbe Verbindung aus Allyljodid und Cyankalium. Da das von den genannten Forschern gewonnene Cyanid wenig Garantien der Reinheit bot, haben Tollens und Rinne³⁾, von sorgfältig gereinigtem Allyljodid ausgehend, diesen Körper nach dem von Claus angegebenen Verfahren nochmals dargestellt. Sowohl Will und Körner als auch Claus, Tollens und Rinne geben übereinstimmend an, dass das Allylcyanid beim Verseifen mit Alkalien feste, bei 72° schmelzende Crotonsäure liefert.

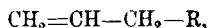
Das merkwürdige Verhalten des Allylcyanids bei der Verseifung⁴⁾ war mit den für die Allylverbindungen einerseits

¹⁾ Diese Annalen **125**, 273.

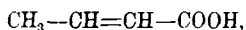
²⁾ Diese Annalen **131**, 58.

³⁾ Diese Annalen **159**, 105.

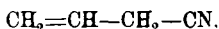
⁴⁾ Zur Zeit als Kekulé und Rinne das Allylcyanid untersuchten, war es noch nicht bekannt, dass $\beta\gamma$ -ungesättigte Verbindungen durch Alkalien in $\alpha\beta$ -Derivate umgelagert werden.



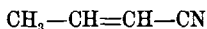
wie für die feste Crotonsäure



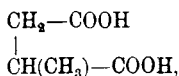
andererseits angenommenen Structurformeln nicht in Einklang zu bringen. Kekulé und Rinne⁵⁾ nahmen daher das Studium dieses interessanten Körpers wieder auf und zeigten, dass derselbe bei der Oxydation mit Chromsäure Essigsäure, mit Salpetersäure Oxalsäure und Essigsäure liefert, während aus Allylalkohol und Allyljodid bei analoger Behandlung Kohlensäure und Ameisensäure, aber keine Spur von Essigsäure gebildet wird. Kekulé und Rinne schliessen aus ihren Versuchen, dass dem Allylcyanid nicht die Structurformel einer Allylverbindung



sondern die des Crotonitrils

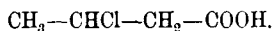


zukommt. Pinner⁶⁾, der sich mit diesem Gegenstande ebenfalls beschäftigte, stellt das Allylcyanid durch Einwirkung von Allylchlorid auf eine wässrige Cyankaliumlösung bei Zimmertemperatur dar; hierbei entsteht ausser dem erwarteten Nitril Brenzweinsäure,



in beträchtlicher Menge.

Dieselbe Reaction in verdünnt alkoholischer Lösung ausgeführt lieferte ihm neben einem Additionsproducte des Aethylalkohols zum Cyanallyl — das bereits Rinne⁷⁾ beschrieben hatte — Propylencyanid, Brenzweinsäure und Triallylamin, blos Spuren des Allylcyanids. Die Verseifung des Allylcyanids nimmt er mit rauchender Salzsäure vor und gelangt auf diese Weise zur β -Chlorbuttersäure,



⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 386.

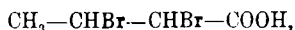
⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2053.

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 389.

Obwohl die Versuche Pinner's keine einzige Thatsache zu Tage gefördert haben, welche zu Gunsten der einen von den beiden in Frage kommenden Structurformeln für das Allylcyanid gedeutet werden könnten, hält er im Gegensatze zu Kekulé und Rinne an der Allylformel fest.

Einen vollkommen einwandfreien Beweis für die Richtigkeit der von Kekulé und Rinne⁸⁾ zuerst aufgestellten Crotonitrilformel des sogenannten Allylcyanids haben die auf Veranlassung Lieben's im hiesigen Laboratorium gleichzeitig ausgeführten Arbeiten von F. Lippmann⁹⁾ und F. Schindler¹⁰⁾ erbracht.

Lippmann stellte durch Addition von Brom zum Allylcyanid, welches er durch Erhitzen von Allylbromid mit Cyankalium auf 110° erhalten hatte, ein Dibrombuttersäurenitril dar und führte dasselbe durch Verseifung mit rauchender Salzsäure in die entsprechende Dibrombuttersäure über, die in allen Eigenschaften mit der aus fester Crotonsäure erhaltenen,



übereinstimmte. Schindler verwandelte das Crotonaldoxim — aus Crotonaldehyd — mittelst Essigsäureanhydrid in das Crotonitril und wies die Identität des letzteren mit dem Allylcyanid nach.

