

**163. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.**

(Eingegangen am 18. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

**VII. Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Jodallyl.**

Die merkwürdige Umsetzung, welche das Bichlorglycid (diese Ber. V. 360) beim Kochen mit alkoholischer Cyankaliumlösung erleidet, insofern unter Ammoniakentwicklung Tricarballylsäure gebildet\*) wird, führt natürlich zu der interessanten Frage, ob aus organischen Chloriden, Jodiden u. s. w., in deren Kohlenstoffkernen mehrfach untereinander gebundene Kohlenstoffatome vorhanden sind, allgemein Säuren mit mehr Carboxylgruppen, also mehrbasischere Säuren gebildet werden, als der Anzahl der Halogenatome entspricht. — Ich beabsichtige diese Frage in den verschiedensten Richtungen zu verfolgen und theile im folgenden zunächst das Resultat einer Untersuchung mit, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Kölver über das Verhalten des Jodallyls gegen überschüssiges Chlorkalium ausgeführt habe. —

Reines Jodallyl wurde mit 2 Mol. Cyankalium unter Zusatz von wenig Alkohol im Rohre eingeschmolzen und 2 Tage lang im Salzbad erhitzt: beim Oeffnen des erkalteten Rohres zeigte sich kein Druck und keine Spur von Ammoniakgeruch; als aber nun die ganze Masse in einem Kolben mit offenen Rückflusskühler erhitzt wurde, konnte Tage lang eine ununterbrochene Ammoniakentwicklung beobachtet werden. Um die Reaction zu beschleunigen wurde nach 3 Tagen eine wässrig-alkoholische Kalilauge zugegeben und solange mit Erhitzen fortgefahren, bis die Ammoniakausscheidung, die nach dem Kalizusatz sofort eine bedeutend gesteigerte geworden war, aufhörte. In der nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibenden Lösung ist, neben verhältnissmässig wenig crotonsaurem Kali, das Kalisalz einer festen krystallinischen Säure enthalten. Beide Säuren lassen sich leicht trennen, einmal dadurch, dass man nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure die Crotonsäure unter öfterer Erneuerung des Wasser abdestillirt, und dann den Rückstand mit Aether ausschüttelt, bei dessen Verdunstung die zweite Säure sich krystallinisch ausscheidet; oder dadurch, dass man unter Verlorengaben der Crotonsäure nach schwachem Uebersättigen der alkalischen Flüssigkeit mit Salpetersäure mittelst essigsauerm Blei fällt, wodurch das Bleisalz der festen Säure gleich ziemlich rein ausgeschieden wird.

\*) Wir haben durch den Versuch, das trage ich meiner frühern Mittheilung nach, constatiren können, dass schon nach alleinigem Erhitzen mit Cyankalium, ohne Kochen mit Kalihydrat, nicht unbedeutende Mengen von Tricarballylsäure in der Lösung vorhanden sind.

Die durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure krystallisirte in farblosen, mehr oder weniger zu Rosetten gruppirten Nadeln. Bis jetzt haben wir nur ein Silbersalz analysirt, das wahrscheinlich durch eine Spur crotonsäuren Silbers verunreinigt war, dessen Analyse aber keinen Zweifel lässt, dass wir es hier mit einer 2basischen Säure von der Formel:  $C_5H_8O_4$  zu thun haben: Gefunden wurden 18,02 pCt. C, 2,30 pCt. H und 61,72 pCt. Ag, während die Zusammensetzung:  $C_5H_8Ag_2O_4$  — 17,34 pCt. Ag, 1,74 pCt. H und 62,42 pCt. Ag verlangt: Uebrigens habe ich weiter aus einem nochmals gereinigtem Silbersalz 62,3 pCt. Ag erhalten. — Bei einer Verarbeitung von 30 Grm. Jodallyl wurden etwa 20 Grm. dieser Säure erhalten, mit deren genauerer Untersuchung ich soeben beschäftigt bin; doch kann ich wohl jetzt schon sagen, dass ich keinen Zweifel hege, dass dieselbe mit der Brenzweinsäure identisch ist: die krystallisirte Säure schmilzt etwa bei  $100^{\circ}$  C. und ihre Salze, deren Analysen ich in Kurzem werde mittheilen können, zeigen im Allgemeinen die Eigenschaften, die von den entsprechenden brenzweinsäuren Salzen angegeben werden. —

