nachgewiesen worden, dass das Natriumsalz der Säure beim Kochen seiner wässrigen Lösung in Kohlensäure, Zimmtsäure, Phenylbrommilchsäure, Phenylacetaldehyd und α -Bromstyrol zerlegt wird, und dass sich ebenso unter denselben Bedingungen die freie Säure spaltet¹⁾.

286. Robert Otto und Julius Tröger: Synthese von Keton-säuren durch Einwirkung von Säurechloriden auf Propionitril bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. Juni.)

Bei Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Säurechloriden und Benzonitril entstehen, wie kürzlich in diesen Berichten mitgetheilt wurde, Tricyanide von Alkoholradicalen²⁾, aus Benzonitril und Acetylchlorid z. B. resultirt Methylidiphenyltricyanid.

Aus einem Gemische von Nitrilen der Fettsäuren und Chloranhydriden derselben bilden sich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsprechend der Gleichung:

$$C_n H_{2n+1} . CN + C_n H_{2n-1} O . Cl = HCl + C_n H_{2n} . C_n H_{2n-1} O . CN,$$

unter Abspaltung von Salzsäure Nitrile von Ketonsäuren.

Wenn man in ein Gemenge von etwa gleichen Theilen Propionitril und Propionylchlorid, welches sich zweckmässig in einem Kolben am Rückflusskühler befindet, in Antheilen Aluminiumchlorid einträgt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, indem das Aluminiumchlorid in Lösung geht, sehr stark, geräth unter Umständen ins Sieden unter Ausstossung von Strömen von Salzsäure und färbt sich mehr und mehr braun. Giesst man die Masse, nachdem sie durch genügenden Zusatz von Aluminiumchlorid dicklich geworden und schliesslich, zur Beförderung der Reaction, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wurde, in eine flache Schale, lässt sie hierin, zur Verflüchtigung bezw. langsamen Zersetzung des noch vorhandenen unzersetzten Propionitrils und Propionylchlorids, einige Zeit an der Luft stehen und fügt ihr dann eine angemessene Menge von Wasser hinzu, so erhält man einen dicken Brei, der auf einem Filter Krystalle hinterlässt, welche nach dem

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CCVI, 33.

²⁾ Diese Berichte XXII, 803.

Waschen mit Wasser durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle unschwer gereinigt werden können. Die so erhaltenen kleinen, seidenglänzenden Nadeln schmelzen bei 152—153°, sind wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, Alkohol und auch in Aether löslich und sublimiren bereits bei Wasserbadwärme. Sie haben die Zusammensetzung des Amids einer Propionylpropionsäure, die wahrscheinlich der α -Propionylpropionsäure entspricht, deren Aethyläther von A. Oppenheim und R. Hellon¹⁾ durch Einwirkung von Natrium auf Propionsäureester erhalten und deren Constitution neuerdings von A. Hantzsch und O. Wohlbrück festgestellt wurde²⁾.

Ber. für $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ CONH_2		Gefunden	
C	55.8	55.7	55.4 pCt.
H	8.5	9.0	9.2 »
N	10.9	11.0	11.0 »

Diese Verbindung ist natürlich nicht als präexistirend in dem Reactionproducte anzunehmen, vielmehr als das Product der Einwirkung des Wassers auf das nach Gleichung:

bei der Reaction zunächst entstehende Nitril zu betrachten.

Dass die in Rede stehende Verbindung, welche bei Behandlung mit Quecksilberoxyd eine krystallisirende Quecksilberverbindung liefert und schon in der Kälte mit Kalilauge Ammoniak entwickelt, das Amid einer Propionylpropionsäure darstellt, dafür spricht auch ihr Verhalten beim Erwärmen mit einem Gemisch gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure, wodurch sie, als der Reihe der β -Ketonsäuren angehörende Verbindung, glatt und leicht, unter Bildung von Ammonsulfat, der »Säurespaltung« unterliegt, indem dabei nur Propionsäure entsteht. Das aus der so erhaltenen Säure dargestellte Baryumsalz enthielt lufttrocken 5.6 pCt. Wasser und nach dem Entwässern 47.9 pCt. Baryum.

Ber. für propionsaures Baryum	
H_2O	6.0 pCt.
Ba	48.4 »

Weitere Mittheilungen über das Verhalten von Fettsäurenitrilen gegen Säurechloride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid behalten wir uns vor.

¹⁾ Diese Berichte X, 699.

²⁾ Diese Berichte XX, 1320.