holte Abwechselung von Zersetzung und Neubildung eine beträchtliche Menge Alkohol zu Aether werden lassen, und am Ende des Vorgangs findet sich das Jodäthyl noch in nicht merklich verringerter Menge vor. Die s. g. katalytische Wirkung ist also in diesem Falle eine wahre chemische, sich oft wiederholende Wirkung.

Ueber Crotonsäure; von Dr. A. Claus.

Die Darstellung der Crotonsäure durch Zersetzung des Cyanallyls mittelst alkoholischer Kalilauge ist Will und Körner*) mit dem aus myronsaurem Kali erhaltenen Cyanallyl gelungen, während nach Lieke**) das aus Jodallyl durch Behandeln mit Cyansilber gewonnene Cyanallyl der gleichen Reaction unterworfen andere Producte, nämlich Ameisensäure und einen nicht näher untersuchten, stickstoffhaltigen, ölartigen Körper liefert. Ich hatte, ohne Lieke's Arbeit zu kennen, denselben Gegenstand in Untersuchung gezogen, hauptsächlich in der Absicht zu constatiren, ob die auf dem angegebenen Wege erhaltene Säure wirklich in die Reihe der Oelsäuren gehöre und mit der von Schlippe***) beschriebenen Crotonsäure identisch sei. Bei dieser Untersuchung bin ich nun zu Resultaten gelangt, die denen der Lieke'schen Abhandlung vollständig widersprechend sind, und die ich daher im Folgenden mittheile.

*) Diese Annalen CXXV, 272.

**) Diese Annalen CXII, 316.

***) Diese Annalen CV, 1.

Was zunächst die Darstellung des Cyanallyls betrifft; so gelingt dieselbe aus dem Jodallyl, wie man es durch Destillation von Glycerin mit Jod und Phosphor *) erhält, beim Behandeln mit Cyankalium in alkoholischer Lösung außerordentlich leicht.

*) Man wendet am Besten auf 2 Aeq. Glycerin 1 Aeq. Jod und etwas mehr als 1 Aeq. Phosphor an. Aus 46 Grm. Glycerin, 30 Grm. Jod und 15 bis 20 Grm. Phosphor habe ich bei verschiedenen Darstellungen ziemlich constant etwa 30 Grm. reines Jodallyl erhalten. In eine tubulirte, mit einem aufrechtstehenden Liebig'schen Kühlrohr verbundene Retorte, die von außen durch sie umgebendes Wasser gut gekühlt ist, bringt man zunächst das zur Syrupconsistenz eingedampfte, mit dem feingepulverten Jod gemischte Glycerin und trägt durch den Tubulus, den man rasch wieder verstopfen muß, die Phosphorstückchen so ein, daß sie ganz von der Flüssigkeit bedeckt sind. Nach sehr kurzer Zeit beginnt die Einwirkung: in der Retorte tritt Feuererscheinung auf, und aus dem Kühlrohr entwickeln sich gelblich-rothe, unangenehme, knoblauchartig riechende Dämpfe. Nach dem Erkalten destillirt man den Inhalt der Retorte über freiem Feuer ab, wobei die Temperatur etwa bis 200° C. steigt. Es bleibt eine poröse, braune Masse, die hauptsächlich aus Kohle, Phosphor und Phosphorsäure besteht, zurück, während sich das Destillat in zwei Schichten trennt, von denen die untere das Jodallyl ist, meist etwas gelb gefärbt von freiem Jod. Von diesem kann man es sehr leicht befreien durch Schütteln mit Quecksilber; nur muß man dabei Sorge tragen, das Oel möglichst schnell wieder abzudestilliren, da bei längerer Berührung eine Umsetzung eintritt, die zuletzt mit dem Verluste alles flüssigen Jodallyls endet, unter Bildung einer gelblichgrünen, lockeren Masse. Dieses scheint entschieden auf der Entstehung einer dem Mercuräthyljodid analogen Allylverbindung zu beruhen, welche letztere man von dem gleichzeitig gebildeten Quecksilberjodid durch Schütteln mit einem Ueberschuß von Quecksilber (um Quecksilberjodür zu erhalten) und Ausziehen mit Aether trennen, und dann nach Verdunsten der ätherischen Lösung rein in kleinen Krystallen erhalten kann. Die Ergebnisse der Untersuchung dieses interessanten Körpers, mit der ich eben beschäftigt bin, hoffe ich in Kürze mittheilen zu können.

Schon nach 8- bis 10stündigem Erhitzen, welches im Wasserbade in einer Retorte, die mit passender Kühlvorrichtung versehen ist, vorzunehmen genügt, ist die Umsetzung bereits beendet, was man daran erkennen kann, daß eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser kein Jodallyl mehr fallen läßt. Die von den ausgeschiedenen Jodkaliumkrystallen abgegossene Flüssigkeit kann durch Destillation aus dem Wasserbade leicht vom Alkohol befreit werden, und man erhält dann das Cyanallyl als eine fast farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringend widrigem, lauchartigem Geruch. Sie ist in Wasser, namentlich in solchem, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, ziemlich leicht löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar, und scheint bei der Destillation gern Zersetzung zu erleiden und daher keinen constanten Siedepunkt zu besitzen. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung giebt sich durch reichliche Ammoniakentwicklung das Eintreten der erwarteten Reaction sogleich zu erkennen. Diese wurde ausgeführt in einer, mit einem aufrechtstehenden Liebig'schen Kühlrohr verbundenen Retorte, an welches sich eine doppelt Uförmig gebogene, unten durch verdünnte Salzsäure abgesperrte Röhre anschloß, an der man beobachten konnte, ob sich neben Ammoniak vielleicht noch andere gasförmige Producte entwickelten; dieß war jedoch nicht der Fall. Nachdem die Ammoniakentbindung beendet und der Geruch des Cyanallyls vollständig verschwunden war, wurde der ganze Retorteninhalt nach Zusatz von Wasser im Wasserbade zur Trockne gedampft, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat, das ziemlich stark sauer reagirte, besaß einen eigenthümlichen, stechenden, entfernt an Propionsäure erinnernden Geruch, neben dem man jedoch den Essigsäuregeruch deutlich wahrnehmen konnte. Da ich diese Bildung von Essigsäure nur einer Zer-

setzung der Säure, die durch Eindampfen der, überschüssiges Kalihydrat enthaltenden, Lösung bewirkt wird, zuschreiben konnte, so habe ich dieses bei den späteren Darstellungen vermieden und das Verfahren in folgender Weise abgeändert: In die alkoholische Lösung, welche das aus dem Cyanallyl gebildete Kalisalz und noch freies Aetzkali enthielt, wurde längere Zeit Kohlensäure geleitet, bis kein Gas mehr absorbiert wurde; dann wurde bis zum Kochen erhitzt und von dem ausgeschiedenen kohlensauren Kali abfiltrirt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das aus der abfiltrirten Lösung erhaltene Salz von den letzten Spuren kohlensauren Kali's, sowie von einer kleinen Menge Jodkalium gereinigt, welche von in der alkoholischen Lösung nach dem Behandeln mit Cyankalium noch gebliebenem Jodallyl herühren mochte. Aus diesem gereinigten Kalisalz wurde dann durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure die wässrige Säure erhalten und zur Darstellung der übrigen Salze benutzt, deren verschiedene Analysen ihre Zusammensetzung als nach der Formel: $\text{MO} \cdot \text{C}^8\text{H}^5\text{O}^3$ ergeben. Die Zersetzung des Cyanallyls durch alkoholische Kalilauge ist demnach in der erwarteten Weise erfolgt:

Nach der zuletzt erwähnten Methode erhält man eine farblose, stechend säuerlich, der Buttersäure sehr ähnlich, doch zugleich etwas brenzlich riechende Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten auf 0°C. die Säure in kleinen, weissen Kryställchen abscheidet, die sich unter dem Mikroskop als prismatische Täfelchen erkennen lassen.

Ihre Salze zeigen im Allgemeinen fast genau dasselbe Verhalten, wie die entsprechenden Verbindungen der Acrylsäure; sie werden von Wasser ungemein leicht gelöst, mit Ausnahme des Silbersalzes, welches, nur in kochendem Wasser löslich, beim Erkalten sich in kleinen, undeutlichen Krystallen

absetzt. Beim Erhitzen auf 100° C. verlieren sie alle einen Theil ihrer Säure; sie sind dann in Wasser nicht mehr vollständig löslich, sondern hinterlassen einen Theil als schwer oder nicht lösliches basisches Salz. Einige von ihnen, namentlich das Baryt-, Kalk- und Zinksalz, scheiden von solchen basischen Verbindungen schon beim Kochen ihrer wässerigen Lösung und beim längeren Stehen derselben an der Luft verhältnißmäfsig nicht geringe Mengen aus, die in Wasser unlöslich, von freier Säure leicht aufgenommen werden.

Das *Natronsalz* ist in Wasser ungemein löslich und scheidet sehr leicht basisches Salz beim Kochen seiner wässerigen Lösung ab, aus der sich erst nach fast vollständigem Eindampfen das neutrale Salz in kleinen prismatischen Täfelchen ohne Krystallwasser absetzt, die jedoch an der Luft sehr schnell zerfließen.

Bei der Analyse hinterließen 0,631 Grm. im leeren Raum über Schwefelsäure krystallisiertes und getrocknetes Salz nach dem Glühen 0,318 Grm. kohlensaures Natron, was 0,186 Grm. oder 29,4 pC. Natron entspricht. (Die Formel $\text{NaO} \cdot \text{C}^8\text{H}^5\text{O}^3$ verlangt 28,7 pC.)

Das *Kalisalz* ist in Wasser eben so löslich als das Natronsalz, auch in Alkohol löst es sich sehr leicht. Seine Krystalle, die nur aus ganz concentrirter heißer Lösung, wenn man sie unter dem Exsiccator erkalten läßt, erhalten werden können, lassen sich unter dem Mikroskop als kleine schmale Täfelchen erkennen; sie enthalten ebenfalls kein Krystallwasser und zerfließen sehr leicht.

Ich habe nur von dem im Wasserbade eingedampften Salze der Analyse unterworfen; dafs sich dabei natürlich der Kaligehalt bedeutend zu hoch stellt, erklärt sich aus der Bildung von basischem Salz, dessen Ausscheidung ich während des Eindampfens beobachten konnte. 0,734 Grm. des zuletzt im Luftbad bei 100° getrockneten Salzes lieferten nach dem Glühen 0,464 Grm. kohlensaures Kali, was 0,316 Grm. oder 43,05 pC. Kali entspricht. Die Formel des neutralen Salzes

fordert 37,9 pC. Kali. Dabei muß ich bemerken, daß auch während des Trocknens im Luftbad Säure entwich und bei den verschiedenen Wägungen niemals constant bleibendes Gewicht erzielt werden konnte.

Das *Barytsalz* dampft aus seiner wässerigen Lösung unter Abscheidung von ganz amorphem basischem Salz zu einer syrupdicken Flüssigkeit ein, die sich mit einer dicken Haut überzieht, welche der ganzen Masse das Aussehen eines fest gewordenen Gummi's verleiht. Entfernt man aber diese Haut und läßt die noch heiße Masse unter dem Exsiccator erkalten, so kann man unter dem Mikroskop zwischen dem amorph ausgeschiedenen basischen Salz leicht, ein Gewirr von feinen Nadelchen erkennen, wie sie sich auch beim Verdunsten der neutralen Lösung im leeren Raum bilden.

Das *Kalksalz* verliert beim Kochen seiner wässerigen Lösung noch leichter, als das Barytsalz, einen Theil seiner Säure; doch erhält man zuletzt beim fast vollständigen Eindampfen neben vielem amorphem basischem Salz kleine, dicke, nadelförmige Krystalle der neutralen Verbindung, die aber an der Luft bald undurchsichtig werden, und unter Entbindung des eigenthümlichen Geruchs der Säure, wenigstens an der Oberfläche, in basisches Salz übergehen.

Das *Bleisalz* besitzt wohl die charakteristischsten Formen aller dieser Salze und zeigt darin die größte Aehnlichkeit mit angelicasaurem Bleioxyd. Dampft man nämlich seine wässerige Lösung ziemlich weit ein, so scheidet sich während des Kochens kein basisches Salz aus; erst beim langsamen Erkalten krystallisiren kleine prismatische Blättchen aus, die sich am Boden des Gefäßes absetzen. Gießt man von diesen die Mutterlauge ab und läßt sie im leeren Raume weiter concentriren, so erhält man eine zweite Krystallisation von prächtigen, ähnlich dem acrylsauren Bleioxyd sternförmig gruppirten, glänzenden Nadelchen, in denen sich das neutrale

Salz ausscheidet, während die zuerst erhaltenen Blättchen der Krystallform des basischen Salzes entsprechen.

Die nach dem Eindampfen im Wasserbade zuerst abgeschiedenen Kryställchen wurden abfiltrirt, vorsichtig mit wenig Wasser ausgewaschen und im Luftbad bei 100° getrocknet; 0,207 Grm. derselben mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft und geglüht hinterliessen 0,206 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, 0,1514 Grm. oder 73,1 pC. Bleioxyd entsprechend; die Formel: $2 \text{PbO} \cdot \text{C}^8\text{H}^5\text{O}^3$ verlangt 74,2 pC. — Dagegen lieferten von den im leeren Raum erhaltenen Krystallen 0,648 Grm. beim Glühen mit Schwefelsäure 0,521 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, was 0,383 Grm. oder 59,1 pC. Bleioxyd entspricht, während sich aus der Formel des neutralen Salzes 59,04 pC. berechnen.

Beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd gaben 0,475 Grm. des über Schwefelsäure im leeren Raum krystallisirten und getrockneten Salzes 0,439 Grm. Kohlensäure, also 0,1197 Grm. oder 25,3 pC. Kohlenstoff, und 0,126 Grm. Wasser, also 0,016 Grm. oder 2,94 pC. Wasserstoff.

	Berechnet		Gefunden
C ⁸	48	25,53	25,3
H ⁵	5	2,66	2,94
O ³	24	12,77	—
PbO	111	59,04	59,1
		<hr/> 100,00.	

Das *Zinksalz* bleibt beim vollständigen Eintrocknen seiner wässerigen Lösung in kleinen prismatischen Täfelchen zurück, die an der Luft nicht so schnell wie die Krystalle der übrigen Salze zerfließen. Während des Eindampfens scheidet sich in reichlicher Menge unkrystallinisches basisches Salz in Gestalt eines weissen Pulvers ab, das in Wasser nicht löslich ist. Auch die Krystalle des neutralen Salzes gehen an der Luft allmähig in basisches Salz über unter Entweichen von freier Säure, deren Geruch man dabei deutlich wahrnehmen kann.

Das *Silbersalz* habe ich durch Neutralisiren der reinen Säure, die wahrscheinlich zu verdünnt war, mit Silberoxyd

und Eindampfen der siedend heifs filtrirten Lösung nicht erhalten können. Dagegen bekam ich beim Versetzen der concentrirten Lösung des Kali- oder Natronsalzes mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen, weissen, dicken, käsigen Niederschlag, der sich so am Licht nicht leicht verändert. Beim Kochen löst sich ein Theil desselben auf, während der grösste Theil zu metallischem Silber reducirt wird.

Diese Reduction ist schon beim einmaligen Aufkochen irgend erheblicher Mengen so bedeutend, dafs sich die inneren Gefäfswände mit einem vollständigen Silberspiegel überziehen. Aus der heifs abfiltrirten Lösung scheiden sich während des Erkaltens kleine undeutliche Krystalle des neutralen Salzes ab, welche aber beim Trocknen sehr rasch von reducirtem Silber braun werden, selbst wenn sie vor der Einwirkung des Lichtes möglichst bewahrt bleiben. Auch sie scheinen, aufser der Reduction, beim Trocknen im Luftbad Säure zu verlieren und theilweise in basisches Salz überzugehen.

0,673 Grm. bei 100° im Luftbad getrocknetes Salz, das sich beim Trocknen gebräunt hatte, verlor beim Glühen 0,283 Grm. oder 42,05 pC. Beim nachherigen Lösen des Rückstandes in Salpetersäure und Fällen durch Salzsäure ergab sich 0,508 Grm. Chlorsilber, was 0,3835 Grm. oder 56,99 pC. Silber entspricht. Die Formel $\text{AgO} \cdot \text{C}^8\text{H}^5\text{O}^3$ verlangt 44,04 pC. Verlust und 55,96 pC. Silber.

Bei zwei anderen Analysen, die mit vorsichtig im leeren Raum über Schwefelsäure getrocknetem Salz, das sich nur wenig gebräunt hatte, angestellt wurden, ergab sich der Silbergehalt, aus dem gefundenen Chlorsilber berechnet, zu 56,4 und 56,5 pC.

Die *Aethyloxydverbindung* der Säure scheint sich bei der Destillation des Kalisalzes mit Alkohol und Schwefelsäure zu bilden; wenigstens trat bei einem derartigen, im Kleinen vorgenommenen Versuch ein angenehm ätherischer, an Birnen erinnernder Geruch auf; doch gebrach es an Material, um den Aether in gröfserer Menge darzustellen und näher zu untersuchen.

Nach den im Vorhergehenden mitgetheilten Resultaten kann es, glaube ich, keinem Zweifel unterliegen, daß die von mir aus Cyanallyl erhaltene Säure in die Reihe der Oelsäuren zu rechnen sei. Denn neben der charakteristischen Eigenschaft derselben, schon beim Concentriren mit überschüssigem Kalihydrat, wenigstens zum Theil, in Essigsäure überzugehen, zeigen ihre Salze im ganzen Verhalten, vorzüglich in ihrer Neigung Säure auszugeben und basische unlösliche Salze zu bilden, mit den entsprechenden Salzen der Acrylsäure und Angelicasäure, also der nächst kohlenstoffärmeren und -reicheren Säure dieser homologen Reihe, die vollkommenste Uebereinstimmung. Mit der von Will und Körner dargestellten Säure halte ich sie natürlich für identisch und von der Crotonsäure Schlippe's glaube ich bei der großen Uebereinstimmung der beschriebenen Salze um so eher, daß sie derselbe Körper ist, als sich die Differenzen, die eigentlich nur in der Unlöslichkeit des Bleisalzes und der ölarartigen Form seiner übrigens noch nicht gereinigten Säure bestehen, bei einer näheren Untersuchung des Crotonöls und der aus ihm darstellbaren Säuren leicht aufklären lassen werden.

Freiburg i. B., im Februar 1864.

Ueber Cyanessigsäurebromid und Brom- essigsäurecyanid;

von *H. Hübner*.

Als Ausgangspunkt zur Darstellung dieser Verbindungen diente Bromessigsäurebromid, welches in folgender Art dar-