Es lag nach diesen Beobachtungen der Gedanken nahe, dass überhaupt alle organischen Verbindungen, die in ihrem Stammkern doppelt mit einander gebundene Kohlenstoffatome enthalten, unter geeigneten Umständen beim Behandeln mit Cyankalium zunächst Cyanwasserstoff zu assimiliren im Stande wären und dann bei fortgesetztem Kochen, oder noch schneller beim Erhitzen mit Kalihydrat, die Cyangruppe in die Carboxylgruppe überführen zu lassen vermöchten; dass also z. B. aus den sogenannten Oelsäuren auf diesem Wege einfach die um ein Kohlenstoffatom reicheren, zweibasischen Säuren der Bernsteinsäurereihe erhalten werden könnten u. s. w. — Allein eine Reihe von Versuchen, die ich zunächst mit Acrylsäure, Crotonsäure und Oelsäure ausführte, zeigten, dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass beim Kochen mit Cyankalium in alkoholischer Lösung einfach Blausäure entwickelt wird, ohne dass die Addition von Blausäure und weiter die Bildung einer zweibasischen Säure erfolgt; und in gleicher Weise verhält sich auch das Kalisalz der Aconitsäure mit 2 Atomen Base gegen Cyankalium — auch hier wird nicht die gehoffte 4basische Säure erhalten, sondern es resultirt wieder unveränderte Aconitsäure. —

Demnach tritt nur bei gleichzeitiger Cyansubstitution für ein Halogenatom diese interessante Blausäureaddition ein, und ich beabsichtige nun weiter zu untersuchen, ob auch halogenisirte Säuren, deren Kerne doppelt mit einander gebundene Kohlenstoffatome enthalten, wie z. B. Chlorcrotonsäure unserer Reaction fähig sind: man müsste begreiflicherweise in diesem Fall aus der letzteren Säure eine 3 basische Säure (Tricarallylsäure?) erhalten. —

Zum Schluss möchte ich hier erwähnen, dass ich, da bei der oben erwähnten Darstellung der Brenzweinsäure nicht unbedeutende Mengen von Crotonsäure erhalten wurden, das Verhalten derselben beim Schmelzen mit Kali wiederholt und dabei die Angabe Kekulé's, dass dabei nur Essigsäure gebildet wird, vollkommen bestätigt gefunden habe. Meine frühere irrthümliche Angabe, nach der Propionsäure entstehen sollte, erkläre ich mir dadurch, dass ich ein altes, durch Buttersäure verunreinigtes, Präparat für den erwähnten Versuch verwendete. —

#### 164. Julius Thomsen: Ueber die Angaben des Quecksilbercalorimeters.

(Dritte Mittheilung.)

(Eingegangen am 6. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Schon zwei Mal früher habe ich in diesen Berichten die Unsicherheit der Angaben des Quecksilbercalorimeters in besonderen Mittheilungen besprochen, komme aber hier wieder auf diesen Gegenstand zurück, gelegentlich einer Mittheilung des Hrn. P. A. Favre: „*Observations sur les critiques dont le calorimètre à mercure a été l'objet*," welche in *Annales de chimie et de physique* (4) XXVI sich befindet.

Es ist mir sehr angenehm, dass eben dieser Gelehrte, der das Quecksilbercalorimeter in die Wissenschaft eingeführt hat und von allen Forschern die genaueste Kenntniss der Eigenthümlichkeiten dieses Apparats besitzen muss, sich über diesen Gegenstand geäußert hat, obgleich seine geschätzte Mittheilung erst ziemlich spät erschienen ist.

Die Frage über die Zuverlässigkeit der Angaben des genannten Calorimeters ist nämlich eine für die Wissenschaft sehr wichtige Frage, weil mehrere, besonders französische Naturforscher, mit diesem Calorimeter arbeiten und der Werth, den man ihren Resultaten beilegen kann, demnach ganz von Beantwortung dieser Frage abhängig ist.

Hr. Favre ist mit mir einverstanden, dass die Angaben der älteren Quecksilbercalorimeter als unsicher zu betrachten sind, besonders wo es sich um schwächere Wärmephänomene handelt, und dass die Ursache der Unsicherheit in der Unvollkommenheit der Construction der älteren Calorimeter zu suchen ist. Hr. Favre ist aber der Meinung, dass die Angaben der neueren, verbesserten Quecksilbercalorimeter als genau anzusehen sind und demnach volles Vertrauen verdienen. In dieser Beziehung bin ich mit dem geehrten Forscher nicht einverstanden, und ich werde mich hier auf diesen Punkt beschränken.