

Ich habe Vorbereitungen getroffen, diesen Versuchen eine grössere Ausdehnung zu geben, und werde ausführliche Mittheilungen in der nächsten Zeit a. a. O. folgen lassen.

Wien, 24. Jänner 1875. Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

31. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 26. Januar.)

XIX. Brenzweinsäure aus Jodallyl.

Wie ich in einer früheren Notiz (diese Ber. V, 612) mittheilte, entsteht, ganz analog der Bildung von Tricarballoylsäure aus Dichlorglycid (vergl. diese Ber. V, 360), beim Behandeln von Jodallyl mit überschüssigem Cyankalium ein Dicyanid, welches durch Kochen mit Kalihydrat eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung der Brenzweinsäure entstehen lässt. — In Gemeinschaft mit Hrn. Hörmann habe ich schon vor längerer Zeit diese zweibasische Säure eingehender untersucht und wir haben deren Identität mit der gewöhnlichen, längst bekannten Brenzweinsäure Arppe's mit aller Sicherheit nachgewiesen. — Ohne hier auf eine ausführliche Beschreibung unserer Untersuchung, die ich an anderem Orte geben werde, einzugehen, möchte ich nur eine neue, von uns aufgefundenen Thatsache hervorheben, die von allgemeinerem theoretischen Interesse sein dürfte. Während nämlich die gewöhnliche Brenzweinsäure nach den bis jetzt bekannten Untersuchungen leicht durch Erhitzen in ihr Anhydrid übergeführt wird, kann die ihr isomere Aethylmalonsäure nach den Angaben der HH. Wislicenus und Urech (vergl. Ann. 165, 95) ein analoges Anhydrid nicht bilden, sondern erleidet sehr leicht, schon unter 160° C., Zerlegung in Kohlensäure und Buttersäure; ganz richtig ist dieses von Hrn. Wislicenus als einer der wesentlichsten Unterschiede der beiden genannten Säuren hervorgehoben worden. Allein unter allen Umständen trifft es doch nicht zu — denn nur wenn man die Brenzweinsäure schnell bis über die Siedetemperatur ihres Anhydrides (etwa bis zu 250° C.) erhitzt, wird dieses glatt, und ohne merkliche Kohlensäurebildung unter einfacher Wasserabscheidung gebildet; wenn man dagegen die Brenzweinsäure längere Zeit einer Temperatur von etwa 200—210° C. aussetzt, dann tritt auch bei ihr, wenigstens für einen Theil der erhitzten Masse, die Spaltung in Kohlensäure und Buttersäure ein. Sowohl für die aus Jodallyl, wie für die aus Weinsäure dargestellte Brenzweinsäure haben wir das aufsicherste nachgewiesen, ohne jedoch, auch wenn das Erhitzen noch so lange fortgesetzt wurde, jemals eine vollständige Umsetzung in diesem Sinne erzielen zu können. Eine nicht unbeträchtliche Menge

von Anhydrid bleibt immer, wenn die Temperatur nicht höher gesteigert wird, im Destillirkölbchen zurück. Da wir diese Beobachtung zuerst an der aus Jodallyl dargestellten Säure machten, so glaubten wir Anfangs, in ihr ein Gemisch von Aethylmalonsäure und Brenzweinsäure unter Händen zu haben; allein das ist entschieden nicht der Fall: denn einmal lässt sich diese Säure bei rascher Destillation eben so glatt, wie die aus Weinsäure bereitete Brenzweinsäure, unter Bildung von nur Spuren Kohlensäure, in Anhydrid überführen — dann aber erleidet, wie schon gesagt, auch die letztere bei langsamen Erhitzen eine theilweise Zersetzung in Kohlensäure und Buttersäure — und endlich tritt bei beiden Säuren eine Kohlensäurebildung niemals schon bei 160° C., wie es bei der Aethylmalonsäure der Fall ist, ein, sondern erfolgt immer erst bei etwa 200° C. — Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass auch für die Aethylmalonsäure beim raschen Erhitzen auf höhere Temperatur eine Anhydridbildung möglich sein dürfte, und dann würde der wesentliche Unterschied beider Säuren durch die verschiedenen Temperaturen gegeben sein, bei denen ihre Zersetzungen eintreten. — Leider steht mir keine Aethylmalonsäure zu Gebote, mit der ich diesen Versuch selbst ausführen könnte, immerhin aber scheint mir auch die nur für die Brenzweinsäure festgestellte Thatsache insofern von besonderer Wichtigkeit zu sein, als wir hier für denselben Körper je nach der Temperatur (und zwar nicht einmal innerhalb weiter Grenzen) zwei Zersetzungen eintreten sehen, die so verschieden sind, dass wir für differente Verbindungen das Eintreten der einen oder der andern als durch die chemische Structur derselben bedingt erklären würden. —

XX. Einwirkung von Cyankalium auf organische Halogenverbindungen.

Die in der vorigen Notiz mitgetheilten, an dem Jodallyl gemachten Erfahrungen führten mich zu dem nabeliegenden Gedanken, die gleiche Reaction auch an dem, mit dem Chlorallyl isomeren, einfach gechlorten Propylen zu studiren, ob dabei nun ebenfalls gewöhnliche Brenzweinsäure, oder ein Isomeres derselben — etwa Dimethylmalonsäure — entstehen möchte. In jedem Fall versprach der Vergleich der beiden Reactionen einen Aufschluss darüber zu geben, in welcher Weise die Cyanwasserstoffaddition vor sich geht, das heisst an welche Stellen dabei mit Vorliebe die Cyangruppe tritt. — Auch die hierauf bezüglichen Versuche habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Hörmann ausgeführt, und zwar diente uns dazu gechlortes Propylen, das, nach der Vorschrift der HH. Friedel und Ladenburg (vergl. Ann. 142, 310) aus Aceton dargestellt, bei 28—30° C. siedete. Wir waren im höchsten Grade

überrascht, als wir bei unsern ersten Versuchen, die wir, genau wie es früher für das Jodallyl beschrieben wurde, anstellten, keine Spur einer organischen Säure¹⁾, weder einer flüchtigen (etwa einer Isocrotonsäure), noch einer krystallisirenden Säure erhielten. Natürlich wurden nun die Versuche vielfach unter Anwendung der verschiedensten Vorsichtsmassregeln und mit den verschiedensten Abänderungen wiederholt, jedoch stets mit dem nämlichen, vollständig negativen Erfolg.

