

Methode zu Gute kommt. In dem Jodgrün ist seit langem ein Körper bekannt, der leicht Halogenalkyl abspaltet. Ebenso verliert das Paenylacridinjodäthylat allerdings bei höherer Temperatur leicht Jodäthyl. In beiden Fällen erhielten wir nach Zeisel keine Spur von Jodsilber.

Die Alkylbestimmung am Stickstoff in solchen Fällen gestaltet sich sehr einfach ohne Zusatz von Jodwasserstoffsäure. Das Jodalkylat wird in ein U-Rohr gebracht und unter Durchleiten von Kohlensäure in einem Schwefelsäurebade erwärmt. Das sich abspaltende Jodalkyl wird direct durch eine Glasröhre oder Vorstoss in die alkoholische Silbernitratlösung geleitet. Nach Beendigung des Versuches wird das U-Rohr zurückgewogen, und man erhält zwei sich controllirende Zahlen (Jodalkyl und tertiäre Base), Letztere oft als reine Substanz. Die Methode kann sehr befriedigende Zahlen liefern, bleibt aber natürlich auf die kleine Anzahl von Körpern beschränkt, die Jodalkyl glatt abspalten.

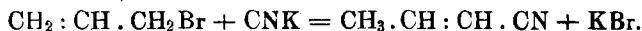
Zum Schlusse bemerke ich, dass, da ich früher beobachtet hatte, dass die Halogensalze der N-Alkylchinolone unzersetzt flüchtig sind, mir die Abspaltung von Jodmethyl nach der Methode von Meyer-Herzig in diesen Substanzen der Controlle zu bedürfen schien. A. Gerasimoff fand bei einer Bestimmung mit dem N-Methylchinolon bei 330—350° statt 9.4 pCt. nur 5.1 pCt. Methyl. — Der Apparat wird in sorgfältiger Ausführung von Kaehler & Martini in Berlin geliefert.

Genf, Universitätslaboratorium.

491. J. Houben: Ueber die Einwirkung von Magnesium und Kohlensäure auf Allylbromid: Eine neue Synthese der Vinylessigsäure.

(Eingegangen am 4. August 1903.)

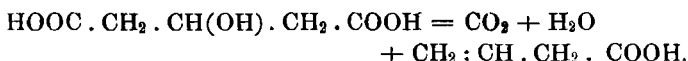
Bekanntlich lässt sich das aus dem Allylbromid erhältliche Cyanid nicht in die Vinylessigsäure überführen, weil sich bei der Darstellung des Cyanids aus Allylhalogenen und Cyankalium die doppelte Bindung verschiebt¹⁾:



Es entsteht vielmehr das dem Nitril der Aethylidenessigsäure entsprechende Product, die Crotonsäure. Die wirkliche Vinylessig-

¹⁾ Kekule, Ann. d. Chem. 162, 313 u. ff. — Kekulé und Rinne, diese Berichte 6, 388 [1873]. — Palmer, Americ. Chem. Journ. 11, 89. Vergl. dag Chem.-Ztg. 1903, 797.

säure ist noch nicht lange bekannt. Sie wurde erst 1899 von J. Wislicenus¹⁾ beschrieben, der sie beim Erwärmen der wässrigen Lösung von β -bromglutarsaurem Natrium gewann. Ungefähr gleichzeitig stellten Fichter und Krafft²⁾ sie aus β -Oxyglutarsäure durch Destillation im Vacuum dar:



Nach diesen Autoren ist die Säure eine hygroskopische Flüssigkeit vom Sdp. 168° unter Luftdruck, $70-71^\circ$ bei 12–14 mm.

Nachdem sich in neuerer Zeit durch die Arbeiten Grignard's ein anderer recht gangbarer Weg zur Synthese von Carbonsäuren, bestehend in der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Alkylmagnesiumhaloide, gezeigt hat, lag es nahe, durch Uebertragung dieser Methode auf Allylhalogene die Synthetisirung der noch immer schwer zugänglichen Vinyllessigsäure zu versuchen.

