

## 201. A. Pinner: Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Allylenchlorid.

(Eingegangen am 30. April.)

Vor mehreren Jahren<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass auf Zusatz von Natrium zu dem früher als Dichlorallylen bezeichneten Zersetzungsproduct des Butylchlorals durch Alkalien, dem Allylendichlorid, zunächst eine Verbindung beider entsteht,  $C_3H_4Cl_2Na_2$ , welche auf Zusatz von Wasser mit Heftigkeit sich in Chlornatrium und Allylen zersetzt. Ich habe jetzt in Gemeinschaft mit Hrn. W. Schaumann diese Reaction wieder aufgenommen, um durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Natriumverbindung zur Synthese der Citraconsäure oder einer der mit ihr isomeren Säuren zu gelangen. Wir haben unser Ziel nicht erreicht, statt der erwarteten Säure,  $C_5H_6O_4$ , entsteht in glatter Reaction die von Geuther<sup>2)</sup> entdeckte und seitdem wiederholt<sup>3)</sup> untersuchte Tetrolsäure,  $C_4H_4O_2$ .

Wir haben unsere Versuche in der Weise ausgeführt, dass wir in ein Gemisch gleicher Theile Allylenchlorid und Benzol ganz allmählich dünne Natriumscheiben eintrugen und ununterbrochen einen langsamen Kohlensäurestrom hindurchleiteten. Das Natrium verwandelt sich ziemlich schnell in eine braune Masse, die bei fortwährendem Einleiten von Kohlensäure heller wird. Um 75 g Allylenchlorid, zu dem 32 g Natrium gesetzt worden waren, völlig umzuwandeln, ist ein etwa 8 Tage andauerndes Einleiten von  $CO_2$  erforderlich.

Nach beendetem Einleiten wurde das Benzol von der festen Masse abgossen, die Masse mit Aether gewaschen, unter Aether in Wasser gelöst, um die letzten Spuren von Petroleum, welches dem Natrium anhaftete, zu entfernen und die klare wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde vom Aether befreit und der Rückstand aus dem Oelbade bei  $150^\circ$  sublimirt. So wurden denn lange farblose glänzende Nadeln erhalten, welche bei  $76^\circ$  schmolzen. Die Analyse bestätigte für die Säure, deren Eigenschaften von Geuther genügend angegeben sind, die Zusammensetzung  $C_4H_4O_2$

(gefunden	C	56.99 pCt.,	H	5.23 pCt.
		57.02 -		5.21 -
berechnet		57.14 -		4.76 - ).

Die Tetrolsäure vereinigt sich leicht mit 2 Atomen Brom zu einer zunächst flüssigen, bald aber fast vollständig fest werdenden Verbindung vom Schmelzpunkt  $95-97^\circ$ . Lagermark<sup>4)</sup>, welcher ebenfalls

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 898.

<sup>2)</sup> Jahresb. 18.

<sup>3)</sup> Lagermark, diese Berichte XII, 856, Kahlbaum, das. 2387.

<sup>4)</sup> l. c.

diese Dibromcrotonsäure dargestellt hat, giebt an, dass sich zunächst ein flüssiges Bromadditionsproduct bildet, welches unter Bromwasserstoffentwicklung fest wird. Wir haben eine Bromwasserstoffentwicklung nicht beobachten können, ausserdem haben wir sowohl festgestellt, dass bei gewöhnlicher Temperatur nur 2 Atome Brom von der Tetrolsäure aufgenommen werden, als auch dass die krystallisirte Verbindung 2 Br enthält (gefunden 66.3 pCt. Br, berechnet für  $C_4H_4O_2$  65.57 pCt. Br).

Dagegen verbindet sich die Tetrolsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit 4 Atomen Chlor.

Kocht man die Dibromcrotonsäure mit weingeistiger Kalilauge, so entsteht zwar Bromkalium, zugleich wird aber in erheblicher Menge Kohlensäure abgespalten. Ebenso wenig gelingt es, ohne Abspaltung von Kohlensäure die Dibromcrotonsäure mittelst Silberoxyd zu entbromen, um eine ungesättigte Glycerinsäure zu gewinnen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist Silberoxyd auf dibromcrotonsäures Calcium ohne Einwirkung, beim Kochen erhält man dagegen reichlich eine Reduction von Silber neben Bromsilber und beim Erkalten der filtrirten Lösung scheiden sich feine, bei 115—116° schmelzende Nadeln ab, die ihrem Bromgehalt nach ein gebromtes Allylen, oder vielmehr ein Polymeres desselben sein müssen (gefunden 67.23 pCt. Br, berechnet für  $C_3H_3Br$  67.23 pCt.). Hr. Schaumann will die Untersuchung dieser Verbindungen, sowie der aus der Trichlorbuttersäure darstellbaren Dichlorcrotonsäure fortsetzen.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.

## 202. A. Pinner: Ueber die Einwirkung von Salzsäuregas auf Senföle und Rhodanäther bei Gegenwart von absolutem Alkohol.

(Eingegangen am 30. April.)

Vor mehreren Jahren haben Hr. Fr. Klein und ich durch Einleiten von Salzsäuregas in Cyanäther bei Gegenwart von absolutem Alkohol durch Vereinigung der drei Componenten die sogenannten Imidoäther, oder vielmehr deren Chlorhydrate, dargestellt. Es lag die Frage nahe, wie sich die Sulfocyanverbindungen in gleicher Reaction verhalten, und wir haben bereits damals eine Reihe von Vorversuchen zur Erledigung dieser Frage unternommen. Die durch den Weggang des Einen von uns unvollendet gebliebene Aufgabe habe ich jetzt in Gemeinschaft mit Hrn. Schaumann zu lösen versucht und gefunden, dass sich hierbei keine den Imidoäthern entsprechenden Producte bilden, sondern dass wie bei der Einwirkung concentrirter wässriger