

# Über die aus der Einwirkung von Blausäure auf ungesättigte Aldehyde hervorgehenden Verbindungen

(I. Mittheilung)

## Einwirkung von Blausäure auf Methyläthylacrolein

von

Gustav Johanny.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben  
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Juli 1890.)

Die Anlagerung von Blausäure an Aldehydmoleküle, welche in der aliphatischen Reihe, in der Gruppe der Zuckerarten und in der Classe der aromatischen Aldehyde in so vielen Fällen durch das entsprechende Cyanhydrin hindurch zu  $\alpha$ -hydroxylierten Carbonsäuren geführt hat, ist in der Gruppe der ungesättigten Aldehyde bisher nicht eben eingehend studirt worden.

Es liegen nur wenige Angaben von Gautier und Crommydis, sowie von C. A. Lobry de Bruyn vor über die Addition von Cyanwasserstoffsäure zu Acrolein, sowie zu Crotonaldehyd.

Die ersteren haben ein Additionsproduct aus Blausäure und Acrolein erhalten,<sup>1</sup> aus welchem sie eine krystallisirte Platinverbindung zu gewinnen vermochten. Über die Natur dieser Substanz theilen sie nichts Näheres mit.

Lobry de Bruyn beobachtete, dass Cyanwasserstoffsäure mit Acrolein,<sup>2</sup> ebenso wie mit Crotonaldehyd<sup>3</sup> sich nur sehr langsam vereinigt. Er konnte das entstandene Cyanhydrin in keinem

<sup>1</sup> Bull. Soc. chim. de Paris, 1876, XXV, 481.

<sup>2</sup> Rec. trav. chim. de Pays-Bas, 1885, 4, 221.

<sup>3</sup> Bull. Soc. chim. de Paris, 1884, t. 42, 159.

Falle in reinem Zustande isoliren, erhielt aber durch Wechselwirkung desselben mit starker Salzsäure in dem einen Falle eine ungesättigte Oxysäure, die Äthenylglycolsäure  $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ , im anderen Falle eine ungesättigte Oxyvaleriansäure, die Propenylglycolsäure  $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOH}$ . Die Säuren wurden in Form krystallisirbarer Salze analysirt.

Von Lobry de Bruyn ist zwar eine Fortsetzung seiner Untersuchungen in Aussicht gestellt, bis jetzt aber nach 5, beziehungsweise 6 Jahren, meines Wissens nicht veröffentlicht worden.

Ich hielt mich daher für berechtigt, das Methyläthylacrolein und den Tiglinaldehyd, welche im hiesigen Laboratorium zum ersten Male von Lieben und Zeisel dargestellt wurden, nach derselben Richtung hin zu bearbeiten.

Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich nun mit dem aus Blausäure und Methyläthylacrolein gewonnenen Additionsproducte und den daraus dargestellten Verbindungen.

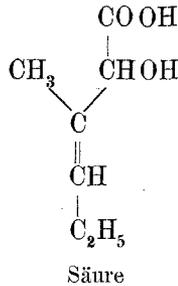
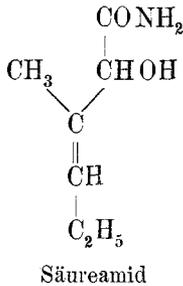
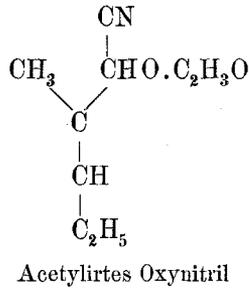
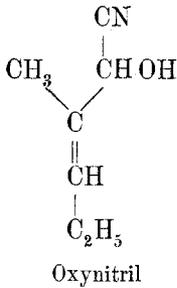
In Übereinstimmung mit Lobry de Bruyn fand auch ich, dass die Addition nur äusserst langsam vor sich geht und das entstandene Additionsproduct sehr leicht wieder in seine Componenten zerfällt, derart, dass ich das Cyanhydrin nur in annähernd reinem Zustande darzustellen vermochte. Vollkommen beständig ist der Essigsäureäther des aus Methyläthylacrolein entstandenen Oxynitrils. Seine Formel  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CNO}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$  konnte mit genügender Schärfe durch die Elementaranalyse, sowie durch den qualitativen Nachweis der Essigsäure, welche bei der Hydrolyse dieser Substanz gebildet wurde, festgestellt werden.

