

zu thun hatten, dass die Reaction demnach nicht völlig unserer Voraussetzung entsprechend verlaufen, sondern ein Molekül Aether mit in dieselbe eingetreten war.

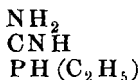
Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2829 Grm. gaben 0.4283 Grm. Kohlensäure und 0.2006 Wasser.  
0.2270 Grm. gaben 30.0 Cubikcentimeter N bei 4° und 755 Mm.,  
entsprechend 0.0366 Grm. N.

	gefunden	berechnet für $C_3H_6NP$
C	41.25	41.37
H	7.88	6.90
N	16.12	16.09

Die geringe Ausbeute an Cyan-Aethylphosphid gestattete uns nicht, weitere Versuche mit diesem Körper anzustellen; als Beweis für die Anwesenheit von Aethyl in der Verbindung wollen wir nur anführen, dass beim Behandeln mit Oxydationsmitteln deutlich das Auftreten von Aldehyd zu bemerken ist.

Wenn es uns gelingt, grössere Quantitäten dieses Körpers zu erhalten, werden wir versuchen, nach dem Vorgange von Erlenmeyer, daraus das Guanidin



darzustellen.

Wir beabsichtigen weiter die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Chlorkohlenoxyd, sowie die Einwirkung desselben auf Eisen und Säurechloride zu studiren, und hoffen, der Chemischen Gesellschaft auch hierüber bald Mittheilung machen zu können.

Laboratorium des Herrn Wurtz, Paris, 20. Februar 1870.

### 53. Ad. Claus: Zur Kenntniss der festen Crotonsäure.

(Eingegangen am 25. Februar. Verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

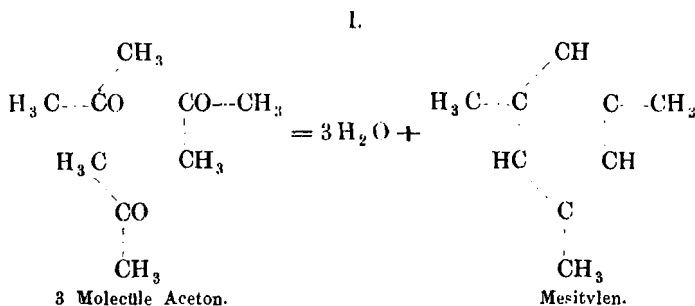
In dem letzten Hefte dieser Berichte sind von dem Turiner und Petersburger Herrn Correspondenten Mittheilungen gemacht über Discussionen, die sich auf die Constitution der verschiedenen Crotonsäuren beziehen: es möchte daher nicht ohne Interesse sein, daran anknüpfend eine, wenn auch vereinzelt Thatsache kurz anzuführen. — Schon gleich, nachdem mir die schöne Arbeit Kekulé's über die Condensation des Acetaldehyd's zu Crotonaldehyd bekannt wurde, veranlasste mich die Auffassung, die Kekulé für die Constitution der aus dem letzteren entstehenden, festen Crotonsäure gegeben hatte, mit meinen, von meiner frühern Arbeit über die aus künstlichem Cyanallyl dargestellte Crotonsäure noch aufbewahrten Präparaten einige Reactionen vorzunehmen. Vor Allem schien mir die Zersetzung der Croton-

säure durch schmelzendes Kalihydrat von Wichtigkeit, insofern der schon mehrfach ausgesprochene Satz, dass für die Oelsäuren bei dieser Reaction die Spaltung zwischen den beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen erfolge, viel Wahrscheinlichkeit für sich hat.

