

einen weiteren Beleg zu liefern, so waren wir leider nicht so glücklich, die die ganze Umsetzung erklärenden intermediären Produkte — Dicyanbernsteinsäure und die von ihr derivirende vierbasische Säure — in reiner Form isoliren oder wenigstens sicherer als indirect nachweisen zu können. — Wir hatten gehofft, in ähnlicher Weise, wie mir und Wasowicz früher die Fixirung des cyanocrotensauren Kali's ¹⁾ gelungen ist, auch reines dicyanbernsteinsäures Kali darstellen zu können, allein das trifft nicht zu, da Alkohol aus der Reactionsmasse Nichts auszieht, das vermuthete Salz also in Alkohol unlöslich zu sein scheint. Ebensowenig ist es möglich, aus dem eingedampften Umsetzungsrückstand durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether nach dem Verdunsten der letzteren ätherischen Lösung ein reines Produkt zu erhalten. Es lassen unsere mit grossen Mengen Substanz und unter Anwendung aller möglichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführten Versuche allerdings keinen Zweifel, dass genau wie bei der analogen Behandlung des cyanocrotensauren Kali's in die ätherische Lösung eine cyanirte Verbindung (Dicyanbernsteinsäure in diesem Fall) geht, die nach dem Eindunsten schnell durch Umsetzung mit Wasser in saueres Ammoniaksalz verwandelt wird. Aber dabei tritt immer auch zugleich Kohlensäureentwicklung ein unter Bildung von bernsteinsäurem Ammoniak. — Man erhält also stets ein Gemenge dieses Salzes mit dem gesuchten Ammoniaksalz der vierbasischen Säure und mit unveränderter Dicyanbernsteinsäure (das beweisen sowohl die ausgeführten Analysen, wie der Umstand, dass nur noch ein Theil des aus der ätherischen Lösung gebliebenen Rückstandes in Aether löslich ist); und von einem Reinigen einer der beiden letzteren Substanzen kann gar keine Rede sein, da bei allen darauf zielenden Versuchen die Zersetzung unter Kohlensäureabscheidung weiter geht, und schliesslich nur bernsteinsäures Salz resp. Bernsteinsäure resultirt.

**122. Ad. Claus u. Reinh. Weiss: Cyankalium und Dichlor-
essigäther**

(Mitgetheilt von A. d. Claus; eingegangen am 27. Februar.)

Zur Bestätigung der früher von mir aus einer Reihe von Erfahrungen abgeleiteten Gesetzmässigkeit, nach der es nicht gelingt, zwei oder mehr Cyangruppen an dasselbe Kohlenstoffatom zu binden, nach der also solche organische halogenisirte Verbindungen, in denen mehrere Halogenatome an dasselbe Kohlenstoffatom an-

¹⁾ Liebig's Ann. 191, 70.

gelagert sind der einfachen Umsetzung ihrer Halogenatome gegen Cyan nicht fähig sind, musste es von besonderer Leichtigkeit erscheinen, das Verhalten des Dichloressigäthers gegen Cyankalium zu studiren, namentlich um den durch Amato's Mittheilung aus dem Jahre 1872 ¹⁾ gebotenen Widerspruch zu lösen. — Unsere Untersuchungen, die mit vollkommen reinen, nach der vortrefflichen Methode Wallach's aus Chloralhydrat dargestelltem Dichloressigäther und zwar unter Verwendung von drei ²⁾ Mol. reinen, aus Blausäure dargestellten Cyankaliums auf ein Mol. Aether ausgeführt wurden, haben ein den Angaben Amato's was die Entstehung einer Dicyanessigsäure oder eines von ihr derivirenden Diamids anbetrifft, absolut entgegengesetztes Resultat ergeben. Erhitzt man die weingeistige Lösung der beiden Substanzen auf die Temperatur des Wasserbades, so entwickelt sich unter Eintreten einer tiefbraunen Färbung Blausäure, bei länger fortgesetztem Kochen kohlen-saures Ammoniak, das man, wenn 8 — 10 Stunden lang forterhitzt wird, in nicht unbeträchtlichen Mengen in dem dem Reactionsgefäss aufgesetzten Kühlrohr angesammelt findet. In keinem Falle, einerlei ob das Kochen noch so lange fortgesetzt war, konnten wir aus dem Reactionsprodukt nach Verjagen des Alkohols durch Ausziehen mit Aether eine der von Amato beschriebenen ähnliche Substanz erhalten. Es löst sich überhaupt beim Ausschütteln mit Aether so gut wie Nichts auf und wir können uns Amato's Angaben nur durch die Annahme erklären, dass seine Ingredientien (das Eine oder das Andere, oder Beide) nicht rein waren. Nach unsern Erfahrungen besteht unzweifelhaft die Einwirkung des Cyankaliums auf den Aether in weingeistiger Lösung zunächst nur in einer Verseifung desselben zum Kalisalz unter Entwicklung von Blausäure. Bei längerem Kochen erfolgt dann eine tiefergehende, complicirte Zersetzung des Cyankaliums unter Bildung schwarzer Produkte, unter Entwicklung von kohlen-saurem Ammoniak u. s. w., wobei entstandenes kohlen-saures Kali die Zerlegung der Dichloressigsäure zu Oxalsäure und Essigsäure bewirkt. Dichloressigsäures Kali konnten wir in allen Fällen, auch wenn sehr lange gekocht war, immer aus der eingedampften Reactions-masse mit absol. Alkohol ausziehen. Die Menge der gebildeten Oxalsäure ergab sich von der Dauer des Erhitzens abhängig, sie war um so grösser, je länger gekocht war. Sehr schnell erfolgt die Zersetzung des anfangs gebildeten dichloressigsäuren Kalis in Oxalsäure und Essigsäure, wenn man die weingeistige Lösung von

