©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Uber das Crotonaldoxim

von

Titus Schindler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

Das Oxim des Crotonaldehyds wurde bisher noch nicht dargestellt. Über Anregung des Herrn Prof. Lieben habe ich diese Verbindung einer eingehenderen Untersuchung unterzogen und theile im Folgenden meine Beobachtungen hierüber mit.

Darstellung des Crotonaldoxims.

Zur Darstellung des Crotonaldoximes wurde der Crotonaldehyd, der nach der Angabe von Lieben und Zeisel[1] gewonnen war, verwendet, und zwar die Fraction 100—110° C. Zu einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat wurde die zur Neutralisation nöthige Menge von Natriumcarbonat in wässeriger Lösung unmittelbar vor der Ausführung des Versuches zugegossen und umgeschüttelt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, und hierauf Crotonaldehyd mittelst Tropftrichters langsam unter fortwährendem Umschütteln zufliessen gelassen; hiebei trat gegen Beendigung der Reaction Erwärmung bis ungefähr Blutwärme ein. Beim Eintragen der letzten Partien Crotonaldehyds wurde mit Wasser gekühlt. Die Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass 1·5 Moleculargewichte Hydroxylaminchlorhydrat für 1 Molekül Crotonaldehyd zur Anwendung kamen. Nach beendigter

[1] M. 1, S. 20.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Reaction wurde sofort mit Äther ausgeschüttelt, der Äther aus dem Wasserbade bis auf ungefähr den zehnten Theil abdestillirt und der Rest in einem Becherglase der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nach der Verdunstung des Äthers hinterblieb ein eigenthümlich riechendes Öl, aus welchem derbe, grob gestreifte Prismen auskrystallisirten. Nach dem Absaugen derselben schied sich aus der öligen Mutterlauge bei längerem Stehen eine weitere Menge Krystalle ab. Das neben den Krystallen jedesmal in beträchtlicher Menge gewonnene Öl, das auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringen war, soll weiter unten besprochen werden. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und heissem Benzol. Als bestes Mittel zum Umkrystallisiren erwies sich das letztere. Die aus Benzol gewonnenen Krystalle sind farb-, geruchlos und an der Luft flüchtig. Die zu wiederholtenmalen umkrystallisirte Substanz schmolz bei 119—120° C.

Es ist nicht räthlich, von obigem Gang der Darstellungsweise abzugehen, da schon unbedeutende Abänderungen derselben die Ausbeute, die höchstens 50% an in Äther löslichen Producten ergibt, stark herabdrücken oder die Gewinnung des Oximes völlig vereiteln.

Die im Vacuum bis zur constanten Gewichtsabnahme getrocknete Substanz ergab, mit Bleichromat und vorgelegtem Bleisuperoxyd verbrannt, folgende Zahlen:

I. 0·1665 *g* Substanz lieferten 0·3430 *g* CO_2 und 0·1275 *g* H_2O.

II. 0·1780 *g* Substanz lieferten 0·3666 *g* CO_2 und 0·1425 *g* H_2O.

III. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl[1] ergab:

0·2602 *g* Substanz lieferten 0·049516 *g* Ammoniak, welches 7·25 *cm*³ HCl vom Titre 0·0146639 neutralisirte, woraus sich der Stickstoff mit 0·042184 *g* berechnet.

---

[1] Da dies meines Wissens nirgends hervorgehoben ist, glaube ich auf die Anwendbarkeit der Kjeldahl'schen Methode zur Analyse von Isonitrosoverbindungen besonders hinweisen zu sollen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für C_4H_7NO
	I.	II.	III.	
Kohlenstoff	56·22	56·15	—	56·44
Wasserstoff	8·45	8·8	—	8·3
Stickstoff.	—	—	16·21	16·49.

Crotonsäurenitril.

27 *g* des Oximes wurden mit 32·5 *g* Essigsäureanhydrid versetzt; das Oxim, welches ohne Lösungsmittel hiebei zur Anwendung kam, löste sich beim Zusatz von Essigsäureanhydrid sofort unter bedeutender Wärmeentwicklung. Das Reactionsproduct wurde noch ungefähr 2 Stunden unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erhitzt, wobei langsam Bräunung eintrat; hierauf wurde mit Wasser verdünnt und die entstandene Essigsäure durch Zusatz von Natriumcarbonat möglichst genau neutralisirt. Der Destillation unterworfen, ging mit den Wasserdämpfen ein stark, jedoch nicht unangenehm riechendes Öl über; durch eine Reihe von Destillationen des übergegangenen Wassers gelang es noch einiges Öl zu gewinnen. Nachdem dieses gesammelt und mit frisch geschmolzenem $CaCl_2$ getrocknet war, wurde es mehrmals fractionirt. Die Hauptfraction siedet bei 117·4—118·4° C. corr. (Fadenreduction bei einem Drucke von 743·5 *mm* beträgt 3·8°).