Während über die Structur des Allylcyanids nach dem eben Dargelegten kaum ein Zweifel noch besteht, ist über den Reactionsmechanismus bei der Bildung dieses Cyanids aus den Allylhalogeniden bisher noch nichts bekannt geworden.

Kekulé und Rinne¹¹⁾, denen in erster Linie das Verdienst gebührt, die Constitution des in Rede stehenden Körpers aufgeklärt zu haben, verzichten ausdrücklich auf die Deutung der Umlagerung, welche bei seiner Bildung angenommen werden

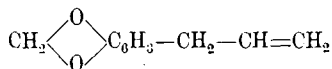
⁸⁾ loc. cit.

⁹⁾ Monatsb. f. Chem. **13**, 402.

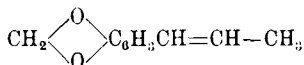
¹⁰⁾ Monatsb. f. Chem. **13**, 410.

¹¹⁾ loc. cit. Seite 389.

muss und Lippmann¹²⁾ macht blos auf die Analogie aufmerksam zwischen der Atomverschiebung in diesem Falle und derjenigen, welche bei der Umwandlung von Safrol



in Isosafrol



eintritt.

Im Nachstehenden erlaube ich mir nun meine eigenen Versuche zur Aufklärung dieser auffallenden Reaction mitzutheilen.

Ich begann meine Untersuchung mit der Darstellung des Allylcyanids nach F. Lippmann aus Allylbromid und Cyankalium. Frisch destillirtes Allylbromid wurde mit chemisch reinem (nahezu 100-procentigem) Cyankalium (Kahlbaum'sches Präparat) in Bombenröhren 6 Stunden auf 110° erhitzt.

Der Bombeninhalt in der üblichen Weise verarbeitet lieferte nur einige Tropfen einer zwischen 100—120° übergehenden Flüssigkeit, deren Siedepunkt nicht festgestellt werden konnte. Dasselbe negative Resultat ergab die mehrmalige Wiederholung des Versuches auch dann, als die Temperatur des Bombenofens auf 120° gesteigert und die Reaktionsdauer um mehrere Stunden verlängert wurde.

Dieser unerwartete Misserfolg veranlasste mich nun, dem Gemisch von Cyankalium und Allylbromid vor dem Erhitzen einige Tropfen Wasser zuzusetzen, da ich vermuthete, dass letzterem bei der Reaction eine wichtige Rolle zukomme und das von Lippmann verwendete rohe Cyankalium sicherlich, wenn auch nur ganz geringe Mengen von Feuchtigkeit enthalten hat. Diese Vermuthung war um so mehr berechtigt, als ja schon Pinner angiebt, dass Allylchlorid mit wässriger Cyan-

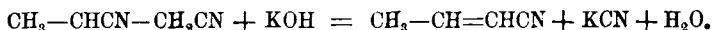
¹²⁾ loc. cit. Seite 405.

kaliumlösung bei Zimmertemperatur Crotonitril liefert. In der That erzielte ich nach dem so modificirten Verfahren eine recht gute Ausbeute an Nitril.

Der Befund, dass für die Bildung von Crotonitril aus Allylhalogeniden und Cyankalium die Gegenwart von Wasser eine *conditio sine qua non* ist, gab mir auch eine einfache Erklärung des Reactionsmechanismus. Die durch Hydrolyse aus dem Cyankalium entstehende CNH wirkt gleichzeitig mit CNK auf das Allylhalogenid ein unter Bildung von Propylencyanid (Brenzweinsäurenitril). Pinner¹³⁾ hat ja, wie bereits erwähnt, diesen Körper unter den Reactionsproducten eines Gemisches von Allylchlorid, Cyankalium und verdünntem Alkohol nachgewiesen:



Das Propylencyanid reagirt dann weiter mit dem ebenfalls durch Hydrolyse entstandenen Kaliumhydroxyd nach folgender Gleichung:



Es wird also das in Reaction tretende Wasser immer wieder zurückgebildet und spielt in diesem Falle die Rolle eines Katalysators. Für die Richtigkeit des hier aufgestellten Reactionsschemas spricht der von mir erbrachte Nachweis, dass das Propylencyanid schon bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Einfluss von verdünnter Lauge Blausäure abspaltet. Zu diesem Behufe stellte ich aus Propylenbromid und Cyankalium nach Simpson¹⁴⁾ das Propylencyanid dar und verwendete für die nachstehend beschriebenen Versuche die zwischen 250—253° übergehende Fraction des Präparates. Einige Tropfen Propylencyanid wurden mit Wasser einige Minuten geschüttelt, die Lösung filtrirt und im Filtrate auf Blausäure geprüft; die Reaction fiel negativ aus.

¹³⁾ loc. cit.

¹⁴⁾ Diese Annalen **131**, 160.

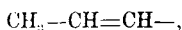
Das Cyanid in gleicher Weise mit verdünnter Lauge behandelt gab an letztere schon nach kurzer Zeit beträchtliche Mengen von Blausäure ab, die durch ihre charakteristische Silber- und Berlinerblaureaction nachgewiesen werden konnte. Der Bildung des Crotonitrils geht also die des Propylencyanids voraus und erst aus letzterem entsteht das erstere.

Die Verseifung des Crotonitrils habe ich mit verdünnter Schwefelsäure statt mit Alkalien, wie das die früher erwähnten Forscher gethan haben, vorgenommen. Zu diesem Behufe wurde das Crotonitril einige Tage mit 25-procentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, das Reactionsproduct, in dem sich eine zähe, harzige, dunkel gefärbte Masse abgeschieden hatte, mit Wasser verdünnt und destillirt. Das saure Destillat gab mit Soda neutralisirt an Aether nichts ab. Die Lösung des Natriumsalzes wurde nun eingedampft, aus dem Rückstand die Säure durch H_2SO_4 freigemacht und über Natriumsulfat getrocknet. Die auf die eben beschriebene Weise aus dem Crotonitril erhaltene Säure ging bei der Destillation bis auf einen kleinen Rest zwischen $170-172^\circ$ über und erstarrte nicht in der Vorlage; sie zeigte also die Eigenschaften der Isocrotonsäure und nicht der festen Crotonsäure. Die Vermuthung, dass die Säure, welche ich unter den Händen hatte, Isocrotonsäure sei, wurde durch ihr Verhalten bei höherer Temperatur bestätigt. Ich schloss die bei $170-172^\circ$ übergegangene Säure in ein Röhrchen ein und erhitzte letzteres durch zehn Stunden auf 160° . Nach dem Erkalten stellte der Rohrinhalt eine schwach gelblich gefärbte, blasige feste Masse dar und ging der Destillation unterworfen zwischen $180-183^\circ$ über. Das Destillat erstarrte in der Vorlage zu einer schneeweissen, krystallinischen Masse, die zwischen $70-71^\circ$ schmolz. Beim Verseifen des Crotonitrils mit verdünnter Schwefelsäure entsteht also Isocrotonsäure, die sich, wie schon Hemilian vor längerer Zeit gezeigt hat, bei höherer Temperatur in feste Crotonsäure unlagert.

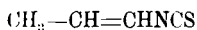
Allylsenföl.

Das ätherische Senföl, das aus dem schwarzen Senfsamen gewonnen wird, enthält als Hauptbestandtheil Allylisothiocyanat, wechselnde Mengen von Allylcyanid, Schwefelkohlenstoff und wahrscheinlich Spuren von Allylrhodanid¹⁵⁾.

Nach Will und Körner stammt das Allylcyanid des natürlichen Senföls vom myronsauren Kalium her, welches unter dem Einfluss des Myrosins nicht bloß in Senföl, Zucker und KHSO_4 , sondern auch in Schwefel und Cyanallyl zerfällt. Die beiden Forscher geben weiter an, dass bei der Einwirkung von Wasser auf das Senföl Allylcyanid gebildet wird. Da nun letzteres mit dem Crotonitril identisch, also kein Allyl- sondern ein Propenylderivat ist,



und zwischen ihm und dem Allylisothiocyanat des Senföls zweifellos ein genetischer Zusammenhang besteht, so ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass das natürliche Allylsenföl ein Gemisch von Propenyl und Allylisothiocyanat darstellt. Nach den Erfahrungen, die bei den Versuchen zur Synthese des sogenannten Allylcyanids gemacht worden sind, ist es ferner nicht ausgeschlossen, dass auch das künstliche Allylsenföl, welches ja auf ähnliche Weise wie das Allylcyanid gewonnen wird, die entsprechende Propenylverbindung



enthält.