Das Aceto-Cyanhydrin erwies sich als brauchbarer Ausgangspunkt für die Darstellung des Amids der gesuchten ungesättigten Oxysäure der Heptylreihe. Durch Einwirkung rauchender Salzsäure auf das acetylrte Cyanid entstand neben einem syrupösen Säuregemisch die Verbindung  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ , welche durch Erhitzen mit Kalk glatt in Ammoniak und die Säure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$  zerlegt wurde. Letztere wurde in Form des schön krystallisirenden Calciumsalzes zur Analyse gebracht. Die stickstoffhaltige Verbindung ist demnach als das Amid der Säure anzusprechen.

Dieselbe Säure findet sich neben einer zweiten, deren Natur noch nicht ergründet ist, in dem vorher erwähnten syrupösen Gemenge.

Vom Cyanhydrin, dem acetylierten Cyanid, sowie vom Amid konnte vermittelst der Bromaddition nachgewiesen werden, dass sie der Classe der ungesättigten Verbindungen angehören.

Alles dies zusammengefasst dürfen mit Rücksicht auf vorhandene Analogien und die Entstehungsweise der besprochenen Verbindungen folgende Formeln für dieselben in Anspruch genommen werden:



Die Säure wäre rationell, wenn auch schleppend, als  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Propyliden-*n*-Buttersäure zu bezeichnen und die entsprechende Nomenclatur für die oben genannten Derivate derselben in Anwendung zu bringen.

### Propylidenoxybutyronitril.

Methyläthylacrolein wurde mit dem gleichen Volumen wasserfreier Blausäure im geschlossenen Rohre 50 Stunden lang auf 45° erhitzt. Nach dieser Zeit war das Volumen des Gemenges um ungefähr ein Fünfzehntel des ursprünglichen vermindert und eine weitere Abnahme bei länger andauerndem Erhitzen nicht mehr wahrzunehmen.

Der Röhreninhalt war flüssig geblieben und hatte sich röthlichbraun gefärbt. Trotz entsprechender Kühlung war im Rohre beim Öffnen desselben geringer Druck.

Der grösste Theil der überschüssigen Blausäure wurde aus dem auf  $45^\circ$  geheizten Wasserbade abdestillirt und der Rest im Vacuum durch tagelanges Stehen über Ätzkali zu entfernen versucht.

Wiederholte, an verschiedenen Tagen vorgenommene Analysen gaben kein vollkommen befriedigendes Resultat. Das reine Cyanid konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

- I. 0.2452 g Substanz lieferten bei der Verbrennung<sup>1</sup> 0.6149 g CO<sub>2</sub> und 0.2013 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0.2143 g Substanz lieferten 0.5339 g CO<sub>2</sub> und 0.1661 g H<sub>2</sub>O.  
 III. 0.2564 g „ „ 0.6449 g CO<sub>2</sub> „ 0.2129 g H<sub>2</sub>O.  
 IV. 0.1966 g „ „ ergaben 0.4818 g CO<sub>2</sub> „ 0.1491 g H<sub>2</sub>O.  
 V. 0.3524 g Substanz verbrauchten bei der Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl 8.2 cm<sup>3</sup> Salzsäurelösung vom Titre 0.01384 g HCl, also 0.113488 g HCl, entsprechend 0.04353 g N.  
 VI. 0.2976 g Substanz, ebenfalls nach Kjeldahl analysirt, ergaben so viel Ammoniak, dass 6.6 cm<sup>3</sup> Salzsäurelösung vom Titre 0.01384 g HCl nothwendig waren zur Neutralisation. Die verbrauchten 0.091344 g Salzsäure entsprechen 0.03504 g Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C .....	68.39	67.94	68.59	66.83	—	—
H .....	9.12	8.61	9.23	8.42	—	—
N .....	—	—	—	—	12.35	11.78
					Berechnet für C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O.HCN	
					C .....	
					67.20	
					H .....	
					8.80	
					N .....	
					11.20	

