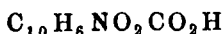


in das Molekül hatte letzteres in seiner Reaktionsfähigkeit genanntem Reagens gegenüber nicht verändert.

Mit rauchender Salzsäure auf 120—130° erhitzt, war die Verseifung nach wenigen Stunden beendet. Der Röhreninhalt, theilweise aus schönen Krystallen der neuen Säure bestehend, wurde in kohlen-saurem Kali gelöst, die Säure aus dieser Lösung in schneeweissen Flocken durch verdünnte Mineralsäuren abgeschieden.

Durch Sublimation konnte dieselbe in reinem Zustande erhalten werden. Sie löste sich mit gelber Farbe, das Kalisalz bildend, in kohlen-saurem Kali, lieferte mit salpetersaurem Silber einen eigelben Niederschlag und zeigte den constanten Schmelzpunkt von 238°.

Eine Stickstoffbestimmung der sublimirten Säure lieferte der Formel



entsprechende Werthe:

	Theorie	Versuch
N	6.45	6.60 pCt.

Die Säure ist löslich in Eisessig, Benzol und Alkohol, aus welchem Lösungsmittel man zu Büscheln vereinigte, flache Nadelchen erzielen kann.

Sämmtliche Verhältnisse stimmen demnach sehr gut für die von Ekstrand als Mononitro- α -naphtoësäure 2 bezeichnete Säure vom Schmelzpunkt 233°.

Um einen weiteren Beleg für die Identität zu erhalten, wurde der Aethylester dargestellt.

Derselbe wurde durch Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 120—130° erhalten, und zeigte, aus Alkohol umkrystallisirt, die von Ekstrand angegebenen Eigenschaften. Sein Schmelzpunkt lag bei 93°, während Ekstrand denselben bei 92° liegend fand.

Freiburg i. B., 19. April 1881.

199. Ad. Claus: I. Cyankalium und Dichloressigsäureäther.

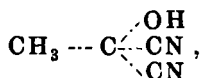
(Eingegangen am 25. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Mittheilung der auf diese Reaktion bezüglichen Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Weiss ausgeführt habe, (diese Ber. XI, 496) mussten wir die Frage noch offen lassen, ob bei der Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigsäureäther ausser Oxalsäure und Essigsäure nicht auch Glycolsäure, wenigstens in geringen Mengen, gebildet wird. Unsere schon damals (Weiss: Inaug-

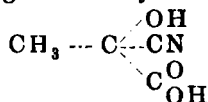
Dissertation, Freiburg 1878) beendigten Versuche haben ergeben, dass das letztere nicht der Fall ist, wenn das Cyankalium rein ist, namentlich nicht bedeutendere Mengen Aetzkali enthält. Geringe Mengen dieser Verunreinigung sind ohne Bedeutung, da sie zu der, durch das Cyankalium doch bewirkten Verseifung des Esters dienen. Wir haben es nicht für überflüssig gehalten, die Einwirkung von Kalihydrat und Cyankalium auf Dichloressigester in wässrig-alkoholischer Lösung unter gleichen Bedingungen nebeneinander zu studiren: durch Kali wird, wie zu erwarten war, glatt Oxalsäure und Glycolsäure, aber keine Spur Essigsäure, gebildet — bei einem Versuch, der ohne besondere Genauigkeit ausgeführt wurde, erhielten wir aus 5 g Dichloressigester nach 6stündigem Kochen der weingeistigen Lösung mit überschüssigem Kalihydrat 1.24 g Oxalsäure als Kalksalz, während nach der Berechnung 1.43 g verlangt werden. Die Einwirkung des Cyankaliums geht viel langsamer vor sich und dabei bilden sich massenhaft braune, humusartige Zersetzungsprodukte; durch Chlorcalcium werden diese zum grossen Theil gefällt, und man muss daher, um den oxalsauren Kalk rein zu erhalten, den Kalkniederschlag mehrmals in Salzsäure aufnehmen und nach Abfiltriren der ausgeschiedenen Humussäuren jedesmal wieder mit essigsaurem Natron fällen, so lange bis der entstehende Niederschlag weiss ist. Auf diese Weise erhielten wir aus 5 g Dichloressigäther nach 6 bis 8 stündigem Kochen mit überschüssigem Cyankalium in weingeistiger Lösung nur 0.146 g oxalsauren Kalk, also nur 0.1 g Oxalsäure — das ist nur der neunzehnte Theil der Menge Oxalsäure, welche sich aus den 5 g Ester bei vollständiger Umsetzung der Dichloressigsäure (3 Moleküle) in Oxalsäure (2 Moleküle) und Essigsäure (1 Molekül) nach der Berechnung bilden sollte; in der That findet sich im Filtrat vom Kalkniederschlag der grösste Theil der Dichloressigsäure als Kalisalz neben etwas essigsaurem Kali vor. In dem gleichen Sinn verläuft die Reaktion, wenn Cyankalium und Dichloressigester sei es mit 50procentigem, sei es mit absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr auf 110° C. erhitzt wird, und der Verlauf ist auch der gleiche in der Kälte, nur ist dann monatelanges Stehen nöthig, bis die Blausäureentwicklung aufhört. Verseift man die verschiedenen Reaktionsmassen mit Kali, so wird aus allen Glycolsäure erhalten: durch Zersetzung des noch unverändert vorhandenen dichloressigsäuren Kalis durch das Alkali; ein cyanirtes Derivat der Essigsäure konnte, wie schon früher erwähnt, unter keinen Umständen erhalten werden!