Ob überhaupt das gechlorte Propylen fähig ist, sich unter Bildung eines organischen Mono- oder Dicyanid's mit Cyankalium umzusetzen oder nicht, vermögen wir nicht zu entscheiden. Jedenfalls haben wir experimentell nachweisen können, dass schon beim Kochen von gechlortem Propylen mit alkoholischer Cyankaliumlösung unter langsamer Ammoniakentwicklung ein gasförmiger Kohlenwasserstoff — allen seinen Reactionen nach Allylen — gebildet wird. Bei tagelang anhaltendem Kochen geht diese langsame Zersetzung ununterbrochen fort und wird die Reaction, auch wenn man nun alkoholische Kalilauge zusetzt, nicht viel beschleunigt, so dass wir bei Verarbeitung einigermaassen grösserer Mengen des gechlorten Propylens 3—4 Wochen lang das Kochen fortsetzen mussten, bis endlich die Ammoniak- und Kohlenwasserstoffentwicklung als beendet angesehen werden konnte. Destillirt man nun nach dem Neutralisiren mit verdünnter Schwefelsäure den Alkohol ab, so bleibt eine wässrige Lösung, die gar keine organische Substanz mehr enthält: der Kohlenstoff des Cyankaliums ist vollständig zu Kohlensäure oxydirt worden.

Zu den eben beschriebenen genau entsprechenden Resultaten führte eine andere Versuchsreihe, die wir mit dem sogen. Methylchloracetol in Betreff seines Verhaltens gegen Cyankalium ausführten. Auch hier ist das Fixiren eines analogen Dicyanids, oder die Ueberführung desselben in eine zweibasische Säure, ganz unmöglich. Bei vollständiger Durchführung der Reaction, die ebenfalls sehr langsam geht und wochenlang fortgesetztes Kochen erfordert, wird auch schliesslich nur Kohlensäure und Allylen, oder ein demselben naheverwandter Kohlenwasserstoff, erhalten. —

Im Anschluss an eine frühere Untersuchung (vergl. diese Ber. V, 613), welche für die Oelsäuren die Fähigkeit, sich direct Cyanwasserstoff zu addiren, ausschloss, habe ich Hr. Scheid veranlasst, die Einwirkung von Cyankalium auf die Trichlorcrotonsäure, resp. deren Aether, zu studiren; die ausführliche Beschreibung dieser interessanten Untersuchung muss ich mir für einen andern

¹⁾ Abgesehen von geringen Mengen einer braunen Harzsäure, die wohl der Oxydation des Alkohols ihre Entstehung verdankt.

Ort vorbehalten. Hier sei nur erwähnt, dass auch die Trichlorcrotonsäure keiner directen Umsetzung ihrer Chloratome mit Cyankalium fähig ist, sondern dass man aus ihr beim Behandeln nach der gewöhnlichen Cyanirungsmethode neben Kohlensäure nur ein Gemisch, wie es scheint, verschiedener Kohlenwasserstoffe erhält. —

Die im Vorstehenden kurz mitgetheilten Untersuchungen beweisen zunächst nur die einfache Thatsache, dass es auch in der fetten Reihe nicht unter allen Umständen, wie man bis jetzt wohl allgemein annahm, gelingt, aus Halogenverbindungen auf dem Wege der Cyanirung Carboxylderivate mit höherem Kohlenstoffgehalt darzustellen. Allein mit der Feststellung dieser Thatsache scheint mir doch nur der geringere Theil der Wichtigkeit derartiger Untersuchungen ausgedrückt. Denn wenn wohl nicht leicht Jemand der Ansicht widersprechen wird, dass es wesentlich von der Stellung, welche das mit der Cyangruppe neu einzuführende Kohlenstoffatom den in der Halogenverbindung enthaltenen Kohlenstoffatomen gegenüber einnehmen wird oder würde, abhängt, ob sein Eintritt in die Verbindung erfolgt oder nicht — so ist es klar, dass mit der Fortsetzung dieser Untersuchung und ihrer Ausdehnung auf möglichst viele Verbindungen der verschiedensten Structur uns das Mittel geboten ist, Aufschluss darüber zu erlangen, welche Kohlenstoffaneinanderlagerungen besonders leicht, welche schwer, und welche gar nicht erzielt werden können. Es wird uns damit die Hoffnung eines tiefern Einblicks in die Constructionen der Kohlenstoffkerne eröffnet, und ich brauche wohl kaum zu bemerken, dass ich nach allen Richtungen hin Versuche anstellen lasse, die uns in dieser Beziehung Aufschluss versprechen können.

Freiburg, 21. Januar 1875.

32. Alfred Kretzschmar: Ueber die Einwirkung einiger Säurechloride auf Amide.

(Eingegangen am 27. Januar.)

1) Einwirkung von Acetylchlorid auf Urethan und Oxamethan.

In einer im vorigen Jahre erschienenen Notiz¹⁾, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Salomon veröffentlichte, ist die Existenz des Acetylurethans und des Acetyloxamethans bewiesen worden. Wir

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 9, 290.