

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.

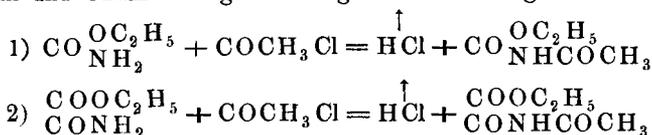
(Eingegangen am 27. Januar.)

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

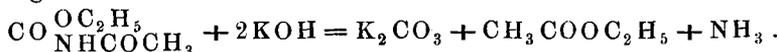
¹⁾ Journ. f. pr. Chem. 9, 290.

erhielten diese Verbindungen durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Urethan und Oxamethan gemäss folgenden Gleichungen:

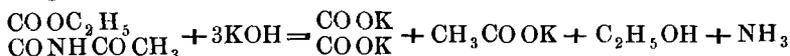


Das Verhalten dieser beiden Körper habe ich näher studirt, und zugleich die Einwirkung anderer Chloride auf eine Anzahl Amide einer Untersuchung unterworfen. Um mir den ruhigen Fortgang meiner weiteren Arbeiten zu sichern, erlaube ich mir die bisher erhaltenen Resultate in der Kürze mitzuthellen.

Zunächst entsprechen die Zersetzungen der beiden zuerst erwähnten acetylrten Körper nicht den im Voraus gehegten Erwartungen. Das Acetyl ist in diesen Verbindungen sehr lose gebunden und spaltet sich bei Einwirkung von Kali und Ammoniak sehr leicht wieder ab. So ging die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Acetylurethan folgendermaassen vor sich:



Acetyloxamethan gab mit alkoholischer Kalilauge oxalsaures Kali, essigsäures Kali, Ammoniak und Alkohol:



Ganz ähnlich verlief die Zersetzung der Körper mit alkoholischem Ammoniak.

2) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Urethan.

Werden äquivalente Mengen Benzoylchlorid und Urethan auf 150—160° längere Zeit erhitzt, so erhält man unter Austritt von Salzsäure und Kohlensäure einen prächtig krystallisirenden, bei etwa 163° schmelzenden Körper, dessen Analyse folgende Resultate gab:

$$\text{I) 0.229 Gr. Sbstz. gaben } \left\{ \begin{array}{l} 0.472 \text{ CO}_2 = 0.12873 \text{ C} = 56.2 \text{ pCt. C} \\ 0.1095 \text{ H}_2\text{O} = 0.01215 \text{ H} = 5.3 \text{ pCt. H} \end{array} \right.$$

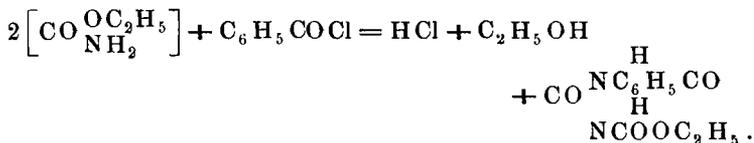
$$0.186 \text{ Gr. Sbstz. gaben } 19.5 \text{ CC. N} = 11.8 \text{ pCt. N}$$

$$\text{II) 0.143 Gr. Sbstz. gaben } \left\{ \begin{array}{l} 0.294 \text{ CO}_2 = 0.0802 \text{ C} = 56.1 \text{ pCt. C} \\ 0.07 \text{ H}_2\text{O} = 0.00777 \text{ H} = 5.4 \text{ pCt. H} \end{array} \right.$$

$$0.260 \text{ Gr. Sbstz. gaben } 28 \text{ CC. N} = 11.7 \text{ pCt. N.}$$

Es lässt sich daraus die empirische Formel berechnen. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$. Aus der Vergleichung derselben mit dem Vorgang der Reaction ist ersichtlich, dass 2 Moleküle Urethan in Wirkung getreten sind, und dass neben Salzsäure und Kohlensäure auch noch Alkohol frei geworden ist. Die Kohlensäure ist höchstwahrscheinlich

einer secundären Wirkung zuzuschreiben. Der Process könnte also formulirt werden:



Es wäre dies ein Benzoylallophansäureäther. Mit alkoholischem Ammoniak habe ich daraus bereits einen andern Körper dargestellt, mit dessen näherer Untersuchung ich soeben beschäftigt bin.

3) Einwirkung von Benzoylchlorid auf Oxamethan.

Die Reaction verläuft nicht so einfach, wie man vermuthen sollte. Es findet hier vielmehr ein vollständiger Zerfall statt; unter den Zeretzungsprodukten habe ich Salzsäure, Kohlensäure, Benzoësäureäther und Benzoësäure nachgewiesen,

Sämmtliche Reactionen habe ich auch in umgekehrter Weise ausgeführt, um den Mechanismus derselben besser beurtheilen zu können. So habe ich Chlorkohlensäureäther auf Acetamid und Benzamid, Aethyloxalsäurechlorid auf Benzamid wirken lassen. Doch scheinen diese Reactionen mit Ausnahme des Versuchs von Ossikovszky und Barbaglia¹⁾, hier ganz anders zu verlaufen. Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Acetamid ergab z. B. Kohlensäure, Salmiak und Essigsäureäther; die des Chlorkohlensäureäthers auf Benzamid lieferte ganz analog Kohlensäure, Salmiak und Benzoësäureäther. Ich bin zur Zeit noch mit der specielleren Untersuchung dieser Reactionen beschäftigt und hoffe in kürzester Frist in ausführlicher Abhandlung darüber nähere Mittheilung machen zu können.

Leipzig, den 25. Januar 1875.

33. A. W. Hofmann: Noch einige Bemerkungen über Senföle.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCXXXIX.)

Gelegentlich einer kurzen Mittheilung über das Crotonylsenfö²⁾, welche ich der Gesellschaft vor mehreren Monaten vorgelegt habe, ist bereits kurz erwähnt worden, dass ich nach demselben Verfahren, welches die Crotonylverbindung geliefert hatte, auch noch das höher gelegene Homologon, das Angelicasenfö gewonnen habe.

Für die Darstellung war das im Handel vorkommende Amylen,

¹⁾ Diese Berichte V, 667.

²⁾ Hofmann, diese Berichte VII, 816.