Zur Beantwortung der hier aufgeworfenen Frage hätte ich in erster Linie das natürliche Senföl studiren müssen, ich unterliess dies jedoch vorläufig, da das ätherische Oel des Handels sehr häufig verfälscht ist. Bei der Untersuchung des synthetischen Allylsenföls schlug ich denselben Weg ein, den Kekulé und Rinne beim Allylcyanid gegangen waren.

10 g künstlichen Senföls — Kahlbaum'sches Präparat —

¹⁵⁾ Gildemeister und Hoffmann. Die ätherischen Oele.

wurden mit 80 g Natriumchromat und der entsprechenden Menge Schwefelsäure oxydirt. Nachdem die Reaction zu Ende war, verdünnte ich das Gemisch mit Wasser und destillirte die flüchtigen Säuren ab. Das Destillat, welches noch schwach nach Senföl roch, wurde mit Soda neutralisirt, eingedampft und der Abdampfrückstand nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure nochmals destillirt. Die übergelassene wässrige Lösung enthielt reichliche Mengen von Ameisensäure, denn sie reducirte Silber- und Quecksilberchloridlösungen. Dieselbe wurde mit Silbercarbonat mehrere Stunden unter Rückfluss gekocht, filtrirt und da das Filtrat beim Erwärmen noch starke Reduction zeigte, nochmals eine Stunde mit Silbercarbonat erhitzt, wiederum filtrirt und im Vacuum bei Zimmertemperatur bis zum Krystallisiren eingedampft. Ich erhielt auf diese Weise etwa 2 dg eines Silbersalzes, welches sich, wie die nachstehenden Silber- und Löslichkeitsbestimmungen zeigen, als Silberacetat erwies.

I. Erste Fraction des Silbersalzes.

0,0542 g des Salzes gaben 0,0352 g Ag.

II. Zweite Fraction des Silbersalzes.

0,0524 g des Salzes gaben 0,0340 g Ag.

In 100 Theilen Silbersalz:

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$\text{CH}_3\text{-COOAg}$		
Ag	64,66	65,1	64,88

Der Rest des Silbersalzes wurde mit einigen ccm Wasser übergossen und unter häufigem Umrühren zwei Stunden stehen gelassen. Die so erhaltene gesättigte Lösung, deren Temperatur 20° betrug, filtrirte ich durch ein trocknes Filter, wog sie ab und bestimmte ihren Gehalt an Silbersalz mittelst einer eingestellten Rhodankaliumlösung.

3,25 g der Lösung verbrauchten 2,15 ccm einer $\frac{1}{10}$ n-Rhodankaliumlösung, dies entspricht einem Gehalt von 0,0358 g Silberacetat, während dieselbe Menge bei 20° gesättigter Silber-

acetatlösung nach Raupenstrauch¹⁶⁾ 0,0336 g Silbersalz enthalten soll.

Das von mir untersuchte synthetische Allylsenföl enthält also zweifellos eine geringe Menge des Propenylisothiocyanates, denn nur aus letzterem kann bei der Oxydation Essigsäure gebildet werden.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Menge der Propenylverbindung, die bei der Synthese des Senföls entsteht, viel grösser ist, als ich in dem untersuchten Präparate gefunden habe, dass jedoch beim Fractioniren, namentlich beim Arbeiten in grösserem Maassstabe, dieselbe bei den höher siedenden Antheilen zurückbleibt. Die Propenylverbindungen sieden nämlich ausnahmslos höher als die correspondirenden Allylderivate. Die Untersuchung wird fortgesetzt und ich hoffe bald weitere Beweise für die hier ausgesprochene Ansicht zu erbringen.

¹⁶⁾ Monatsh. f. Chem. **6**, 585.