Der Grund der mangelnden Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werthen dürfte in einer fort-

<sup>1</sup> Die sämtlichen in dieser Abhandlung angeführten Verbrennungen wurden im beiderseits offenen Rohre ausgeführt, welches mit Bleichromat und vorgelegtem Bleisuperoxyd beschickt war.

währenden Dissociation des wirklich entstandenen Oxynitrils in Cyanwasserstoffsäure und Aldehyd zu suchen sein.

Dies erhellt nicht allein aus der Beobachtung, dass das Product auch nach tagelangem Stehen im Vacuum immer wieder Blausäure abdunstete, welche durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden konnte, sondern ist noch mehr ersichtlich aus dem Verhalten der Substanz beim Erhitzen, sei es für sich, sei es mit Wasser. Im Vacuum oder unter gewöhnlichem Drucke destillirt liess schon längere Zeit im Vacuum über Ätzkali gestandene Verbindung in beträchtlicher Menge Blausäure und daneben Methyläthylacrolein entstehen. Bei der Destillation mit Wasserdampf war der Zerfall ein anscheinend vollständiger. Das zurückgebildete Aldehyd  $C_6H_{10}O$  konnte durch den Geruch und den Siedepunkt identificirt werden. Ich musste daher darauf verzichten, das reine Cyanhydrin des Methyläthylacroleins zu isoliren.

Dasselbe unreine Oxynitril konnte ich auch erhalten, wenn ich gleiche Volumina von Blausäure und Methyläthylacrolein im geschlossenen Rohre bei Zimmertemperatur stehen liess. Nach Verlauf von 4 bis 5 Wochen war keine weitere Abnahme des Volumens wahrzunehmen. Das Reactionsproduct verhielt sich ebenso wie das durch Erhitzen gewonnene, nur war es weniger dunkel gefärbt.

Da eine Anlagerung von Blausäure an die beiden ungesättigten Kohlenstoffatome des Aldehyds nicht ganz ausgeschlossen war, hielt ich es für nothwendig, mich durch einen Bromadditionsversuch von dem Vorhandensein der doppelten Kohlenstoffbindung im Oxynitril zu überzeugen.

Die Substanz nimmt schon in der Kälte und ohne Entwicklung von Bromwasserstoff sowohl für sich, als auch in Eisessiglösung unter deutlicher Entfärbung des Halogens Brom auf, und zwar annähernd 2 Atome auf 1 Molekül des supponirten Oxynitrils.

- 1·7092 g Cyanid, durch welches längere Zeit ein Kohlensäurestrom geleitet worden war, um überschüssige Blausäure auszutreiben (in vorgelegter Kalilauge war deutlich Cyan nachzuweisen), nahmen leicht 2·2068 g Brom auf, während von der Theorie 2·2217 g Brom gefordert würden.
- 4·0884 g Cyanid, welches längere Zeit über Ätzkali im Vacuum gestanden war, verbrauchte bis zur sichtlichen Bromfärbung 5·4470 g Brom.

Theoretisch wären für das reine Oxynitril 5·3149 g Brom erforderlich gewesen.

3·6196 g Cyanhydrin, welches einige Tage über Ätzkali im Vacuum gestanden war, addirte nach dem Verdünnen mit Eisessig 4·8250 g Brom. Berechnet wäre für dieselbe Menge reines Cyanhydrin 4·7054 g Brom.

#### Acetylrtes $\beta$ -Propyliden- $\alpha$ -Oxy-*n*-Butyronitril.

Auf Grund der bis jetzt mitgetheilten Beobachtungen wäre ich kaum berechtigt gewesen, die Existenz des Propylidenoxybutyronitrils mit Sicherheit zu behaupten. Es ist mir jedoch möglich geworden, die Anwesenheit dieser Verbindung in dem von überschüssiger Cyanwasserstoffsäure befreiten Blausäureadditionsproducte des Aldehyds auf dem Wege der Überführung desselben in das zugehörige Acetylproduct einwurfsfrei nachzuweisen.

Cyanhydrin, welches von dem Überschusse an Blausäure zum grössten Theile befreit war, wurde mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am gut wirkenden Rückflusskühler bis fast zum Sieden erhitzt. Es entwich beim Erhitzen Blausäure, welche sich durch den Geruch und durch die Violettfärbung einer nicht leuchtenden Flamme deutlich erkennen liess. Nach drei Stunden ungefähr war das anfänglich gelbe Flüssigkeitsgemenge braun gefärbt.

Der Überschuss an Essigsäureanhydrid wurde im Vacuum bei 60° abdestillirt. Durch fortgesetzte fractionirte Destillation im Vacuum konnte ich aus dem rothbraunen Rückstande einen einheitlichen, wasserhellen Körper isoliren, welcher bei 110—114° unter 22 mm Druck (uncorr.) überdestillirte. Die niedriger siedenden Partien waren Essigsäureanhydrid, während das über 114° übergehende Product der Menge nach gering, gelblich gefärbt war und daher vorläufig bei Seite gelassen wurde.

Aus 20 g Cyanhydrin erhielt ich 15·6 g Acetat vom angegebenen Siedepunkte. Theoretisch hätte ich aus reinem Oxynitril 26·72 g erhalten sollen. Die Ausbeute betrug mithin 50·9% der theoretischen.

Bei einer späteren Darstellung erhielt ich aus 35 g Cyanid 23·82 g reines Acetat, mithin 50·8% der theoretischen Menge.

Eine um wenig bessere Ausbeute konnte ich erzielen, wenn ich das Acetat durch Erhitzen im geschlossenen Rohre darstellte. Durch Erhitzen mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang auf 130—135° erlangte ich aus 38 g Cyanid 30 g bei 110—114° und 22 mm Druck siedendes Product, also 59% der von der Theorie geforderten Ausbeute.

Das Acetat ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mischt, aber in Äther, Alkohol, Eisessig leicht löslich ist. Es ist leichter als Wasser und hat einen stark aromatischen, etwas an Cedernholz erinnernden Geruch.

Die Analysen ergaben für die Formel  $C_9H_{13}O_2N$  gut stimmende Werthe.

- I. 0·1945 g Substanz ergaben 0·4617 g  $CO_2$  und 0·1424 g  $H_2O$ .  
 II. 0·2217 g " " " 0·5242 g  $CO_2$  " 0·1516 g  $H_2O$ .  
 III. 0·2711 g Substanz verbrauchten bei der Bestimmung des Gehaltes an Stickstoff nach Kjeldahl 4·0  $cm^3$  Salzsäurelösung vom Titre 0·01384, entsprechend 0·021234 N.  
 IV. 0·2578 g Substanz verlangten nach Kjeldahl zur Neutralisation des gebildeten Ammoniak 4·08  $cm^3$  Salzsäurelösung vom Titre 0·01384, entsprechend 0·0216585 N.  
 V. 0·6616 g Substanz lieferten nach Dumas verbrannt 48·5  $cm^3$  feuchten Stickstoff von 20° C. bei einem Barometerstande von 732 mm, abgelesen bei 20° C. auf Messingscala, enthielten mithin 8·06% N.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C . . . . .	64·74	64·49	—	—	—
H . . . . .	8·13	7·59	—	—	—
N . . . . .	—	—	7·83	8·40	8·06
	Berechnet für				
	$C_9H_{13}O_2N$				
C . . . . .	64·66				
H . . . . .	7·78				
N . . . . .	8·38				

Als Acetylverbindung wurde die Substanz durch den qualitativen Nachweis der Essigsäure charakterisirt, welche neben

Ammoniak und anderen nicht weiter untersuchten Verbindungen beim Kochen mit Kalilauge entstanden war.

Zu dem Behufe wurde das acetylrte Cyanid mit wässriger Kalilauge unter Zusatz von Alkohol am Rückflusskühler gekocht, Alkohol und das entstandene Ammoniak abdestillirt, der Destillationsrückstand angesäuert und nun die Essigsäure übergetrieben. Aus dem Destillate konnte Silberacetat in den charakteristischen platten Nadeln mit einem Gehalte von  $64 \cdot 49\%$  an metallischem Silber erhalten werden (statt  $64 \cdot 66\%$  Ag).

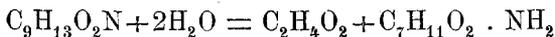
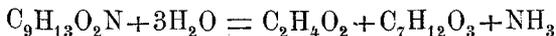
Aus der Fähigkeit des Acetats, Brom aufzunehmen, wurde ersichtlich, dass dasselbe ein ungesättigter Körper ist. Quantitativ konnte die Bromaddition nicht zu Ende geführt werden, da zwar die ersten Tropfen des zugesetzten Broms rasch absorbirt wurden, später aber die Aufnahme nur sehr langsam vor sich ging.

1·1990 g acetylrtes Cyanid, verdünnt mit Eisessig, nahmen 1·0121 g Brom auf bis zu längere Zeit andauernder Färbung durch überschüssiges Brom. Erst am nächsten Tage war die Lösung wieder entfärbt und alles Brom absorbirt. Theoretisch hätte 1·1481 g Brom verbraucht werden sollen.

Immerhin kommt die aufgenommene Menge Brom dem durch die Theorie geforderten Werthe sehr nahe.

#### Amid der $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -Propyliden-*n*-Buttersäure.

Versuche, das Acetat durch Erhitzen im geschlossenen Rohre mit rauchender Salzsäure in die Propylidenoxybuttersäure oder deren Acetat überzuführen, blieben nicht ohne Erfolg. Dabei hat sich herausgestellt, dass Essigsäure abgespalten wird und zugleich vier Producte erhalten werden, nämlich Ammoniak, Propylidenoxybuttersäure, Propylidenoxybuttersäureamid und eine Säure, deren Natur vorläufig noch nicht festgestellt ist. Mit Ausserachtlassung dieser letzteren würde sich die Reaction durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen:



Schliesslich jedoch erwies sich die nachstehende Methode einfacher und ergiebiger, als das Erhitzen im geschlossenen Rohre.

Das acetylrte Cyanhydrin wurde mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure in einer gut verschlossenen Flasche drei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und öfters umgeschüttelt. Anfänglich waren deutlich zwei Schichten in dem Flüssigkeitsgemische wahrzunehmen, bis am dritten Tage die Abgrenzung nicht mehr kenntlich war.

Die Flüssigkeit hatte sich tiefbraun gefärbt, an der Gefässwand haftete etwas kohlige Substanz und einige Krystalle waren ausgeschieden, welche sich als Chlorammonium erwiesen.

Die natürlich stark saure Lösung wurde unter Kühlung mit Natronlauge fast neutralisirt und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis derselbe nichts mehr aufnahm. Die ätherische Lösung enthielt Chlorwasserstoff und wurde daher mit concentrirter Natriumcarbonatlösung gewaschen. Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieben Krystalle, welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden und den Schmelzpunkt  $98-102^{\circ}$  zeigten. Selbst nach dreimaligem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt nicht schärfer.

Die Krystalle bilden rhombische Tafeln, sind in Alkohol und Eisessig leicht, in Äther schon schwerer löslich, in Wasser fast unlöslich.

Die Analysen stimmten nicht genügend scharf auf das erwartete Säureamid  $C_7H_{13}O_2N$ , da sich die Krystalle trotz des dreimaligen Umkrystallisirens nachträglich als chlorhältig erwiesen. Eine nach Carius ausgeführte Bestimmung des Chlorgehaltes ergab  $1.22\%$ . Chlor war daher nicht als wesentlicher Bestandtheil, sondern nur in Form einer begleitenden Chlorverbindung vorhanden.

Die alkoholische Lösung der Krystalle wurde daher mit der dem Chlor äquivalenten Menge von Natriumhydroxyd versetzt und eine Stunde lang am Wasserbade digerirt. Die Lösung war nach dieser Zeit genau neutral. Nach Abdestilliren des Alkohols wurde wenig Wasser zugesetzt und mit Äther ausgeschüttelt. In der wässerigen Lösung blieb Chlornatrium zurück, während die nach dem Abdestilliren des Äthers in Form von rhombischen Tafeln ausgefallenen Krystalle vollkommen frei von Chlor waren. Nach Umkrystallisiren aus Alkohol wurde nun der Schmelzpunkt der rein weissen Krystalle bei  $100-101^{\circ}$  gefunden und blieb

bei nochmaligem Schmelzen der wieder erstarrten Substanz unverändert.

Verbrennung und Stickstoffbestimmung ergab für das Säureamid stimmende Zahlen. Für die Analysen war die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet worden.

- I. 0·1984 *g* Substanz lieferten 0·4232 *g* CO<sub>2</sub> und 0·1660 *g* H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·1858 *g* „ ergaben 0·3993 *g* CO<sub>2</sub> „ 0·1511 *g* H<sub>2</sub>O.  
 III. 0·2500 *g* „ „ 0·5375 *g* CO<sub>2</sub> „ 0·2072 *g* H<sub>2</sub>O.  
 IV. Für 0·1960 *g* Substanz wurde bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zur Neutralisation des entstandenen Ammoniaks verbraucht 0·05061 *g* Salzsäure, entsprechend 0·019412 *g* Stickstoff.  
 V. Für 0·2708 *g* Amid wurde bei der Analyse nach Kjeldahl 0·0696 *g* Salzsäure verbraucht zur Sättigung des gebildeten Ammoniaks, entsprechend 0·026696 *g* N.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C .....	58·86	58·61	58·64	—	—
H .....	9·29	9·04	9·21	—	—
N .....	—	—	—	9·90	9·86
	Berechnet für				
	<u>C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N</u>				
C .....	58·74				
H .....	9·09				
N .....	9·79				

Zur Charakteristik des vorliegenden Säureamids als ungesättigte Verbindung wurde die Addition von Brom ausgeführt, welche in der Kälte glatt von statten ging.

0·7225 *g* Substanz, in Eisessig gelöst, verbrauchten 0·8147 *g* Brom, während sich 0·8083 *g* Brom berechnen würden.

1·0411 *g* Amid, ebenfalls in Eisessiglösung, addirten 1·1713 *g* Brom. Theoretisch würden 1·1649 *g* Brom erforderlich sein.

Eine Entwicklung von Bromwasserstoff war nicht wahrzunehmen.

Nach kurzer Zeit begannen sich an der Wand des gut verschlossenen Gefäßes Krystalle auszuschcheiden, welche sich in

dem Masse vermehrten, als der als Lösungsmittel dienende Eisessig im Vacuum über Kalk abdunstete.

Die Untersuchung dieses Bromproductes werde ich in späterer Zeit weiterführen.

Die gelblich gefärbte Natriumcarbonatlösung, mit welcher die ätherische Lösung des Amids gewaschen wurde, um aus demselben die Salzsäure zu entfernen, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt, um eventuell darin enthaltene organische Substanz zu isoliren.

Nach Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine syrupöse, braunrothe Masse von stark saurem Geruche und Geschmacke, besonders sticht der Geruch nach Essigsäure hervor. Durch Erwärmen im Vacuum auf 60—65° destillirte dieselbe über und wurde durch das Silbersalz identificirt. Die rückständige, dicke, stark sauer reagirende Flüssigkeit löste sich in Wasser bis auf geringe Spuren eines harzigen Körpers, von welchem abfiltrirt wurde. Essigsäure war in der wässerigen Lösung nicht mehr nachzuweisen.

Aus dieser sauren Lösung stellte ich das Calciumsalz dar durch Digeriren und zuletzt Kochen der wässerigen Lösung mit Calciumcarbonat am Rückflusskühler. Vom überschüssigen Carbonate wurde heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Die erkaltete Lösung schied keine Krystalle aus. Beim Einengen im Vacuum über Schwefelsäure begann sich jedoch bald am Rande der Flüssigkeit eine Krystallkruste zu bilden, bis bei weiterer Abnahme des Lösungsmittels sich reichlich kleine, weisse, nadelförmige, zu Büscheln zusammentretende Krystalle ausschieden, von denen abfiltrirt wurde. Nach weiterem Einengen konnten nochmals Krystalle von derselben Form gewonnen werden.

Die Mutterlauge von dieser zweiten Ausscheidung war sehr picklich, enthielt noch Calcium, gab jedoch keine weiteren Krystalle, sondern wurde im Vacuum über Schwefelsäure fast fest und in dünner Schichte glasig und spröde. Während in dem krystallisirten Calciumsalze kein Chlor nachzuweisen war und dasselbe sich in Wasser nur schwer löste, war die fast erstarrte Mutterlauge in Wasser leicht löslich und enthielt eine erhebliche Menge von Chlor.

Es scheint daher in der Mutterlauge vom krystallinischen Calciumsalze noch das Calciumsalz einer anderen Säure vorzuliegen. Jedoch konnte dieser Umstand vorläufig nicht weiter verfolgt werden aus Mangel an Material. Indessen konnte ich noch feststellen, dass das in der dicken Mutterlauge noch enthaltene Calciumsalz, beziehungsweise die entsprechende Säure mit concentrirter Silbernitratlösung, einen käsigen, weissen Niederschlag gibt, welcher in Ammoniak, aber auch in Salpetersäure löslich ist und sich an der Luft in kurzer Zeit verfärbt. Selbstredend war vorher mit wenig Silberlösung die das Calciumsalz verunreinigende Salzsäure entfernt worden. Beim Kochen wird der Silberniederschlag reducirt. Im krystallinischen Kalksalze entsteht durch Silbernitrat keine Fällung.

Durch dieses Verhalten gegen Silberlösung hoffe ich in der Folge die beiden Säuren von einander trennen zu können.

Das krystallisirte Salz erwies sich als der

### Oxypropylidenbuttersäure

$\alpha$                        $\beta$                        $n$

zugehörig.

Für die nachstehenden Analysen wurde das Kalksalz aus siedendem Wasser umkrystallisirt und unter öfterem Zerreiben wiederholt zwischen Filtrirpapier trocken gepresst.

I. 0·2330 g Kalksalz verloren im Meyer'schen Luftbade bei 97° 0·0314 g.

II. 0·2587 g Substanz erlitten einen Verlust von 0·0349 g ebenfalls bei 97°.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca+2H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O . . . . .	13·48	13·48	13·74

Beim weiteren Erhitzen auf 106° war noch eine geringe Gewichtsabnahme zu constatiren, jedoch war das Salz nicht mehr rein weiss geblieben, sondern hatte sich schwach gelblich gefärbt.

0·2238 g Kalksalz, bei 97° getrocknet, lieferten bei der Verbrennung 0·4207 g CO<sub>2</sub> und 0·1386 g H<sub>2</sub>O. Nach dem Ausglühen vor dem Gebläse verbleibt im Schiffchen 0·0385 g CaO, entsprechend 0·0275 g Ca. Der Gewichtsverlust beim Ausglühen wurde selbstredend als CO<sub>2</sub> in Rechnung gestellt.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca
C . . . . .	51·19	51·53
H . . . . .	6·87	6·74
Ca . . . . .	12·29	12·30

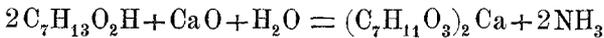
Dieselbe Säure entsteht durch die

### Zersetzung des Amids

vermitteltst Kalk.

0·9078 g Säureamid wurden mit überschüssiger Kalkmilch, welche aus frisch geglühtem, chlorfreiem Kalke bereitet war, am Rückflusskühler längere Zeit hindurch digerirt und zuletzt drei Stunden lang gekocht. Am anderen Ende des Kühlers war eine Vorlage mit titrirter Salzsäure angebracht zum Absorbiren des entweichenden Ammoniaks. Es wurde Vorsorge getroffen, die Rückflussdestillation in Abflussdestillation umwandeln zu können, ohne den Kork lüften oder die Vorlage abnehmen zu müssen.

Zur Neutralisation des absorbirten Ammoniaks waren 16·46 cm<sup>3</sup> Salzsäurelösung vom Titre 0·01333 Salzsäure nöthig, entsprechend 0·102185 g NH<sub>3</sub> oder 11·25% während der Gleichung



11·88% NH<sub>3</sub> verlangt.

Zum weiteren Beweise, dass in der That Ammoniak überdestillirt war, wurde die titrirte Flüssigkeit alkalisch gemacht, nochmals bis zur Hälfte abdestillirt und das Destillat in Salzsäure aufgefangen. Nach entsprechendem Einengen gibt dieses salzsaure Destillat mit Platinchlorid einen krystallinischen Niederschlag, welcher bei 120° bis zum constanten Gewichte getrocknet wurde.

0·8406 g Platinverbindung hinterliessen nach dem Glühen 0·3702 g Pt, enthielten mithin 44·04% Pt, während für Ammoniumplatinchlorid 43·89% Pt berechnet werden.

Der rückständige Inhalt des Kochkolbens wurde vom Calciumhydroxyd heiss abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Nach Einleiten von Kohlensäure ins Filtrat und Abfiltriren vom Calciumcarbonat wurde die Lösung des Kalksalzes am Wasserbade eingedampft. Aus der eingeengten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten kleine, rein weisse, nadelförmige Krystalle ab. Bei weiterem Einengen ergab die Mutterlauge noch weitere Krystalle.

Dieses Calciumsalz erwies sich nach Aussehen, Löslichkeit, Krystallwassergehalt und Zusammensetzung als identisch mit dem bereits beschriebenen.

Behufs Analyse wurde das Salz in der früher geschilderten Weise vorbereitet.

0·3564 g presstrockenen Calciumsalzes verloren, auf 97° bis zum constanten Gewichte erhitzt, 0·0481 g, d. i. 13·49%. Für zwei Moleküle Krystallwasser bei  $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$  wurden 13·74%  $H_2O$  berechnet.

0·1952 g bei 97° getrockneter Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·3681 g  $CO_2$  und 0·1166 g  $H_2O$ . Das im Schiffchen zurückgebliebene  $CaO$  betrug nach dem Ausglühen vor der Gebläseflamme 0·0340 g, entsprechend 0·024285 Ca.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_3)_2Ca$
C . . . . .	51·43	51·53
H . . . . .	6·64	6·74
Ca . . . . .	12·44	12·30

Es ist mir eine angenehme Pflicht, am Schlusse dieser Mittheilung meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Lieben, sowie Herrn Dr. Zeisel den wärmsten Dank abzustatten für die mir im Verlaufe der Arbeit freundlichst zu Theil gewordenen Rathschläge.