

heftig wirkt, wie zu erwarten, ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure mit  $\frac{1}{5}$  ihres Gewichtes an rauchender Salpetersäure, also dasselbe Reagens, das nach dem vorhin Mitgetheilten Ultramarinblau nicht angreift.

Trocknes Natriumthiosulfat erweist sich zwar gegen Eisessig und Essigsäureanhydrid widerstandsfähiger als das Polysulfid, wird aber von reiner und auch von anhydridhaltiger Schwefelsäure sogleich zerstört.

Wollte man nun die im Vergleich mit Natriumthiosulfat und Polysulfid auffallende Beständigkeit des Ultramarinblaus gegen die erwähnten Reagentien dadurch erklären, dass man annimmt, das Kieselsäure- und Thonerde-Gerüst schützt die vorhandenen Natriumschwefelgruppen, so muss dagegen eingewendet werden, dass eben dieses Gerüst bei Gegenwart von Wasser den Angriff auch sehr verdünnter Säuren nicht aufzuhalten vermag.

Uns erscheint im Zusammenhalt mit der von den Polysulfiden und Thiosulfaten abweichenden Farbe des blauen Ultramarins seine Beständigkeit gegen hochconcentrirte Säuren als ein deutlicher Hinweis darauf, dass man zum Verständniss des »blauen Wunders der Chemie« als nächstliegende Analogien die Verbindungen des Schwefels mit Anhydriden zu berücksichtigen hat, von denen bis jetzt nur das blaue Sesquioxid  $S_2O_3$  von Weber etwas näher bekannt wurde.

#### 434. P. Engler und Julius Meyer: Ueber Dicyanbernsteinsäureäthylester.

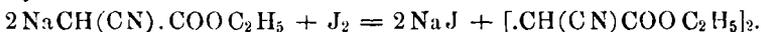
[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 1. Juli 1905)

Im Gegensatz zur Weinsäure, resp. Dihydroxybernsteinsäure lassen sich die Dihalogenbernsteinsäuren bekanntlich nicht in optische Isomere spalten. Die Ursache ist wahrscheinlich eine sehr leicht eintretende Autoracemisation, die auf Abspaltung und Wiederanlagerung von Halogen oder Halogenwasserstoff zurückzuführen ist. Wir glaubten nun auf günstigere Verhältnisse zu stossen, wenn wir in die Bernsteinsäure an Stelle der Halogen- oder Hydroxyl-Gruppen die Cyangruppen einführten, da ja im allgemeinen die Bindung zwischen Kohlenstoff und Cyanrest eine relativ feste ist.

Zur Darstellung sind die Ester dieser Verbindung besser geeignet, als die freie Säure selbst. Wir gingen daher vom Cyanessigsäureäthylester aus, den wir in das Mononatriumsalz überführten. Zu diesem Zwecke wurden jedes Mal 2.3 g Natrium in 30 g absolutem

Alkohol gelöst und mit 11 g Cyanessigester versetzt, der im gleichen Volumen absolutem Alkohol gelöst war. Das sich bald pulverförmig ausscheidende schwere Salz wurde abgesaugt, mit Aether gewaschen und getrocknet. Aus dem Filtrat schied sich regelmässig nach längerem Stehen ein gallertartiger Niederschlag ab, dessen Formel weder auf das Mono-, noch auf das Dinatrium-Salz stimmte. Im Gegensatz zu dem zuerst ausgeschiedenen Mononatriumcyanessigester reagirt diese Substanz nur wenig mit Jod. Das Mononatriumsalz wurde in ca. 200 ccm Aethyläther suspendirt und unter fleissigem Durchschütteln nach und nach mit Jod versetzt, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Unter Abscheidung von Jodnatrium bildet sich Dicyanbernsteinsäureäthylester:



Zur Beseitigung des überschüssigen Jods wurde sowohl metallisches Quecksilber, wie auch Thiosulfat benutzt. Im ersten Falle bildet sich aus dem Dicyanbernsteinsäureester und dem Jodquecksilber ein Doppelsalz, das in Aether löslich ist und durch verdünnte Natronlauge unter Abscheidung von Quecksilberoxyd und Dicyanbernsteinsäureester zerlegt wird. Bequemer ist die Entfernung des überschüssigen Jods durch wässrige Thiosulfatlösung. Dabei löst sich das Jodnatrium auf, während der Dicyanbernsteinsäureester im Aether gelöst bleibt oder sich bei stärkerer Concentration an der Trennungsfläche der beiden flüssigen Phasen in kleinen Blättchen ausscheidet. Die ätherische Lösung darf nur kurze Zeit mit der Thiosulfatlösung in Berührung bleiben, da sehr rasch Verseifung des Esters stattfindet. In Folge dessen enthält die ätherische Schicht häufig nur minimale Mengen des Esters, während in der wässrigen, gelbgefärbten Lösung ein schwer zu trennendes Gemisch von Jodnatrium, Thiosulfat, Tetrathionat und dem Verseifungsproducte des Esters vorliegt.

Der Dicyanbernsteinsäureäthylester lässt sich leicht aus absolutem Aether umkrystallisiren. Die weissen Blättchen schmelzen bei 118°.

0.1588 g Subst.: 0.3105 g CO<sub>2</sub>, 0.0679 g H<sub>2</sub>O. — 0.1190 g Subst.: 13.6 ccm N (30°, 756 mm).

(CN.CH.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 53.57, H 5.36, N 12.5.

Gef. » 53.32, » 4.75, » 12.35.

Es wurde nun versucht, den Dicyanbernsteinsäureester aus dem Dibrom- und dem Isodibrom-Bernsteinsäureester darzustellen. Es wurde jedoch weder durch Einwirkung von KCN, noch von AgCN ein Resultat erzielt.

Der Dicyanbernsteinsäureester ist eine sehr leicht verseifbare Substanz. Während sie gegen kaltes Wasser in Folge ihrer Unlöslichkeit relativ stabil ist, geht sie beim Kochen und noch leichter

unter dem Einfluss von Alkalien oder Carbonaten in eine Säure über. Dabei wird reichlich Ammoniak entwickelt und die Lösung gelb gefärbt. Die Säure liefert ein gut ausgebildetes Silbersalz, das jedoch sehr lichtempfindlich ist und sich auch schon unter dem Einfluss der Luft zu verändern scheint. Daher konnten auch keine übereinstimmenden Analysenwerthe erhalten werden. Denn während das reine Silbersalz  $(\text{HC.COO C}_2\text{H}_5.\text{CO}_2\text{Ag})_2$  45.4 pCt. Silber enthält, wurden 48.97, 49.93 und 52.51 pCt. Silber gefunden. Immerhin dürfte es aber zweifellos sein, dass hier das Silbersalz des Aethantetracarbonsäurediäthylesters vorliegt.

Als schliesslich versucht wurde, den Aethantetracarbonsäuretriäthylester, resp. den Monocyanäthantricarbonsäureäthylester durch Behandeln eines äquimolekularen Gemisches von Natriummalonsäureester und Natriumcyanessigester mit Jod darzustellen, resultirte der Hauptsache nach stets der Aethantetracarbonsäureäthylester  $(\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$  vom Schmp. 76°.

Aus dem Verhalten des Dicyanbernsteinsäureesters geht demnach hervor, dass auch diese Gruppe von Verbindungen nicht geeignet ist, über die Frage nach der Spaltbarkeit des Dihalogenbernsteinsäurederivate u. s. w. Licht zu verbreiten.

#### 435. Hans Meyer: Ueber Chinaldinsäurechlorid.

(Eingegangen am 1. Juli 1905.)

Während die meisten Derivate der Pyridin-(Chinolin-)Carbonsäuren (Ester, Amide, Nitrile) in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten den entsprechenden Benzolabkömmlingen vollkommen analog sind, zeigen die Säurechloride dieser Körperklasse sowohl in ihren Löslichkeitsverhältnissen, als auch in Bezug auf den Schmelzpunkt, wie ich dies schon vor längerer Zeit mitgetheilt habe<sup>1)</sup>, ein abnormes Verhalten.

In den organischen Lösungsmitteln sind sie entweder gar nicht (wie in Aether, Benzol oder Ligroin) oder nur unter Veränderung (wie in den Alkoholen) löslich.

Der Schmelzpunkt dieser Säurechloride ist auffallend hoch; er liegt, was noch nicht mitgetheilt wurde, stets in der Nähe desjenigen des Chlorhydrates der entsprechenden Säure, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie 22, 109 [1901]; 25, 1199 [1904].