Nach Grignard verhält sich das Allyljodid dem Magnesium gegenüber allerdings anders wie die gesättigten Halogenverbindungen³⁾. Bringt man dasselbe in ätherischer Lösung mit der berechneten Menge Magnesium (1 Atom Magnesium auf 1 Mol. $\text{C}_3\text{H}_5\text{J}$) zusammen, so wird nur die Hälfte des Metalls aufgezehrt, und es bildet sich die Verbindung $\text{C}_3\text{H}_5\text{MgJ} \cdot \text{C}_3\text{H}_5\text{J}$ oder wahrscheinlicher ein Complexes derselben, welches nicht mehr die Reactionsfähigkeit der Organomagnesiumverbindungen zeigt.

Wie das Allyljodid verhalten sich auch das Allylbromid sowie das Allylchlorid. 10 g Magnesium (1 At.), in Aether mit 50 g Allylbromid (1 Mol.) zusammengebracht, reagierten anfangs heftig. Unangegriffen blieben indess 4.8 g des Metalls. Ebenso blieben bei der Einwirkung von 50 g Allylchlorid auf 15.8 g Magnesium 7.8 g des Letzteren unverbraucht. (Das Metall kam in Bandform zur Anwendung.)

Sättigt man jedoch vor und zu Beginn der Umsetzung die Reactionsflüssigkeit mit trockner Kohlensäure, so wird dieselbe bald lebhaft absorbiert. Es verläuft eine viel energischere Reaction als bei der Einwirkung des Haloïds auf Magnesium allein. Fast alles Metall wird aufgezehrt, und es entsteht ein complexes Salz der Vinyllessigsäure.

10 g Magnesiumband (statt des Bandes lässt sich auch Magnesiumpulver benutzen, wenn Letzteres frisch aus compactem Magnesium gefeilt, also nicht oxydhaltig ist) wurden in ca. 400 ccm absoluten

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2048 [1899]. ²⁾ Diese Berichte **32**, 2799 [1899].

³⁾ Ann. Chim. Phys. [7] **24**, 450 [1901].

Aethers gebracht, trockne Kohlensäure eingeleitet und langsam 50 g Allylbromid zugetropft. Die Operation wurde in einem Destillationskolben vorgenommen, dessen Hals Tropftrichter und Zuleitungsrohr trug, während das Abflussrohr, nach aufwärts gebogen, mit Schlangenkühler und Trockenrohr verbunden war.

Hier und da muss der Kolben mit Wasser gekühlt und kräftig geschüttelt werden, damit der sich ausscheidende weisse Niederschlag keine Klumpen bildet und das Metall der weiteren Reaction entzieht. Ist ein starkes Sieden des Aethers nicht mehr zu befürchten, so kann man das Abflussrohr des Kolbens verschliessen. Die vom Entwickler aus nachströmende Kohlensäure lässt dann die continuirliche Absorption des Gases sowie das Ende der Reaction deutlich erkennen.

Nach Beendigung der Einwirkung wurde die Reactionsmasse mit gestossenem Eis versetzt und zur Entfernung von unangegriffenem Allylbromid sowie etwa entstandener Kohlenwasserstoffe drei Mal mit Aether ausgeschüttelt. Das im Kolben zurückgebliebene Magnesium wog 1.9 g. Es waren also etwa 81 pCt. des Metalls verbraucht.

Zur Gewinnung der entstandenen Säure wurde die wässrige Schicht mit Schwefelsäure angesäuert und 4 Mal ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verjagen des Lösungsmittels eine ölige Flüssigkeit, die nach mehrmaliger Destillation 4 g einer von 167—169° siedenden Fraction lieferte, entsprechend einer Ausbeute von 11 pCt. (berechnet auf das angewandte Allylbromid). Die wasserklare Substanz war eine Säure von crotonsäureartigem Geruch, hygroskopisch und mit Wasserdämpfen flüchtig. Als ungesättigte Verbindung erwies sie sich durch ihre Eigenschaft, Brom- und Permanganat-Lösung momentan zu entfärben.

