

Derselbe macht auch <sup>1)</sup>, wie ich erwähnen muss, die hier bestätigte frappirende Angabe, dass der Siedepunkt des reinen Allylkohols von 97° durch Wasserzusatz auf 88–89° herabsinkt. Von den Derivaten des Allylkohols will ich zunächst das Bibromhydrin erwähnen, das, durch directes Bromiren mit Capillarheber dargestellt, bei 217° siedet und folgende Zahlen giebt, die seine Reinheit bekunden. Angewandt 0.6730 Gr. Subst., gefunden 1.1658 Gr. Ag Br = 73.74 pCt. Brom. Die Formel C<sup>3</sup> H<sup>6</sup> OBr<sup>2</sup> verlangt 73.39 pCt. Brom.

Das mit Jodphosphor aus dem Allylkohol erhaltene Allyljodid siedet bei 101° C., und dessen Quecksilberverbindung schmilzt bei 135° C.

Alle diese Verbindungen sind so charakteristisch, und die Eigenschaften des so erhaltenen Allylkohols stimmen so völlig mit den Angaben von Tollens überein, dass ein Zweifel über die Natur dieses Alkohols nicht mehr auftauchen kann.

Chem. Laborat. d. Polytechn. Carlsruhe.

### 399. J. van 't Hoff: Beiträge zur Kenntniss der Cyanessigsäure.

(Eingegangen am 19. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Ueber diese Säure und Abkömmlinge liegen bis jetzt nur einige Angaben vor von Hugo Müller, Kolbe, Mewes, Wheeler und Hübner, da sie meistens nur als Zwischenstadium dient, um zur Malonsäure zu gelangen, weil aber vor Kurzem über die Darstellung dieser letzteren Säure in Händen einiger Chemiker Schwierigkeit entstanden ist, so habe ich mir die Cyanessigsäure erwählt, um ihre Darstellung und Eigenschaften, sodann ihre Ueberführung in Malonsäure etwas näher zu studiren. Die Säure wurde aus Chloressigäther erhalten, und zwar bei Berücksichtigung von einigen Bedingungen in fast quantitativer Menge.

Verhalten der Cyanessigsäure bei Erwärmung. Fast reine, nur etwas gelb gefärbte krystallisirte Cyanessigsäure, deren Stickstoffgehalt (15.9 pCt.) der geforderten Zahl (16.4 pCt.) ziemlich nahe kommt, entwickelt, nach Schmelzung gegen 80°, bei 165° Kohlensäure, während eine Flüssigkeit überdestillirt, die hauptsächlich aus Acetonitril besteht. Der zwischen 70° und 90° übergehende Theil erhält zwar etwas zu wenig Stickstoff (32.9 pCt.), giebt aber mit Kali unter Ammoniakentwicklung Essigsäure, die durch das Silbersalz bestimmt wurde.

Gefunden 64.41 pCt.; gefordert 64.45 pCt.

<sup>1)</sup> Annalen d. Chem. u. Pharm. 158, S. 104.

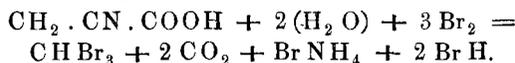
Cyanessigsäureäthyläther. Diese von Hugo Müller uns angegebene Verbindung stellte ich aus Cyanessigsäure, gelöst in Alkohol vermittelst Salzsäure dar. Unter diesen Umständen wird schon nach kurzer Zeit Chlorammonium, wahrscheinlicher aber Malonsäure, oder vielmehr daneben deren Aether gebildet; man fügt bald nach der Sättigung mit Salzsäure Wasser zu, hebt den Aether ab, und schüttelt aus dem wässrigen Theil nochmals mit Aether aus. Der Siedepunkt liegt etwa bei  $207^{\circ}$ ; wenigstens stimmt dieser Theil im Stickstoffgehalt mit Cyanessigäther:

Gefunden 11.83 pCt.; gefordert 12.38 pCt.

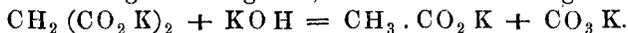
Cyanacetamid. Cyanessigäther löst sich leicht in Ammoniak, während sich bei Eindampfung das Amid absetzt, das sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt. Es schmilzt bei  $105^{\circ}$  und ist theilweise unzersetzt flüchtig. Die Analyse gab:

Stickstoff 33.94 pCt.; gefordert 33.33 pCt.

Einwirkung von Brom auf Cyanessigsäure. Cyanessigsäure nimmt in wässriger Lösung in der Kälte ein Molekül Brom auf; bei gelinder Erwärmung tritt eine Reaction ein, wobei sich Kohlensäure und Bromwasserstoff entwickeln, während sich Bromammonium ausscheidet; Wasser fällt aus der erhaltenen Lösung ein schweres Oel von den Eigenschaften des Bromoforms aus, während die davon getrennte Flüssigkeit an Aether eine Säure abgibt, mit deren Untersuchung ich jetzt beschäftigt bin; theilweise verläuft die Reaction also nach folgender Formel:



Umwandlung von Cyanessigsäure in Malonsäure. Vermittelst Kali konnte ich unter gewissen Bedingungen bis zu 80 pCt. der theoretischen Ausbeute gelangen; einen Verlust hatte ich hierbei immer durch Bildung von Essigsäure, wahrscheinlich in folgender Art:



Um diese Schwierigkeit abzustellen habe ich die Beobachtung benutzt, dass Salzsäure im Stande ist Cyanessigsäure in Malonsäure überzuführen; die wässrige Lösung der ersten wird dazu mit Salzsäure gesättigt, wobei sich Chlorammonium ausscheidet; ich hoffe in dieser Weise die Ausbeute noch vergrössern zu können.

Die Untersuchung des Malonnitrils, das ich aus Malonsäureäthyläther darstellte, habe ich unterlassen, als ich sah, dass Hr. Osterland sich damit beschäftigt. Schliesslich will ich noch mittheilen, dass Natriumäthylat auf Malonsäureäther einwirkt, wahrscheinlich unter Ausscheidung von Natriummalonsäureäther, wovon ich mir für die Bildung der Homologen von Malonsäuren einige Resultate verspreche.

Utrecht, 17. October 1874.