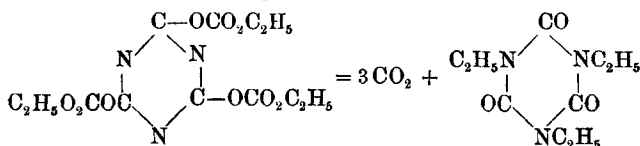


als Oxyverbindung existirt. Da nun weiter, wie Liebig gezeigt hat, eine wässrige Lösung von cyansaurem Kali mit etwas Salzsäure versetzt, die Veranlassung zur Bildung von saurem cyansaurem Kalium giebt, so scheint es mir auch richtig zu sein, dass Cyansäure in wässriger Lösung wie auch in dem Kalisalz als Oxyverbindung existirt.

Diese Auffassung widerspricht anscheinend der bekannten Entstehung von Isocyansäureäthern bei Destillation von cyansaurem Kalium mit ätherschwefelsauren Salzen. Da diese Reaction aber bei hoher Temperatur verläuft, so kann dabei eine Umlagerung des möglicherweise primär entstehenden normalen Cyanats in Isocyanat wohl denkbar sein.

Würtz und Henninger<sup>1)</sup> haben in einer ihrer letzten Arbeiten die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Kaliumcyanat unter Ausschluss von Feuchtigkeit untersucht und dabei als Hauptprodukt Carboxäthylcyanurat erhalten. Da diese Verbindung unter Kohlensäureabspaltung in den gewöhnlichen Cyansäureäther von Würtz übergeht, so wird das Carboxäthylcyanurat als Isoverbindung aufgeführt. Ich glaube aber, dass die Reaction ebensogut erklärt werden kann durch die Annahme, dass Carboxäthylcyanurat von normaler Constitution sei, wie folgende Formeln versinnbildlichen:



Lund, März 1887.

## Bemerkung über die Addition von Aethylmalonat an Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung;

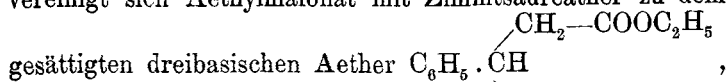
von

L. Claisen.

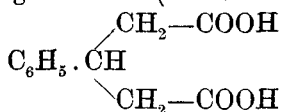
Im letzten Hefte dieses Journals, 35, 349, findet sich eine Arbeit von A. Michael, in welcher gezeigt wird, dass Malonsäure- und Acetessigäther sich an Säureäther mit doppelter Kohlenstoffbindung in der Weise anlagern, dass ein Wasserstoffatom der Methylengruppe an das eine, der Rest an das andere doppelt gebundene Kohlenstoffatom herantritt, und so ein gesättigter Polycarbonsäureäther gebildet wird. So

<sup>1)</sup> Compt. rend. 100, 1419.

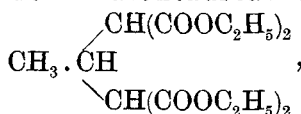
vereinigt sich Aethylmalonat mit Zimmtsäureäther zu dem



der durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung in die zweibasische  $\beta$ -Phenylglutarsäure (Benzaldiessigsäure)

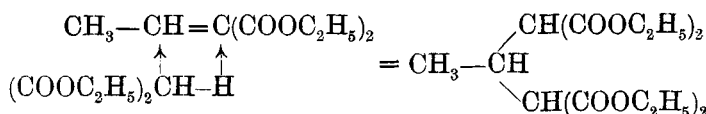


übergeht. Da Michael meint, dass zur Zeit keine Reaction bekannt sei, welche damit analog wäre, möchte ich mir erlauben, ihn auf eine schon vor mehreren Jahren von Komnenos und mir ausgeführte Arbeit<sup>1)</sup> hinzuweisen, in welcher wir dieses Verhalten des Malonsäureäthers gegen ein Kohlenstoffpaar mit doppelter Bindung sehr ausführlich untersucht haben. Wir haben damals gezeigt, dass Aldehyd mit Malonsäureäther zwei verschiedene Condensationsprodukte liefert, den Aethylidenmalonsäureäther  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , dessen Säure leicht in Kohlensäure und Crotonsäure zerfällt, und den Aethylidendimalonsäureäther



dessen Säure sich ebenfalls leicht in  $\text{CO}_2$  und die zweibasische Aethylidendiessigsäure (das Analogon der Michael'schen Benzaldiessigsäure) spaltet. Diese letztere Form der Condensation ist seitdem noch vielfach beobachtet worden, so von Perkin jr. bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Malonsäureäther, von Hantzsch bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetessigäther u. s. w. Hinsichtlich des Aethylidendimalonsäureäthers nun haben wir den bestimmten Nachweis geliefert, dass dieser Körper nicht durch directe Condensation zweier Moleküle Malonsäureäther mit einem Molekül Aldehyd, sondern durch Addition von Malonsäureäther an die Doppelbindung des primär entstandenen Aethylidenmonomalonsäureäthers gebildet wird. In der That gelang es uns, Aethylmalonat und Aethylidenmalonsäureäther durch längeres Kochen zu Aethylidendimalonsäureäther zu verbinden und wir haben diesen Vorgang durch genau dasselbe Schema:

<sup>1)</sup> Ann. Chem. 218, 158—161.



ausgedrückt wie es Michael seinen Synthesen zu Grunde legt. Ich habe damals schon die Vermuthung ausgesprochen, dass solche Additionen sich auch bei anderen Körpern mit doppelter Kohlenstoffbindung würden bewerkstelligen lassen und freue mich daher, diese vermuthete Allgemeinheit der Reaction durch die von Michael beigebrachten weiteren Beispiele bestätigt zu sehen.

München, im April 1887.

## Ueber Halogenbenzolhaloide, besonders über a-Trichlorbenzolhexachlorid, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_1\text{Cl}_1\text{Cl}_1\text{Cl}_6$ ; 1 2 4

von

C. Willgerodt.

Ueber Halogenadditionsprodukte des Benzols und der Halogenbenzole habe ich gelegentlich der Naturforscherversammlung zu Strassburg berichtet.<sup>1)</sup> Wenngleich ich an diesem Gegenstande seit jener Zeit nur unterbrochen arbeiten konnte, so habe ich denselben doch nicht aus dem Auge verloren. Ich habe festgestellt, dass die Jodbenzole mit Chlor Jodidchloride<sup>2)</sup> bilden und weiter, dass sich Chlor- und Brombenzole als Ausgangsmaterialien für Additionsprodukte eignen.

Die durch Chloriren von Chlorbenzol<sup>3)</sup> erhaltenen, gegen 260° schmelzenden Krystalle liefern beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Pentachlorbenzol und scheinen somit p-Dichlorbenzolhexachlorid zu sein. Aus den bei dieser Chlorirung auftretenden Ölen habe ich p-Dichlorbenzol und s-Tetrachlorbenzol abscheiden können, weiter habe ich daraus durch langes Stehenlassen feste Substanzen gewonnen, die zu den Additionsverbindungen zählen, wie dies aus ihrem Geruche und ihrer Umsetzung mit alkoholischer Kalilauge hervorgeht. Die niedrigen Schmelzpunkte dieser Körper deuten auf eine partielle Addition hin.

Bei anderen Arbeiten ist es mir endlich auch gelungen, das a-Trichlorbenzolhexachlorid aufzufinden, und es ist damit

<sup>1)</sup> Tagebl. dieser Versamml., S. 181–182.

<sup>2)</sup> Dies. Journ. [2] 33, 154.

<sup>3)</sup> Jungfleisch Ber. 1868, S. 355.