

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 Essigsäure<sup>1)</sup>. 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 HCy-Addition oder Reduction — keine glatten Reactionen

<sup>1)</sup> 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!

erhielt, zu. Ganz anders aber liegt die Sache bei der Einwirkung von Cyankalium auf Chloral. Hier haben wir es in dem letzteren mit einem leicht oxydirbaren Molekül zu thun, und indem Wasser oder Alkohol unter Spaltung diese Oxydation besorgen, wird Wasserstoff disponibel, der einerseits ein Chloratom substituirt, andererseits die Cyangruppe zu Blausäure bindet und dadurch die Neigung des Kaliums eines Mol. Cyankaliums, sich mit Chlor zu vereinigen, zum Effect kommen lässt; mit der Oxydation der Aldehydbindung zur Aether- resp. Säure-Bindung ist nun aber auch die Möglichkeit dieser Cyankaliumwirkung erschöpft und die weitere Einwirkung des Cyankaliums auf die zwei andern Chloratome des ursprünglichen Chlorals verläuft nun in ganz anderm Sinn, nämlich so, wie die vorhergehende Notiz gezeigt hat. — Die Spaltung des Wassers resp. des Alkohols, wie die Oxydirbarkeit des Chlorals ist also auch nach meiner Auffassung ein wesentliches Moment für die Bildung der Dichloressigsäure oder deren Aether, aber darin weiche ich von Wallach's Anschauung wesentlich ab, dass ich dem Kalium des Cyankaliums, ähnlich wie V. Meyer, eine bestimmende Function zuschreibe. — Von der Bildung der Dichloressigsäure aus Chloralcyanhydrat ohne Gegenwart von Alkali sehe ich zunächst ab, sie erfolgt nach Wallach's eigener Angabe nur höchst unvollkommen und für sie könnte ja immer die primäre Bildung von Ammoniak resp. kohlen-saurem Ammoniak geltend gemacht werden — dass essigsäures Natron allein nicht wie Cyankalium auf Chloral wirkt, ist nicht schwer zu verstehen, da dieses Salz überhaupt keine Neigung zeigt, sich mit organischen Halogenverbindungen zu Halogen-natrium u. s. w. umzusetzen, dass es mit Blausäure zusammen dagegen ähnlich wie Cyankalium wirkt, kann auch nicht auffallen, denn ein Gemisch von Blausäure und essigsäurem Natron wird wohl nicht als solches bestehen, sondern in einem bestimmten Gleichgewichtsverhältniss essigsäures Natron, Cyannatrium, Essigsäure und Blausäure enthalten, namentlich in alkoholischer Lösung immer Essig-äther entstehen lassen.

Wie schon Eingangs erwähnt, ist der Zweck dieser Notiz nur der, die Bildung der Dichloressigsäure aus Chloral durch Cyankalium in einfachen Zusammenhang mit andern Cyankaliumreactionen zu bringen; eine Bestreitung von Wallach's Interpretation der Wirkungsweise der Blausäure im Allgemeinen liegt mir also fern. Nur einen Punkt aus Wallach's Abhandlung muss ich noch berühren, das ist die Erklärung der von Böttinger (Lieb. Ann. 188, 328) entdeckten Ueberführung der Brenztraubensäure in Milchsäure durch Behandlung der ersteren mit Blausäure und Salzsäure. Bei dieser Reaction glaube ich die Kohlensäureentwicklung entschieden der Zersetzung der als Blausäure addirten Cyangruppe und

nicht, wie Wallach vermuthet, der vollständigen Oxydation eines Theiles der Brenztraubensäure zuschreiben zu müssen. — Schliesslich sei erwähnt, was die Ansicht Wallach's über die physiologische Wirkung der Blausäure anbetrifft, dass in dieser Beziehung wohl zwischen Blausäure und Cyankalium kaum ein Unterschied angenommen werden kann, da im Blut z. B. die erstere (kleine Mengen vorausgesetzt) wohl nur als Salz fungirend angenommen werden kann.

Freiburg i. B., 23. Februar 1878.

#### 124. E. Salkowski: Ueber das Vorkommen von Allantoin und Hippursäure im Hundeharn.

(Eingegangen am 16. März.)

1) Bei dem Versuch, den krystallinisch erstarrten Rückstand eines eingedampften Hundeharns in kaltem Wasser zu lösen, machte ich gelegentlich die Beobachtung, dass dabei eine krystallinische Masse in nicht ganz unbeträchtlicher Menge ungelöst blieb. Durch Abschlämmen und zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser konnte die Substanz völlig rein und aschefrei, gut krystallisirt erhalten werden. (Die beim Erkalten der ersten heissen Lösung sich auscheidenden harnsauren Salze wurden durch einen Tropfen Natronlauge in Lösung gebracht.) Die Analyse ergab, dass es sich um Allantoin handelte. 0.264 Substanz gab 0.100 H<sub>2</sub>O und 0.2948 CO<sub>2</sub>. — 0.2225 gab 67.0 Cc. N bei 763.7 B und 15.9<sup>0</sup> T.

	Berechnet.	Gefunden.
C	30.38	30.45
H	3.80	4.21
N	35.43	35.25.

Im Ganzen lieferte der Harn des mit Fleisch gefütterten Hundes in 4 Tagen etwas über 0.8 Gr. reines Allantoin. Ich habe seitdem noch den Harn mehrerer anderer Hunde (etwa acht) auf Allantoin untersucht, es jedöch nur noch in einem Falle wieder gefunden. Auch dieser Hund war ausschliesslich mit Fleisch und Speck gefüttert; die Menge des Allantoins betrug pro Tag 0.281 Gr. Alle anderen Hundeharne erwiesen sich, auf dem angegebenen Wege untersucht, frei von Allantoin, enthalten also jedenfalls keine erhebliche Menge. Als charakteristisch für das Allantoin sei hier neben den Löslichkeitsverhältnissen, dem halbopaken Ansehen der Krystalle, ihrem asbestartigen Glanz, noch hervorgehoben, dass das Allantoin beim Erhitzen bis gegen 200<sup>0</sup> anscheinend unverändert bleibt, sich dann leicht bräunt, jedoch nicht schmilzt.

Ueber das Vorkommen von Allantoin im Hundeharn liegen bereits Angaben von Meissner <sup>1)</sup> vor, die jedoch nicht durch Analysen ge-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. rat. Med., 3. Reihe, Bd. 31, S. 283.