Die Verbrennungen ergaben mit der Formel $C_4H_6O_2$ übereinstimmende Resultate. Doch hatte die Säure, wie es schien, bereits etwas Wasser angezogen.

0.3920 g Sbst.: 0.7955 g CO_2 , 0.2583 g H_2O . — 0.4128 g Sbst.: 0.8390 g CO_2 , 0.2691 g H_2O .

$C_4H_6O_2$. Ber. C 55.78, H 7.03.
Gef. » 55.42, 55.51, » 7.37, 7.29.

Durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat wurde das vinyl-essigsäure Calcium dargestellt. Dasselbe krystallisirt nach J. Wislicenus¹⁾ mit 1 Mol. Wasser. Fichter und Krafft²⁾ geben für das aus kalter Lösung durch Verdunsten gewonnene Salz 2 Mol., für das aus heisser Lösung krystallisirte 1 Mol. Wasser an. Das auf letztere Weise bereitete Salz gab bei der Analyse stimmende Zahlen:

¹⁾ Diese Berichte 32, 2048 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 32, 2800 [1899].

0.2308 g Sbst. verloren, bei 180° getrocknet, 0.0185 g H₂O und gaben gegläht 0.0566 g CaO. — 0.2431 g Sbst.: 0.0190 g H₂O und 0.0591 g CaO.

(C₄H₅O₂)₂Ca + H₂O. Ber. H₂O 7.90, CaO 24.55.
Gef. » 8.01, 7.81, » 24.52, 24.31.

Dagegen gelang es nicht, durch Verdunstenlassen einer kalten Lösung das Salz mit 2 Mol. Wasser zu erhalten. Vielmehr zeigte das Präparat fast denselben Wassergehalt wie das heiss krystallisirte:

0.2376 g Sbst. verloren bei 180° 0.0209 g H₂O.
(C₄H₅O₂)₂Ca + 2 H₂O. Ber. H₂O 14.64. Gef. H₂O 8.79.

Ich werde versuchen, ob sich im allgemeinen ungesättigte Halogenalkyle in dieser Weise zu ungesättigten Säuren aufbauen lassen.

Hrn. Geheimrath Prof. Dr. Classen, dessen liebenswürdiges Entgegenkommen mich ebenso wie bei den früheren Arbeiten gefördert hat, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

Aachen, Laboratorium von Geheimrath Prof. Classen.

492. Otto Ruff: Darstellung von Sulfamid.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 4. August 1903.)

Die Darstellung von Sulfamid nach W. Traube¹⁾ aus Sulfurylchlorid und Ammoniak liefert auf etwas umständlichem Wege aus 100 g Sulfurylchlorid ca. 1–2 g reines Sulfamid. Die von Hantzsch und Holl gegebene Modification obiger Vorschrift²⁾ brachte hierin keine wesentliche Aenderung. Die Darstellung von Sulfamid aus Ammoniumaminosulfit nach Divers und Ogawa³⁾ liefert procentual zwar etwas bessere Ausbeuten, ist aber des Ausgangsmaterials halber zur Gewinnung grösserer Mengen kaum zu verwerthen.

Gelegentlich einer schon vor zwei Jahren begonnenen Untersuchung über die Einwirkung von flüssigem Ammoniak und flüssiger Salzsäure auf die aus Ammoniak und Sulfurylchlorid sich bildenden Producte habe ich nachstehendes Verfahren gefunden, welches erlaubt, das Sulfamid in erheblich einfacherer Weise und mit besserer Ausbeute darzustellen, als dies nach oben genannten Vorschriften der Fall ist:

¹⁾ W. Traube, diese Berichte 25, 2472 [1892]; 26, 610 [1893].

²⁾ Hantzsch und Holl, diese Berichte 34, 3435 [1901].

³⁾ Divers und Ogawa, Proceedings Chem. Soc. 18, 71.