¹⁾ Lieb. Ann. 162, 389.

²⁾ Den früher gemachten Erfahrungen gemäss, dass in alkoholisch wässriger Lösung solche Aether stets unter Blausäureentwicklung in Kalisalze verwandelt werden.

3 Cyankalium und 1 Dichloressigäther im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Beim Zersetzen der nach nicht zu langem Kochen erhaltenen Reaktionsmasse mit Kalilauge entsteht ebenfalls wesentlich Oxalsäure und Essigsäure¹⁾. Die Frage, ob nicht auch, wenigstens in geringer Menge, Glycolsäure gebildet wird, möchten wir vor der Hand noch nicht absolut verneinen. Die Entstehung einer Dicyanessigsäure aber ist nach unseren Versuchen, die demnächst in Lieb. Ann. ausführlich beschrieben werden, entschieden ausgeschlossen.

123. Ad. Claus: Zur Bildung des Dichloressigäthers aus Chloral.
(Eingegangen am 27. Februar.)

Mit meinen schon seit längerer Zeit fortgesetzten Untersuchungen über die Einführung von Cyangruppen für Halogenatome in organische Moleküle in directem Zusammenhang steht die vor einigen Jahren von Wallach gemachte interessante Entdeckung der Bildung von Dichloressigsäure resp. deren Aether aus Chloral beim Behandeln des letzteren mit Cyankalium — die in neuester Zeit an diesen Process geknüpft Discussion hat mich selbstverständlich nicht wenig interessirt; und wenn ich mich mit einigen Worten an derselben betheilige und meine mit Wallach's (diese Ber. X, 2120) Interpretation nicht in allen Punkten übereinstimmende Ansicht hier kurz entwickle, so geschieht das wesentlich, um den Zusammenhang der verschiedenen Wirkungsarten des Cyankaliums beim Reagiren auf verschiedene organische Halogenverbindungen zu betonen und im Auge zu behalten. — Der im Allgemeinen nicht geringen Neigung des Cyankaliums, gegen organisch-gebundene Halogenatome, unter Bildung von Halogenkalium-Verbindungen seine Cyangruppe auszutauschen, tritt, wie ich aus meinen Untersuchungen folgern zu müssen glaube, die Abneigung oder die Unfähigkeit der Cyangruppe entgegen, sich an solche Kohlenstoffatome anzulagern, die sich in bestimmten anderweitigen Bindungen befinden. — Ist das Letztere bei dem das umzusetzende Halogenatom führenden Kohlenstoffatom der Fall, und ist das ganze Molekül keiner einfachen, die Bedingungen verändernden Umsetzung fähig, so erfolgt zunächst gar keine Einwirkung des Cyankaliums, wird aber diese durch Erhitzen forcirt, so tritt tiefer gehende Zersetzung unter Kohlensäureentwicklung u. s. w. ein; dieses trifft bei den meisten meiner Untersuchungen, bei denen ich — abgesehen von H₂Cy-Addition oder Reduction — keine glatten Reactionen

¹⁾ Damit stimmen Amato's Versuche (a. a. O. 390), denn sein 18,7—19 pCt. C und 1,7—2,6 pCt. H enthaltendes lösliches Barytsalz ist wohl ein etwas verunreinigter essigsaurer Baryt gewesen!