

keit der physikalischen Eigenschaften der bestbekanntesten Glieder der Siliciumäthylreihen aufmerksam machen. Man hat:

		Siedepunkt:	Spec. Gew. bei 0°:
Kieselsäureäther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_4$	166,5 ⁰	0,9676, ⁷⁾
Silicopropionsäureäther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_3$	158,5	0,9207, ²⁾
Siliciumdiäthylketonäther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}_2$	155,5	0,8752, ⁸⁾
Silicoheptyläther	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$	153	0,8414, ⁸⁾
Siliciumäthyl	$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	152,5	0,7657. ⁴⁾

217. C. Sarnow: Zur Kenntniss der Monochlorcrotonsäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium, LXXXV.; vorgetr. vom Verf.)

In einer Abhandlung über die Producte der Einwirkung des Chlors auf Aldehyd*) bemerkt Hr. Krämer bereits, dass ich beschäftigt sei, die Monochlorcrotonsäure, welche er durch Behandlung der Trichlorcrotonsäure mit Zink und Salzsäure erhalten hatte, einer eingehenderen Untersuchung zu unterziehen. Ich hatte aber kaum diese Arbeit begonnen, als der Krieg ausbrach, welcher mich zwang, meine Thätigkeit im Laboratorium auf zehn Monate zu unterbrechen. Erst seit einigen Wochen bin ich im Stande gewesen, meine Versuche wieder aufzunehmen und lege, zur Vermeidung von Collisionen, da die Ferien bereits beginnen, der chemischen Gesellschaft meine bis jetzt gewonnenen Resultate vor, indem ich mir vorbehalte, auf den Gegenstand, den ich in weiterem Umfange zu studiren beabsichtige, in einer späteren Mittheilung zurückzukommen.

Die Monochlorcrotonsäure habe ich aus der Trichlorcrotonsäure dargestellt, welche nach der von Krämer und Pinner gegebenen Vorschrift**) bereitet worden war. Zur Umwandlung in Monochlorcrotonsäure habe ich mich nicht des mittelst Zinks und Salzsäure entwickelten Wasserstoffs bedient, der nur verhältnissmässig langsam die Trichlorcrotonsäure reducirt und stets eine beträchtliche Menge der neu gebildeten Säure mit fortreisst, sondern statt dessen Zinkstaub und Wasser auf die Säure einwirken lassen. Lässt man die Trichlorcrotonsäure, welche einmal geschmolzen, längere Zeit flüssig bleibt, vermittelt eines Tropftrichters langsam zu einer Mischung von Wasser und Zinkstaub fließen, so geht die Reaction sehr glatt vor sich. Die Flüssigkeit erwärmt sich bedeutend, es findet aber keine Gasentwicklung statt, und man hat nach Beendigung der Operation das neutrale Zinksalz der Monochlorcrotonsäure in wässriger Lösung. Setzt

7) Ann. chim. phys. (4) IX.

8) Vorliegende Abhandlung.

*) Krämer, diese Ber. III. S. 793.

**) Krämer u. Pinner, diese Ber. III. S. 389.

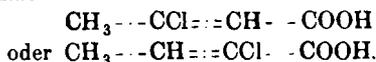
man aber die Trichlorsäure plötzlich in grösserer Menge zu dem Zink, so geräth das Wasser ins Sieden und es spaltet sich ein Gas ab, welches über Wasser aufgefangen werden kann. Obwohl ich dasselbe nicht näher untersucht habe, so zweifle ich doch nicht, da es angezündet mit russender, grün gesäumter Flamme brennt, dass es Chlor und Kohlenstoff enthält. — Aus dem Zinksalz lässt sich nun die Monochlorcrotonsäure durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure freimachen und scheidet sich sofort in grosser Menge aus. Sie kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser sehr leicht gereinigt werden. Ich habe ihre Zusammensetzung nach der Formel $C_4H_5ClO_2$ durch die Analyse festgestellt, die mir folgende Zahlen geliefert hat:

	Theorie:	Versuche:
Kohlenstoff	39,83	40,16 40,12
Wasserstoff	4,16	4,50, 4,56
Chlor	29,46	29,09 29,40

Die Säure ist in heissem Wasser bei weitem löslicher, als in kaltem und scheidet sich beim Abkühlen der heiss gesättigten Lösung in Form weisser Nadeln aus; mit Wasser gekocht, entweicht sie in nicht unbeträchtlicher Menge. Von Alkohol und besonders von Aether wird sie sehr leicht aufgenommen. Die Lösung wirkt, auf die Haut gebracht, nach längerer Zeit heftig blasenziehend. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 94° , der Siedepunkt bei 206° , sie sublimirt jedoch schon im Wasserbade und bildet dann sehr schön perlmutterglänzende Nadeln und Blättchen. — Es scheint mir nach Allem dieselbe Säure zu sein, welche Geuther *) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Aethyldiacetsäure erhalten und mit dem Namen Monochlor-tetracrylsäure belegt hat. Ich habe in Folge dessen auch von einer näheren Untersuchung der Salze Abstand genommen.

Das Natriumsalz in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, liefert eine chlorfreie Säure, deren Schmelzpunkt bei 72° liegt und die einen eigenthümlich aromatischen, entfernt an Buttersäure erinnernden Geruch besitzt. Ich habe dieselbe noch nicht analysirt, zweifle aber nicht, dass sie die von Geuther dargestellte Tetracrylsäure ist.