Mit diesem Nachweis, dass die Darstellung der Dicyanessigsäure aus dem Dichloressigester auf dem gewöhnlichen Weg nicht gelingt, hatte ich meine Untersuchungen über den aus anderen Versuchen abgeleiteten Satz, „dass nicht mehr als eine Cyangruppe an

dasselbe Kohlenstoffatom angelagert werden kann“ (Lieb. Ann. 191, 34) vorläufig abgeschlossen. In dem letzten Hefte dieser Berichte 730 glaubt Hr. Böttlinger die Richtigkeit dieses Satzes in Zweifel ziehen zu dürfen, denn anders ist die Redewendung: „so will es mich bedünken, als ob die Wissenschaft den sogenannten Claus'schen Satz entbehren könne“ nicht wohl zu verstehen. Als Argumentation wird dort zunächst die von Hrn. Claisen ausgeführte Umwandlung des Acetylcyanids in Brenztraubensäure und die Ueberführung dieser Säure in Methyltartronsäure angezogen und dazu bemerkt, dass man sich die letztere aus der „allerdings bis jetzt noch nicht isolirten“ Verbindung:



in welcher ein Kohlenstoffatom mit zwei Cyangruppen belastet ist, entstanden denken könne. Von rein theoretischem Gesichtspunkt aus kann man sich das allerdings denken; aber die Annahme, die sich durch unzweifelhaft in dem Ausdruck „allerdings bis jetzt noch nicht isolirt“ ausspricht, dass bei dieser Darstellung der Methyltartronsäure das genannte Dicyanid als intermediäres, wirklich entstandenes Zwischenprodukt zu denken sei, beruht auf einem grossen Irrthum! Die Thatsachen liegen vielmehr so, dass aus Acetylchlorid durch Cyansilber und Cyanquecksilber nur das Acetylcyanid erhalten wurde, dass man aber an dieses Blausäure zu addiren bis jetzt nicht im Stande war,¹⁾ sondern dass erst, nachdem die Cyangruppe weggeschafft, nämlich in die Carboxylgruppe übergeführt ist, die Addition von Cyanwasserstoff gelungen und also aus der so gebildeten cyanirten Säure:

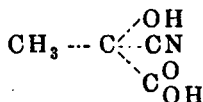


die Methyltartronsäure erhalten ist. Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass man durch geeignetes Behandeln von Acetylcyanid mit Cyankalium und Salzsäure direkt, ohne dass die Brenztraubensäure erst isolirt zu werden braucht, wird Methyltartronsäure darstellen können, so dass schon beim längeren Kochen von Acetylcyanid mit

¹⁾ Wenn man bedenkt, dass z. B. beim Kochen von Dichlorglycid mit alkoholischer Cyankaliumlösung die Blausäureaddition recht leicht vor sich geht, so könnte man daraus, dass beim Acetylchlorid, wo bei der Blausäureaddition die zweite Cyangruppe zu der ersten an dasselbe Kohlenstoffatom treten musste, die analoge Reaktion nicht erfolgt (Claisen: diese Ber. X, 1565), wohl eher einen Schluss zu Gunsten des von mir aufgestellten Satzes ziehen! Dass die Addition in dem einen Fall durch Vereinfachung der Bindung C=C, in dem anderen Fall der Bindung C=O erfolgt, kann nach sonstigen Erfahrungen wohl nicht als wesentlich den Unterschied bedingend betrachtet werden.