Die Verbrennung mit Bleichromat ergab folgendes Resultat:

I. 0·1861 *g* Substanz lieferten 0·4865 *g* CO_2 und 0·1243 *g* H_2O.

II. 0·1215 *g* Substanz lieferten 0·3190 *g* CO_2 und 0·0820 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C_4H_5N
	I.	II.	
Kohlenstoff....	71·3	71·6	71·7
Wasserstoff..	7·4	7·5	7·44.

Als specifisches Gewicht wurde ermittelt für 0° C. 0·8468, für 23° C. 0·8259, beide bezogen auf Wasser von 4° C.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Rinne und Tollens[1] geben für das aus Jodallyl und Cyankalium gewonnene Product als specifisches Gewicht bei 0° C. 0·8491, bei 15° 0·8351 an, bezogen auf Wasser von nicht angegebener Temperatur.

Diesen physikalischen Eigenschaften zufolge ist das von mir in angegebener Weise dargestellte Crotonsäurenitril wahrscheinlich identisch mit dem aus Allyljodid und Cyankalium gewonnenen. Ich habe mich überzeugt, dass auch im Geruch kein Unterschied zwischen Producten der einen und der anderen Darstellung besteht.

Dem aus Jodallyl und Cyankalium gewonnenen Cyanallyl wurde von Kekulé[2] die Formel $CH_3.CH:CH.CN$, von Tollens[1] und Pinner[3] $CH_2:CH.CH_2CN$ zugeschrieben. Bedenkt man, dass das vorliegende Product aus dem Oxim des α-Crotonaldehyds ($CH_3.CH:CH.CHNOH$) durch Wasserabspaltung gewonnen wurde, so kann nur ein dem eigentlichen Cyanallyl isomerer Körper vorliegen, und wenn es mit dem bisher bekannten Cyanallyl identisch ist, so kommt letzterem die Formel $CH_3.CH:CH.CN$ zu. Dass dies der Fall ist, wird durch eine im hiesigen Laboratorium von F. Lippmann in dieser Richtung ausgeführte neuerliche Untersuchung des sogenannten Allylcyanids, welche gleichzeitig mit der meinigen publicirt wird, vollauf bestätigt.

Zum Überflusse habe ich noch festgestellt, dass das von mir dargestellte Crotonsäurenitril in sein Bibromadditionsproduct übergeführt und mit Salzsäure verseift dasselbe Dibrombutyramid und dieselbe zugehörige Säure, nämlich die $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure liefert, die F. Lippmann aus Cyanallyl erhalten hat.

Bezüglich der Ausbeute an Crotonsäurenitril will ich noch erwähnen, dass dieselbe eine gute ist, indem 60% von der theoretisch zu erwartenden Menge thatsächlich gewonnen werden.

Bromaddition zum Crotonsäurenitril und Verseifung desselben.

Versetzt man Crotonsäurenitril mit Brom, so färbt sich die Flüssigkeit schon nach Zusatz von wenigen Tropfen bräunlich,

---

[1] A. 159, 105.
B. 6, 386.
[3] B. 12, 2053.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

so dass das Ende der Reaction an der dauernden Färbung durch Brom nicht zu erkennen ist. Es wurde daher eine abgewogene Menge Crotonsäurenitril (5 *g*) mit der abgewogenen theoretischen Menge Brom versetzt. Die Ausführung wurde folgendermassen vorgenommen: Zum Crotonsäurenitril, das in einer Stöpselflasche unter Eiskühlung sich befand, wurde die theoretische Menge Brom aus einer Pipette langsam zutropfen gelassen; hiebei war keine heftige Reaction bemerkbar. Nach beendeter Einwirkung wurde ungefähr 48 Stunden stehen gelassen; der Geruch nach Brom war verschwunden, aber an Stelle desselben ein schwach stechender, charakteristischer Geruch getreten, gleichzeitig waren beim Öffnen der Flasche nur schwache Bromwasserstoffnebel zu bemerken. Nun wurde mit sehr concentrirter Salzsäure versetzt und unter zeitweisem Umschütteln abermals 48 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit war Alles gelöst, bis auf weniges, obenauf schwimmendes Harz, und das anfangs dunkelrothbraune, undurchsichtige Flüssigkeitsgemenge war gelblich durchsichtig geworden. Nun wurde in ein Becherglas gegossen und mit Wasser verdünnt; es fiel sofort ein reichlicher krystallinischer Niederschlag heraus, der abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen wurde. Derselbe ist in Äther löslich, aus welchem er beim Verdunsten auskrystallisirt. Als bestes Mittel zum Umkrystallisiren erwies sich heisses Chloroform, aus dem die Substanz beim Erkalten in farblosen, mikroskopischen Prismen ausfällt. Die durch Absaugen und Waschen mit kaltem Chloroform von den Mutterlaugen getrennten und scharf abgepressten Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 148—150° C. unter Zersetzung, nach wiederholtem Umkrystallisiren jedoch 148 bis 149° C. unzersetzt.

