

bestehenden Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnten, selbst nicht nach Hinzufügung einer geringen Menge der festen Säure. Da die aus wässriger Lösung, z. B. mittelst Salpetersäure, abgeschiedene Dibrompropionsäure (aus Acroleindibromid) nach den Beobachtungen von Linnemann⁴⁾ ein Hydrat ist, so vermutheten wir zunächst, dass das Erstarren unserer Säure auf einer Hydratbildung beruhe. Es zeigte sich aber, dass die erstarnte Säure die Zusammensetzung der wasserfreien Dichlorpropionsäure besitzt. Beiläufig erwähnen wir, dass diese Säure nicht, wie die Dibrompropionsäure, aus ihrer Lösung in Wasser durch Salpetersäure abgeschieden wird, wohl lässt sie sich aber durch Salze (z. B. NaCl) aus der Lösung fällen.

519. H. Beckurts und R. Otto: Zur Kenntniss des festen Dichlorpropionitrils.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnicum (Carolo-Wilhelminum) zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 29. October.)

Wir haben der Gesellschaft bereits mitgetheilt²⁾, dass sich das bei Einwirkung von Chlor auf Propionitril neben dem flüssigen α -Dichlorpropionitril in grösserer oder geringerer Menge bildende feste Disubstitut durch Behandlung mit Schwefelsäure, sowie mit einem Gemisch dieser Säure und Weingeist in dieselben Zersetzungsprodukte überführen lässt, die aus dem flüssigen Dichlorpropionitril unter gleichen Bedingungen entstehen und auf Grund dieser Thatsachen die Vermuthung ausgesprochen, dass das feste Disubstitut ein Polymeres des flüssigen sei. Es ist uns nunmehr gelungen, das flüssige Nitril in die feste Modification umzuwandeln. Wird jenes mit Kalium, Natrium oder Natriumamalgam am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, so bildet sich unter Abspaltung von Cyan und Chlor als Cyanmetall resp. Chlormetall festes bei 73.5° schmelzendes Dichlorpropionitril. Die Menge des so entstehenden Disubstitutes ist eine verhältnissmässig geringe, da ausser den angegebenen Zersetzungsprodukten vorwiegend dunkelbraun gefärbte, zum Theil in Wasser lösliche, zum Theil in diesem, sowie auch in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche amorphe Körper gebildet werden. Wir vermuthen hiernach, dass das feste Disubstitut sich ebenso zu dem flüssigen verhält, wie das zuerst von Frankland und Kolbe³⁾ durch Einwirkung von Kalium auf Propionitril dargestellte sogenannte Kyanäthin zu dem

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 1097.

²⁾ Diese Berichte IX, 1598; X, 263.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 65, S. 269.

Cyanäthyl d. h. ein Chlorsubstitutionsprodukt des Kyanäthins ist und sind damit beschäftigt, diese Annahme experimentell zu prüfen.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass auch bei gewöhnlicher Temperatur sich das flüssige Dichlorpropionitril in die feste Modification umwandeln kann. Eine Portion des reinen flüssigen Diäsubstituts erstarrte in einem nicht völlig schliessenden Gefässe unter Abspaltung reichlicher Mengen von HCl innerhalb mehrerer Monate fast vollständig zu reinem festem Dichlorpropionitril. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Bedingungen, unter denen diese Umwandlung vor sich geht, zu fixiren.

520. Louis Henry: Ueber die Aetherbildung der organischen Säuren mittelst Salzsäure.

(Eingegangen am 26. Novbr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Eug. Sell.)

In letzter Nummer dieser Berichte, ist man in zwei ganz von einander unabhängigen Aufsätzen, auf die Aetherbildung der organischen Säure mittelst HCl zurückgekommen.

Ich habe mich seit einiger Zeit mit der Sache beschäftigt; ich wollte noch etwas warten, um dann die Resultate einiger Experimente zu veröffentlichen. Da aber der Gegenstand gerade wieder an der Tagesordnung ist, so habe ich mich entschlossen, ihn jetzt zu besprechen.

Von den zahlreichen Methoden der Aetherbildung wird die obige am meisten angewendet; die Theorie dieses Processes ist aber, wie mir scheint, keine befriedigende.

Man verdankt, nach Hrn. Friedel¹⁾ die Aetherbildung unter diesen Umständen der Einwirkung von Säurechloriden auf Alkohole.

Beim ersten Anblicke scheint dies sehr einfach: Hr. Friedel hat in der That festgestellt, dass die organischen Säuren durch Einwirkung von HCl in ihre Chloride übergeführt werden.

Wir müssen aber hinzufügen, dass diese Reaction stattfindet in Gegenwart von P₂O₅²⁾ des stärksten Entwässerungsmittels, wel-

¹⁾ Comptes rendus. Séance du 31. mai 1869, T. 68, p. 1557.

²⁾ Ich halte es nicht für unnützlich, bei dieser Gelegenheit in's Gedächtniss zu rufen, dass ich, der erste nach meiner Meinung, schon im Jahre 1866, ein Säurechlorid dargestellt habe, durch directe Einwirkung von HCl auf Säure in Gegenwart eines Wasserentziehungsmittels. Wenn man gasförmige Salzsäure über Chromsäureanhydrid CrO₃ leitet, welche man in H₂SO₄ suspendirt hält, so bekommt man sofort eine grosse Menge Chromylchlorid CrO₂Cl₂. Siehe meine Notiz: „Bulletins de l'Académie royale de Belgique, Tome XXI (2) p. 233.“ Es wird sicher nützlich sein, hier an diese Thatsache zu erinnern, denn es scheint mir, dass sie der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen ist; ich habe sie weder in dem Jahresbericht, noch in dem neuen Handwörterbuch von Fehling vorgefunden.