

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.)

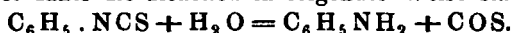
Vor mehreren Jahren haben Hr. Fr. Klein und ich durch Einleiten von Salzsäuregas in Cyanäther bei Gegenwart von absolutem Alkohol durch Vereinigung der drei Componenten die sogenannten Imidoäther, oder vielmehr deren Chlorhydrate, dargestellt. Es lag die Frage nahe, wie sich die Sulfocyanverbindungen 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

Säuren auf Senföle und Rhodanäther eine Spaltung des Molecüls eintritt und dieselben Verbindungen wie dort entstehen.

Ueberlässt man ein mit Salzsäuregas gesättigtes Gemisch von Phenylsenföl und absolutem Aethyl- oder Isobutylalkohol sich selbst, so scheiden sich allmählich, namentlich beim Stehen der Flüssigkeit über Kalk, grosse, glänzende, bei 192° schmelzende Blätter aus, die nichts anderes als salzsaures Anilin sind.

	Gefunden	Berechnet
C	55.7	55.6 pCt.
H	6.2	6.1 -
N	11.17	10.81 -
Cl	26.45	27.41 -

Es findet daher die Reaction in folgender Weise statt:



Das bei der allmählichen Ausscheidung des Anilinchlorhydrats fortdauernd entweichende Gas haben wir nicht untersucht.

Sättigt man eine Mischung von Rhodanäthyl und Alkohol mit Salzsäuregas, so scheiden sich ebenfalls erst nach längerem Stehen der Flüssigkeit über Kalk fettglänzende, schwer in Wasser und Aether, leichter in Alkohol lösliche Blätter aus, die bei 102° schmelzen und die Zusammensetzung $\text{CO} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array}$ besitzen.

	Gefunden		Berechnet
C	34.97	34.47	34.28 pCt.
H	7.06	6.93	6.66 -
N	13.71	—	13.33 -

Dieses geschwefelte Urethan ist identisch mit dem von Salomon (Journ. pr. Chem. [2] 7, 252) durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Carbonylsulfäthylchlorid $\text{COCl} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$ gewonnenen Product, dessen Schmelzpunkt zu über 100° angegeben ist, isomer dem bei 38° schmelzenden Xanthogenamid $\text{CS} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$. Beim Erhitzen sublimirt das Isothiurethan zum Theil unzersetzt, dagegen zerfällt es beim Erhitzen in geschlossener Röhre auf 150° glatt in Mercaptan und Cyanursäure, und es dürfte die Entstehung dieser beiden Verbindungen aus Rhodanäthyl bei der leichten Darstellbarkeit des letzteren vielleicht eine bequeme Darstellungsmethode werden.

Berlin, Laboratorium der Thierarzneischule.