Das Filtrat von dem oben erwähnten Niederschlag wurde mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Abdampfen ebenfalls Krystalle abgab. Da die feuchten Krystalle, die bei 120° schmolzen, saure Reaction zeigten, wurden dieselben mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschen, hierauf abgepresst und getrocknet. Der Schmelzpunkt ergab sich jetzt zu 148—149° C.; daher wurden dieselben mit den obig gewonnenen vereinigt:

Die Analyse dieses Körpers ergab:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

I. 0·2283 *g* Substanz lieferten 0·1649 *g* CO_2 und 0·0596 *g* H_2O.

II. Die Brombestimmung nach Carius ergab:
0·2052 *g* Substanz lieferten 0·3127 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_7NOBr_2$
Kohlenstoff	19·7	—	19·59
Wasserstoff	2·9	—	2·87
Brom	—	64·93	65·3.

Die gefundenen Zahlen stimmen auf ein Dibrombuttersäureamid.

Die sauren Waschwässer des aus Äther erhaltenen Antheiles der Krystalle wurden gesammelt und im Vacuum verdunsten gelassen. Es schieden sich Krystalle aus, die abgepresst und getrocknet den Schmelzpunkt 87—90° ergaben. Der letztere stimmt mit dem der $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure, welche aus α-Crotonsäure durch Br-Addition gewonnen wird.[1]

Die Beziehung zwischen den vorstehend besprochenen Körpern ist aus den folgenden Formeln deutlich zu entnehmen:

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
|	|	|	|
CH	CH	CHBr	CHBr
‖	‖	|	|
CH	CH	CHBr	CHBr
|	|	|	|
CH : N . OH	C : N	CO . NH_2	CO . OH
Crotonaldoxim	Crotonsäure-nitril	Dibrom-butyramid	Dibrom-buttersäure

Reduction des Oximes.

Die Reduction des Oximes wurde nach der Vorschrift von H. Goldschmidt[2] ausgeführt.

A. 137, 234; Am. 2, 12.

[2] Berichte, 1887, 728.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

5 *g* des Oximes wurden mit Natriumamalgam (4%) im molecularen Verhältniss reducirt. Die Reduction wurde in alkoholischer Lösung unter fortwährendem Zusatz von Eisessig, so dass die Flüssigkeit immer sauer reagirte, vorgenommen. Das Amalgam wurde nach und nach in kleinen Partien eingetragen. Nach vollendeter Reaction wurde mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge, nachdem vom Quecksilber abgegossen war, destillirt. Das Destillat, welches in verdünnter Salzsäure aufgefangen worden war, wurde auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, hierauf mit absolutem Alkohol aufgenommen und von den zurückbleibenden Krystallen, die sich als Chlorammonium erwiesen, abfiltrirt. Das alkoholische Extract wurde eingedampft, der Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen und mit festem Ätzkali versetzt und destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein ölartiger Körper von durchdringend ammoniakalischem Geruch über. Da dieses Öl in Wasser ziemlich leicht löslich war, wurde es durch Eintragen von festem Kali aus der wässerigen Lösung abgeschieden, hierauf abgehoben und durch neuerliches Eintragen von frisch geschmolzenem Kali völlig getrocknet.

Die Fractionirung ergab zwischen 81—85° C. eine Hauptfraction, die zu den Analysen verwendet wurde. Eine genaue Siedepunktbestimmung war bei der geringen Menge Substanz nicht ausführbar. Die bereits erwähnte Fraction (81—85°) wurde nunmehr mit verdünnter Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt und dieses mit $PtCl_4$ gefällt. Das gewonnene Doppelsalz ist gelb und zeigt unter dem Mikroskope schön entwickelte sechsseitige Tafeln. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 193° C. unter Zersetzung.

Die Analyse der vacuumtrockenen Substanz ergab:

0·3450 *g* Substanz lieferten 0·1220 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7NH_2HCl)_2PtCl_4$
Platin...	35·3	35·56

Die Platinzahl stimmt auf obige Formel, lässt jedoch unentschieden, ob der Körper $(C_4H_9NH_2HCl)_2$ oder $(C_4H_7NH_2HCl)$ ent-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

standen ist, indem der nascirende Wasserstoff an der Stelle der doppelten Bindung sich hätte anlagern können und so ein normales primäres Butylamin entstanden wäre. Es war daher nothwendig, den ungesättigten Charakter des Körpers zu erweisen. Nachdem eine Vorprobe die Additionsfähigkeit des in Wasser gelösten Chlorhydrates gegen Brom erwiesen hatte, wurde an die quantitative Bestimmung geschritten.

L. Henry[1] gibt an, dass das Chlorhydrat des Allylamins glatt Brom addirt, und dass das Chlorhydrat des Dibrompropylamins dadurch entsteht. Ich selbst habe mich überzeugt, dass das Chlorhydrat eines gesättigten Amins (Äthylamin) sich durch die geringste Menge Bromwassers deutlich und bleibend gelb färbt.

Die Lösung des Crotylaminchlorhydrates wurde zu dem Zwecke zur Trockene gedampft; dasselbe bildet weisse, sehr hygroskopische Nadeln. Diese wurden im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, hierauf mit Wasser aufgenommen und mit Bromwasser titrirt.

Es ergab sich folgendes Resultat:

0·1380 *g* Substanz verbrauchten 70·25 *cm³* Bromwasser vom Gehalte 0·0028332 *g* Brom pro Cubikcentimeter bis zum Eintritt der Bläuung von Jodkaliumstärkelösung.

	Verbraucht	Berechnet für $C_4H_9Br_2NHCl$
Br	0·1990323	0·2054.

Hienach addirt die Substanz thatsächlich zwei Atome Brom, und es dürfte daher dieses Reductionsproduct wesentlich Crotylamin sein.

Das gebromte Chlorhydrat desselben gibt auf Zusatz von Platinchlorid rothgelbe Krystalle; eine Analyse derselben wurde von mir nicht ausgeführt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, mehrerer negativer Versuche Erwähnung zu thun. Bei der Darstellung des Oximes des Crotonaldehyds bildet sich, wie schon eingangs gezeigt, ein

[1] Berichte, 8, 399.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

öliger Körper, aus dem die Krystalle des beschriebenen Crotonaldoxims, so oft sie auch von der Mutterlauge getrennt wurden, bei langem Stehen fortfuhren, sich auszuscheiden. Die Ausbeute an diesem nicht krystallisirbaren Product übertrifft die an krystallisirbarem Oxim um das Doppelte. Eine Verbrennung der nicht gereinigten Substanz ergab annähernd dieselbe Zusammensetzung, wie ich sie für das krystallisirbare Product gefunden habe, nämlich H = 8·3, C = 54·8 (theoretisch 8·3 H, 56·44 C). Bis nun war ich nicht im Stande, eine Reinigungsmethode für dieses zweite Reactionsproduct auszufinden; weder die Wasserabspaltung, noch die Reduction, noch eine vorgenommene Äthylirung führten zu einem fassbaren Körper. Ebenso missglückte der Versuch einer fractionirten Destillation im Vacuum, wobei sich der Körper zersetzt. Bemerkenswerth ist, dass diese Substanz sich dem Essigsäureanhydrid gegenüber so verschieden von dem Crotonaldoxim verhält. Es wurden in derselben Weise, wie dies bei der Darstellung des Crotonsäurenitrils beschrieben wurde, nur äusserst geringe Mengen eines Öles gewonnen, das einen Nitrilgeruch besass, der Rest der Substanz war total verharzt; es ist nicht ausgeschlossen, dass hier ein isomeres Crotonoxim vorliegt, welches nicht zur Classe der Nitrilaldoxime gehört, das krystallisirte Oxim ist hingegen dieser Gruppe von Verbindungen einzureihen. Im Sinne der Auseinandersetzungen von Hantsch[1] über die stereochemisch isomeren Oxime kommt demselben die Configuration

$$\begin{array}{l} C_3H_5-C-H \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad N-OH \end{array}$$

zu.

---

[1] Berichte, 1891, 7, 13.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: 100_2b

Autor(en)/Author(s): Schindler Titus

Artikel/Article: Über das Orotonaldoxim. 361-369