In der That liefert die von mir aus künstlichem Cyanallyl dargestellte feste Crotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat keine Spur von Essigsäure,\*) vielmehr zerfällt sie, genau wie die Methacrylsäure von Frankland und Duppa, in Propionsäure und Kohlen-säure; zugleich aber scheinen sich (und das kann bei der lebhaften Wasserstoffentwicklung nicht auffallen) auch geringe Mengen von Buttersäure zu bilden, die ich jedoch bis jetzt noch nicht sicher durch die Analyse nachzuweisen vermochte. — Mit Berücksichtigung des oben erwähnten Satzes für die Zerlegung der Oelsäuren würde diese Thatsache für die von mir beschriebene Crotonsäure unzweifel-

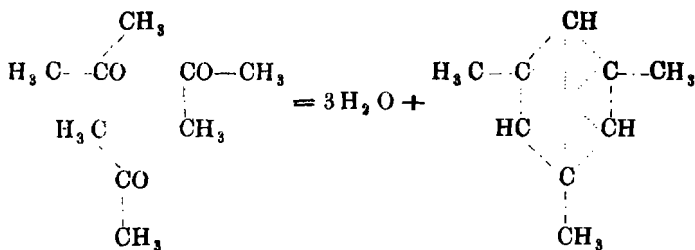
haft zur Structurformel  $\begin{array}{c} \text{CH}^2 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}^2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  führen, wie sie ja auch nach der, bis

jetzt für die Allylverbindungen wohl allgemein gültigen Auffassung *a priori* zu erwarten war. Ist die von Kekulé erhaltene Säure mit ihr identisch, so wird für die Condensation des Acetaldehyd's die von Lwow gegebene Erklärung als die richtige anzunehmen sein, und will man weiter aus diesem Condensationsvorgang einen Analogieschluss auf die Entstehung des Mesitylen's aus Aceton ziehen, so wird man den letzteren Vorgang nach einem der zwei folgenden Schemata auffassen und erklären müssen:



\*) Ich hatte in meiner Untersuchung über die Crotonsäure (Ann. d. Chem. und Pharm. CXXXI, 60) bei der Darstellung derselben aus Cyanallyl Essigsäure erhalten und deren Auftreten der Zersetzung der Crotonsäure beim Eindampfen in alkalischer Lösung zugeschrieben: eine irrthümliche Vermuthung, die hiermit ihre Berichtigung findet.

## II.



wobei denn, indem die punktirten Linien die neueintretenden Kohlenstoffbindungen bezeichnen sollen, in der ersten Gleichung Kekulé's Auffassung von der Structur des Benzolkern's, in der zweiten meiner Benzolhypothese Rechnung getragen wäre.

Freiburg i. B., den 22. Februar 1870.

#### 54. J. Y. Buchanan: Ueber Thebomilchsäure.

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Edinburgh. Eingegangen am 26. Februar, verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Thebomilchsäure ist von den Herren J. und H. Smith, den berühmten Morphinfabrikanten, in den aus der Türkei herstammenden Opiumsorten entdeckt worden. Stenhouse untersuchte sie und fand, dass sie dieselbe Zusammensetzung besass, wie die gewöhnliche Milchsäure, von welcher aber, nach den Herren Smith, sie sich durch eine Verschiedenheit in der Krystallform der Kupfer- und Morphin-Salze unterscheiden sollte. Um die Frage zu entscheiden, beschloss ich die entsprechende gechlorte Säure darzustellen.

Das für diese Untersuchung nöthige Material verdanke ich der Freundlichkeit der Herren Smith, welche mir eine grosse Quantität reines Calciumthebolactat zur Verfügung stellten. Dieses Salz wurde bei 150° getrocknet, und mit zwei Molekülen fünffach Chlorphosphor destillirt. Der Rückstand war Chlorcalcium. Das Destillat wurde bis 111° wieder abdestillirt und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Der resultirende Aether, nachdem er gewaschen, getrocknet und rectificirt ward, zeigte alle Eigenschaften des aus gewöhnlicher Milchsäure dargestellten Chlorpropionsäureäthers. Er siedete bei 144°, besass denselben Geruch und enthielt 26.34 statt 26.01 pCt. Chlors.

Der unter 111° siedende Theil wurde in bekannter Weise\*) und mit den nöthigen Vorsichtsmassregeln mit Wasser behandelt. Die so erhaltene Säure besass alle Eigenschaften der aus gewöhnlicher Milch-

\*) Compt. rend. LXVI, 1157.