alkoholischer Cyankaliumlösung kleine Mengen dieser Säure entstehen können: Allein Beides würde noch lange nicht als ein Beweis für die intermediäre Bildung des erwähnten Dicyanids angesehen werden können, da immerhin die Erklärung mindestens ebenso berechtigt wäre, dass die Verseifung der Cyangruppe des Acetylcyanids der additionellen Anlagerung des Cyanwasserstoffs vorausgegangen ist, die Addition der, zur Bildung der Methyltartronsäure nöthigen Blausäure also nicht zum Acetylcyanid, sondern erst zu der aus ihm gebildeten Brenztraubensäure stattgefunden hat. Ja selbst wenn es gelingen sollte, aus dem Acetylchlorid auf die eine oder andere Weise ein Dicyanid von der gewünschten Zusammensetzung darzustellen, so müsste immer erst noch nachgewiesen werden, dass in demselben die beiden Cyangruppen wirklich an dasselbe Kohlenstoffatom angelagert sind, und dass nicht, wie in so manchen ähnlichen Fällen, auch bei seiner Bildung eine Umlagerung stattgefunden hat — ehe man von einer Widerlegung des so vielseitig geschätzten Satzes, die Anlagerung der Cyangruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gelingt nicht, reden könnte!

In der citirten Abhandlung des Hrn. Böttiger heisst es dann weiter (diese Ber. XIV, 730): „die Versuche, aus welchen dieser Satz gefolgert worden ist, hatten aber, wie ich hervorhebe, nicht sowohl den Zweck, Verbindungen, in welchen zwei Cyangruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gefesselt sind, darzustellen, sondern vielmehr den, die Verseifungsprodukte dieser gar nicht isolirten Substanzen kennen zu lernen.“ „Da ich dieses Ziel (?) durch Bereitung der Methyltartronsäure und Tartronsäure in zwei Fällen vollkommen erreicht habe, mir ferner die Gewinnung eines Körpers von der Constitution:



möglich war, so will es mich bedünken, als ob“. Man wird es mir, so hoffe ich, verzeihen, wenn ich auf den Versuch, einen logischen Gedankenzusammenhang in dieser Argumentation zu erfinden, verzichte: die Darstellung einer cyanirten Säure, wie der citirten, in welcher die Cyan- und die Carboxyl-Gruppe an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, hat mit der Entscheidung der Frage nach der Anlagerung mehrerer Cyangruppen an dasselbe Kohlenstoffatom, absolut Nichts zu thun; übrigens habe ich ja gerade darauf schon vor 3 Jahren (Lieb. Ann. 191, 36) aufmerksam gemacht und damals bei der Besprechung der Frage nach der Darstellbarkeit derartiger cyanirter Säuren Schlussfolgerungen gezogen,

für welche die Resultate von Böttingers Versuchen in jeder Beziehung lediglich eine vollkommene Bestätigung liefern! —

Die im ersten Theil des obigen Citates ausdrücklich hervorgehobene Behauptung endlich („meine Versuche, aus denen ich den besprochenen Satz gefolgert babe, hätten nicht sowohl den Zweck gehabt, die Cyanverbindungen darzustellen, sondern seien vielmehr auf die Gewinnung der Verseifungsprodukte derselben gerichtet gewesen“) ist unrichtig! Um das zu belegen brauche ich wohl nur auf die Versuche zur Darstellung des Cyanofoms (Lieb. Ann. 191, 35), auf die Versuche über die Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigäther (diese Berichte XI, 496) u. s. w. zu verweisen. Ausserdem aber, das darf ich wohl nicht unerwähnt lassen, scheint mir der Verfasser beim Aufstellen seiner eben citirten Behauptung ganz vergessen zu haben, dass es sich bei einer ganzen Reihe meiner Untersuchungen gar nicht mehr um die Darstellung von Cyanverbindungen handeln konnte, dass vielmehr die Aufgabe die war, nachzuweisen, dass solche Cyanverbindungen bei der Cyankaliumreaktion nicht entstehen; dass aber, um diesen Nachweis zu liefern, Versuche über die Einwirkung von Kali auf die Reaktionsprodukte werthvoller und angezeigter erscheinen mussten, als vergebliche Anstrengungen, Verbindungen darzustellen, an deren Existenz gerechte Zweifel vorlagen — darüber brauche ich wohl kein Wort weiter zu verlieren. —

Freiburg, 16. April 1881.

200. A. Pinner: Die Condensation des Acetons.

I. Mittheilung.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 25. April.]

(Eingegangen am 29. April.)

Trotz der vielfachen Untersuchungen über die Condensation des Acetons haben wir noch keinen klaren Einblick in den chemischen Mechanismus dieser Reactionen gewinnen können. Da nach den klassischen Untersuchungen von Wurtz über das Aldol es mehr wie wahrscheinlich ist, dass (zum Theil wenigstens) die erste Condensation des Acetons nach folgenden Gleichungen vor sich geht:

