Ueber die Dicarbonsäure aus dem Aethyliden- chlorür;

von *Emil Erlenmeyer* in Heidelberg.

Die Frage, ob die Bernsteinsäure die durch die Formel I, oder die durch die Formel II ausgedrückte Constitution besitze :

war durch die, vor dem Erscheinen der Notiz von Wichelhaus (Zeitschr. f. Chem. 1867, 247) ausgeführten Experimente und die daran geknüpften Betrachtungen noch nicht endgültig entschieden.

Die Chemiker, welche wie ich der Ansicht huldigen, das Aethylen habe die Constitution :

und sei in seinen Verbindungen als Radical Aethen in dieser Weise wirksam :

während das Radical Aethyliden in der Form :

in den Verbindungen vorkomme, betrachteten seit der Synthese der Bernsteinsäure durch Simpson *) und der Electrolyse derselben durch Kekulé **) die Formel I als Ausdruck der relativen Constitution der Bernsteinsäure.

*) Diese Annalen CXVIII, 375.

**) Daselbst CXXXI, 84.

Dann machte aber H. Müller *) die Mittheilung, er habe durch folgende Reihe von Reactionen eine Säure von der Zusammensetzung der Bernsteinsäure erhalten, von der er auch vermuthete, daß sie Bernsteinsäure sei :

Er stellte bekanntlich aus Gährungsmilchsäure, die nach den Untersuchungen von Wislicenus **) Hydroxyläthyliden-carbonsäure ist, mit Phosphorpentachlorür das Lactylchlorür von Wurtz dar. Jeder Chemiker giebt zu, daß die Constitution dieser beiden Verbindungen durch folgende Formeln ausgedrückt ist :

Das Lactylchlorür führte er dann mit Alkohol in Chlorpropionsäure-Aethyl über :

Auf diesen Ester liefs er Cyankalium einwirken und bekam :

das dann durch Kochen mit Kalilauge in Alkohol, Ammoniak und das Kalisalz der Säure $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$ übergeführt wurde, welche krystallisirte und „beim Verdampfen den erstickenden Geruch der Bernsteinsäure gab“.

War nun die so erzeugte Säure in der That identisch mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure, so konnte man auf der

*) Zeitschr. f. Chem., 1864, 148.

**) Diese Annalen CXXVIII, 11.

einen Seite denken, sie sei ohne Umlagerung des Aethylidens in Aethen entstanden und habe wirklich die durch die Formel II ausgedrückte Constitution, dagegen habe sich bei der Synthese der Bernsteinsäure nach Simpson das Aethen in Aethyliden umgelagert; auf der anderen Seite konnte man es für möglich halten, daßs bei dem Proceß von Müller eine Umlagerung von Aethyliden in Aethen stattgefunden habe, während bei der Synthese nach Simpson keine Umlagerung des Aethens eingetreten sei, und die Bernsteinsäure habe die durch die Formel I ausgedrückte Constitution. Es war, mit einem Wort, fraglich geworden, ob die Bernsteinsäure Aethendicarbonsäure oder Aethylidendicarbonsäure ist, da man nach Strecker *), nach Wurtz **) und nach Carius ***) weiß, daßs sich Aethenverbindungen in Aethylidenverbindungen, ferner nach Carius †), daßs sich Aethylidenverbindungen in Aethenverbindungen, und nach Tollens ††), daßs sich Aethyliden in Aethylen umlagern können.

Es schien mir nun noch einen Weg zu geben, auf dem man vielleicht die Frage zu entscheiden im Stande wäre. Ich dachte es würde gelingen das Aethylidenchlorür, *ohne Umlagerung des Radicals* in Aethylidencyanür zu verwandeln und aus diesem dann die Aethylidendicarbonsäure darzustellen, da nach den von Tollens in meinem Laboratorium angestellten Versuchen das Aethylidenchlorür beim Erhitzen nicht in Aethenchlorür übergeführt wird. Ich habe deshalb, Anfangs in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. H. Mühlhäuser, später allein, einige Versuche angestellt, die ich in Folgendem beschreiben will.

*) Diese Annalen CV, 315.

**) Daselbst CVIII, 86.

***) Daselbst CXXXI, 173.

†) Daselbst CXXXI, 177.

††) Daselbst CXXXVII, 312.

Ein Moleculargewicht Aethylidenchlorür von dem Siedepunkt 58 bis 60°, durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür dargestellt, wurde mit Weingeist und zwei Moleculargewichten Cyankalium in Röhren eingeschlossen und Anfangs bei 120 bis 150° erhitzt. Die Masse färbte sich sehr bald braun, aber es war keine Chlorkaliumbildung zu bemerken. Es wurde deshalb auf Temperaturen über 200° erhitzt. Bei 240 bis 250° wurde viel Chlorkalium abgeschieden. Nach längerem Erhitzen bei dieser Temperatur wurden die Röhren geöffnet, der Inhalt, welcher gewöhnlich nach Blausäure roch, filtrirt und mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat wurde aus dem Wasserbad der Destillation unterworfen, um das unzersetzte Aethylidenchlorür wieder zu gewinnen.

Der syropförmige Rückstand wurde mit einem grossen Ueberschufs von festem Kalihydrat und nur wenig schwachem Weingeist versetzt und in einem Kolben am umgekehrten Liebig'schen Kühler so lange gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte. Dann wurde der Kolbeninhalt mit Salz- oder Salpetersäure angesäuert, in einer Schale auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug hinterliess bei der Destillation aus dem Wasserbad einen Syrup, der, weil er stark nach Bernsteinsäureester roch, mit Wasser bis zum Verschwinden der öligen Tropfen am aufsteigenden Kühler gekocht wurde. Der filtrirte Kolbeninhalt wurde hierauf zur Trockne verdampft und der krystallinische Rückstand zu wiederholten Malen mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibenden gelb gefärbten Kryställchen wurden mehrmals aus Wasser umkrystallisirt oder in Silbersalz verwandelt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt, bis das Präparat farblos war.

Man erhielt so kleine Krystalle, die alle Eigenschaften *) der gewöhnlichen Bernsteinsäure zeigten.

Dieses Resultat war mir so überraschend, daß ich schon angefangen hatte, die Versuche von Simpson zu wiederholen, als in der Zeitschr. f. Chem. 1867, 247 eine Notiz von Wichelhaus erschien, worin dieser mittheilte, daß die nach dem Verfahren von H. Müller dargestellte Säure $C_4H_6O_4$ ganz andere Eigenschaften besitzt, wie die gewöhnliche Bernsteinsäure **).

Danach war es mir nicht mehr zweifelhaft, daß die gewöhnliche Bernsteinsäure Aethen und die von H. Müller Aethyliden enthält, und daß die Bildung von Aethendicarbonsäure aus Aethylidenchlorür auf einem complicirteren Proceß beruhe, weil ich mich überzeugt hatte, daß Aethenchlorür mit ungleich größerer Leichtigkeit, als Aethylidenchlorür auf Cyankalium einwirkt.

Es handelte sich jetzt darum, den Bildungsproceß von Aethendicarbonsäure aus Aethylidenchlorür näher zu verfolgen.

Da die Einwirkung von Aethylidenchlorür auf Cyankalium so ungemein schwierig von Statten geht und erst bei

*) Die Analyse derselben ergab folgende Resultate : 0,3388 Grm. bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0,5066 CO_2 und 0,1587 H_2O . Daraus ergibt sich in 100 Theilen :

	Gefunden	Berechnet
C	40,77	40,68
H	5,20	5,08

für die Formel $C_4H_6O_4$.

Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 180°; sie sublimirten in feinen Nadeln, ihr Natronsalz lieferte mit Eisenchlorid den bekannten Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd u. s. w.

**) Als ich von diesen Resultaten eine briefliche Mittheilung an Prof. Fittig zur Aufnahme in die Zeitschr. f. Chemie gemacht hatte, erschien eine Abhandlung von M. Simpson (Compt. rend. LXV, 351 [vgl. den folgenden Aufsatz; d. R.]), worin dieser die gleichen Resultate mittheilt.

relativ hohen Temperaturen erfolgt, so lag die Vermuthung nahe, das Aethylidenchlorür müsse erst in Aethenchlorür verwandelt werden, ehe das Cyankalium zur Wirkung kommen könne. Hiergegen spricht aber einerseits der Versuch von Tollens, andererseits die Erfahrung, daß das noch neben dem Cyanür vorhandene Chlorür, wie ich mich mehrfach überzeugt habe, unverändertes Aethylidenchlorür ist und keine Spur von Aethenchlorür enthält.

Es konnten deshalb nur folgende Umwandlungsweisen als möglich vorausgesetzt werden :

1) Das Aethylidencyanür selbst konnte eine Umsetzung in Aethencyanür erfahren haben, ähnlich wie es Carius für das Aethylidenbromür nachgewiesen hat.

2) Nach den Versuchen von Tollens wird Aethylidenchlorür beim Erhitzen auf 180° nicht in Aethenchlorür verwandelt, sondern in Vinylchlorür und Chlorwasserstoff zersetzt, die sich unter den obwaltenden Umständen nicht, wie ich es bei Vinylbromür und Bromwasserstoff als wahrscheinlich angenommen habe*), mit einander vereinigen. Ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, daß auch bei der Temperatur, bei welcher ich Cyankalium auf Aethylidenchlorür einwirken liefs, Aethylidenchlorür für sich erhitzt nur in Vinylchlorür und Chlorwasserstoff zersetzt wird, aber nicht in Aethenchlorür übergeht. Ueberdies kann die Bildung von Vinylchlorür aus Aethylidenchlorür unter den obwaltenden Umständen in noch größerem Mafsstabe erfolgen, da weingeistiges Cyankalium zum Theil so wirkt, als wäre es Blausäure und Kaliumalkoholat**). Dieses letztere verwandelt aber bekanntlich nach Geuther, nach Wurtz und Frapolli und nach Beilstein das Aethylidenchlorür in Vinylchlorür.

*) Vgl. Verhandl. des naturhist.-med. Vereins Heidelberg IV, 37.

**) Vgl. Morkownikoff, diese Annalen CXXXVIII, 365 u. 374.

Danach halte ich es für möglich, daß die Reaction von Aethylidenchlorür gegen Cyankalium folgenden Verlauf genommen hat :

3) Die Reactionen konnten sich aber auch so folgen, daß das Vinylchlorür sich zuerst mit Cyankalium zersetzte und das entstandene Vinylcyanür sich dann mit Cyanwasserstoff vereinigte :

Möglicherweise war der Punkt zu treffen, bei welchem das Aethenchlorürcyanür gebildet war und sich noch nicht mit Cyankalium zersetzt hatte : man mußte dann beim Kochen mit Kalilauge Fleischmilchsäure bekommen. Oder wenn sich zuerst Vinylcyanür gebildet hatte, so mußte man Acrylsäure resp. deren Zersetzungsproducte : Essigsäure und Ameisensäure, erwarten.

Ich erhitzte deshalb ein Rohr mit dem oben angegebenen Inhalt nur einige Stunden bei 210° und verfuhr dabei wie folgt :

Der weingeistige Auszug des Röhreninhalts wurde, wie früher, der Destillation aus dem Wasserbad unterworfen und der Rückstand mit Kali gekocht. Nach dem Abdestilliren des Weingeists wurde der Rückstand zur Trockne verdampft

und mit verdünnter Salzsäure destillirt. Das sauer reagierende und sauer riechende Destillat wurde mit kohlensaurem Natron gesättigt und zur Trockne gebracht. Den Rückstand kochte ich mit Alkohol aus, dampfte wieder zur Trockne ein, erwärmte mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, wobei Reduction stattfand, und filtrirte. Im Filtrat schieden sich beim Erkalten nadelförmige Krystalle aus, die alle Eigenschaften des essigsauren Silbers besaßen. Ameisensäure wurde außerdem noch mit Quecksilberchlorid nachgewiesen. Fleischmilchsäure habe ich nicht auffinden können. Dagegen war schon viel Bernsteinsäure gebildet worden.

Trotz des bestimmten Nachweises von Essigsäure und Ameisensäure halte ich es doch für gewagt, dieselben ohne Weiteres als Zersetzungsproducte von Acrylsäure resp. Vinylcyanür durch Kalihydrat anzusehen; denn die Essigsäure *kann* auch durch die Einwirkung des Kalihydrats auf Dichloräthylchlorür :

welches *möglicherweise* dem Aethylidenchlorür noch beigemischt war, entstanden sein, und die Ameisensäure kann von Blausäure herrühren.

Wenn es gelingt, durch Behandeln von Vinylbromür mit Cyankalium Vinylcyanür zu erzeugen und dieses mit Cyanwasserstoff zu Aethencyanür zu verbinden, dann erst kann man mit Sicherheit behaupten, daß der oben unter 3) angenommene Proceß vor sich gegangen ist. Vielleicht läßt sich aber auch nach der mit 2) bezeichneten Umwandlungsweise Vinylbromür mit Cyanwasserstoff vereinigen und das etwa entstehende Aethenbromürcyanür, aus dem durch Kalihydrat Fleischmilchsäure zu erhalten sein wird, mit Cyankalium in Aethencyanür zersetzen.

Ich erachte eine von diesen beiden Umwandlungsweisen für viel wahrscheinlicher, als die Umsetzung des Aethylidencyanürs in Aethencyanür, und meine, daß man nach den Versuchen von Wichelhaus an die Möglichkeit des Uebergangs von Aethylidencarbonsäure in Aethencarbonsäure gar nicht mehr denken darf.

Ueber die Bildung der Bernsteinsäure von dem Aethylidenchlorür aus;

von *Maxwell Simpson* *).

Ich habe vor einigen Jahren gefunden, daß man durch auf einander folgende Behandlung des Aethylenbromürs mit Cyankalium und mit Aetzkali gewöhnliche Bernsteinsäure erhält **). Diese Reaction ist seitdem durch Geuther bestätigt worden, welcher Aethylenchlorür an der Stelle des Aethylenbromürs anwendete ***).

Es schien mir Interesse zu bieten, festzustellen, ob das Aethylidenchlorür bei gleicher Behandlung dieselbe Säure oder nur eine damit isomere bilde. Man wäre natürlich geneigt, das letztere Resultat zu erwarten, da die Constitution des Aethylidenchlorürs von der des Aethylenchlorürs verschieden ist. Die folgenden Formeln verdeutlichen diese

*) Compt. rend. LXV, 351.

**) Philosophical Transactions f. 1861; diese Annalen CXXI, 153.

***) Diese Annalen CXX, 268.