In der Monochlorcrotonsäure lässt sich das Chlor nur verhältnissmässig schwierig ersetzen und ich vermuthe in Folge dessen, dass dasselbe mit einem Kohlenstoff verbunden ist, an welchem weiter kein Wasserstoff hängt, so dass der Säure vielleicht eine der folgenden Formeln zukommt:

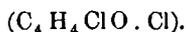


Für diese Ansicht spricht, dass es schwierig ist, die Amido- und

*) Geuther, Jenaische Zeitschrift Bd. VI. Heft 4.

Oxycrotonsäure aus der Monochlorsäure durch Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak oder Kaliumhydrat zu erhalten. Ich habe in dieser Richtung verschiedene Versuche angestellt, bin jedoch bis jetzt noch zu keinem befriedigenden Resultate gelangt.

Monochlorcrotonchlorid



Das Chlorid der Monochlorcrotonsäure ist nach der gewöhnlichen Methode dargestellt worden, indem die Säure mit Phosphorpentachlorid destillirt und das Destillat durch Rectificiren über Kaliumsalz gereinigt wurde. Phosphorpentachlorid und Monochlorcrotonsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht sofort auf einander ein; bringt man sie aber in geeignetem Gewichtsverhältniss in eine Retorte und leitet die Reaction durch Wärme ein, so geht dieselbe sehr glatt von statten. Anfangs entweicht Salzsäure mit grosser Heftigkeit und dann destillirt das gebildete Chlorid zusammen mit dem Phosphoroxychlorid ruhig und vollständig über. Von letzterem ist es trotz des verschiedenen Siedepunktes durch Fractioniren nicht zu trennen; durch wiederholtes Destilliren über trocknes Kaliumsalz der Monochlorsäure gelingt es jedoch, dasselbe völlig rein zu erhalten. Es bildet alsdann eine wasserhelle Flüssigkeit, welche an der Luft reichlich Salzsäure ausstösst und einen scharfen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Der Siedepunkt liegt bei 142° . Eine Chlorbestimmung des Körpers lieferte $50,60\%$ (Theorie $51,07$), die im Anilindampf genommene Dampfdichte ergab $69,14$ (Theorie $69,5$).

Destillirt man das noch mit Phosphoroxychlorid gemischte Chlorid mit einem Ueberschuss des Kaliumsalzes der Monochlorsäure, so steigt das Thermometer, nachdem das Chlorid überdestillirt ist, schnell von 142° auf $230-240^{\circ}$ und es geht eine Säure über, welche schon im Kühlrohr erstarrt, während sich gleichzeitig Salzsäure abspaltet und Kohle in grosser Quantität in der Retorte zurückbleibt. Ich habe diese Säure näher untersucht und finde, dass es die Monochlorcrotonsäure ist, welche hier, vielleicht durch Zersetzung des Anhydrids, zurückgebildet wird.

Monochlorcrotonamid



Lässt man das Monochlorcrotonchlorid langsam in wässriges Ammoniak fliessen, so findet eine heftige Erwärmung statt und es scheidet sich sofort das Monochlorcrotonamid in Form dünner Blättchen aus, welche einen prachtvollen Perlmutterglanz besitzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser nicht sehr löslich, leichter in heissem, ist aber nicht ohne ziemlich bedeutenden Verlust aus Wasser umzukrystallisiren, da es sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. In Alkohol löst es sich

leicht, ebenso in alkoholhaltigem Aether und scheidet sich daraus in Form einer strahlig krystallinischen Masse ab, in reinem Aether ist es nur wenig löslich. Es schmilzt bei 107° und siedet bei $230-240^{\circ}$, ist jedoch bei 100° schon sehr flüchtig und verdampft selbst im Vacuum merklich. — Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

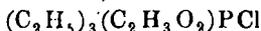
	Theorie:	Versuch:
Kohlenstoff	40,16	40,06
Wasserstoff	5,02	5,35
Chlor	29,70	29,79
Stickstoff	11,71	12,03

Ich bin damit beschäftigt, diese Versuche nach verschiedenen Richtungen hin auszudehnen und hoffe diese Mittheilung bald durch weitere Beobachtungen vervollständigen zu können.

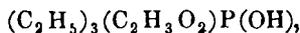
218. Arthur H. Meyer aus St. Louis, Mo. Das Betain der Phosphorsäure.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. LXXXVI; vorgetragen vom Verf.)

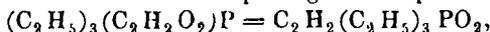
Im Allgemeinen ist dem Studium der phosphorhaltigen organischen Verbindungen die Kenntniss der entsprechenden Glieder der Stickstoffreihe vorhergegangen. Es sind aber auch einige Fälle bekannt, in denen die Phosphorkörper früher erforscht waren, als die analogen Stickstoffverbindungen. Hierher gehören die durch die Substitution der Alkoholgruppen aus den Glycocollen sich ableitenden Verbindungen. Gelegentlich seiner grossen Untersuchung über Phosphorbasen hat Hr. Prof. Hofmann*) auch die Einwirkung der Monochloressigsäure auf das Triäthylphosphin studirt und in dieser Reaction das Chlorid einer Base erhalten, welches die Zusammensetzung



besitzt. Als er aus diesem Chloride das Chlor durch Silberoxyd entfernte, so entstand nicht, wie man hätte erwarten können, die Hydroxylverbindung



sondern durch Chlorwasserstoffabspaltung der Körper



welcher sich als ein dreifach äthylirtes Glycocol auffassen lässt, dessen Stickstoff durch Phosphor vertreten ist. Zur selben Zeit hat Hr. Hofmann auch das Verhalten des Triäthylamins gegen Monochloressigsäure untersucht, und gefunden, dass sich, wie zu erwarten stand, eine entsprechende Stickstoffverbindung das triäthylirte Glycocol



erzeugt.

*) Hofmann, Lond. R. S. Proc. XI. 525.