

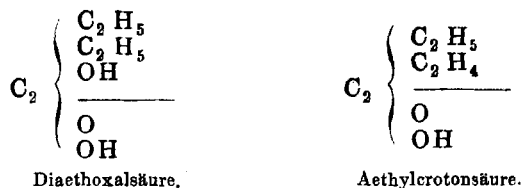
niederer Temperatur ausgeführt worden war, etwas auffällig erscheinen, und es wurde daher bei einer zweiten Operation das gebildete Chlorid im luftverdünnten Raum destillirt. Die zuerst übergehenden, bei der Rektifikation zwischen 78—80° siedenden Antheile bestanden aus Phosphortrichlorid; es war also jetzt einleuchtend, dass das Phosphorsuperchlorid substituierend gewirkt hatte. Das bei der Destillation im Vacuum bei hoher Temperatur siedende Oel gab, obgleich nicht völlig rein, bei einer Chlorbestimmung Zahlen, welche jedenfalls zeigen, dass es 2 Atome Chlor enthält. Diese Einwirkung des Chlorphosphors zeigt wiederum, dass die Terebinsäure nicht wohl als Dicarbonsäure angesehen werden kann, sie hätte dann ein Anhydrid oder ein Dichlorid liefern sollen; sie spricht aber auch nicht grade zu Gunsten der Annahme, dass Hydroxyl, oder dass die Aldehyd- oder Acetongruppe in der Terebinsäure enthalten sei. Die beiden Sauerstoffatome scheinen vielmehr mit bemerkenswerther Festigkeit von Kohlenstoff gebunden zu sein.

300. W. Petrieff: Ueber die Aethylcrotonsäure.

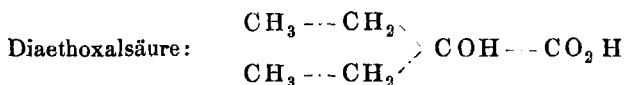
(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé.)

(Eingegangen am 7. August.)

In ihrer bewundernswürdigen Arbeit über die Säuren der Acrylsäurereihe beschreiben Frankland und Duppa¹⁾ eine mit der Pyroterebinsäure isomere Säure, die sie als Aethylcrotonsäure bezeichnen. Dieselbe Säure ist auch unter Geuther's Leitung von Wackenroder²⁾ bearbeitet worden. Frankland und Duppa stellen die Aethylcrotonsäure und die Diaethoxalsäure, aus welcher sie entsteht, durch folgende Formeln dar:

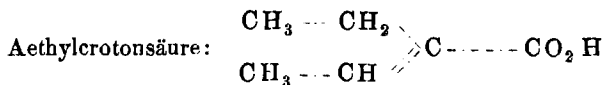


Nach der jetzt gebräuchlichen Schreibweise können beide Säuren durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

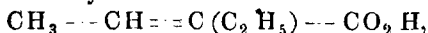


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXVI, 1.

²⁾ Jahresb. 1867, 453.



Die Bildung der Aethylcrotonsäure lässt kaum einen Zweifel darüber, dass ihr wirklich diese Constitution zukommt; die Säure erscheint also allerdings als aethylisirte Crotonsäure:



aber man kann auch sagen, sie sei eine Isosäure aus der Reihe der Acrylsäure mit doppelter Bindung grade an der Verzweigungsstelle.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat spaltet sich die Aethylcrotonsäure, wie Frankland und Duppa schon fanden, in Essigsäure und Buttersäure. Welche Buttersäure dabei gebildet wird, ist bis jetzt nicht festgestellt worden, erscheint aber, nachdem Williams¹⁾ gezeigt hat, dass die isomere Pyroterebinsäure Isobuttersäure liefert, von einigem Interesse.

Die Aethylcrotonsäure wurde genau in der von Frankland und Duppa angegebenen Weise dargestellt, und kann ich in Betreff der Darstellung und der Eigenschaften der Säure alle Angaben dieser Chemiker bestätigen. Die beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehenden Säuren wurden in der bekannten Weise getrennt, die mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuren wurden mit Wasserdampf völlig abdestillirt; die Hälfte des Destillats wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt, die andere Hälfte zugefügt und wieder destillirt. Das aus dem Rückstand dargestellte Silbersalz hatte das Ansehen des essigsauren Silbers und gab 64.4 pCt. Ag.

Aus der destillirten Säure wurde zunächst das Kalksalz dargestellt; nach hinlänglichem Eindampfen schied es sich aus der heissen Flüssigkeit in Form glänzender Blättchen aus, die 7.5 pCt. Krystallwasser ergaben. Das aus diesem Kalksalz dargestellte Silbersalz bildete glänzende Schuppen; es enthielt kein Krystallwasser und gab: 24.7 pCt. C., 3.8 pCt. H. und 55.4 pCt. Ag. Danach ist es unzweifelhaft, dass bei der Spaltung der Aethylcrotonsäure durch schmelzendes Kali neben Essigsäure Buttersäure und zwar Normal-Buttersäure gebildet wird.

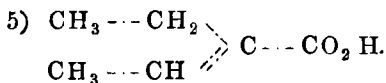
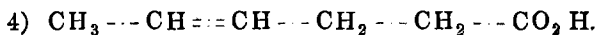
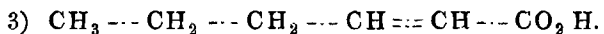
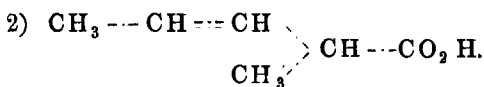
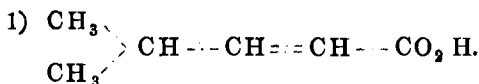
In Betreff der Löslichkeit und des Krystallwassergehalts des normal-buttersauren Kalks habe ich bei der Gelegenheit einige Beobachtungen gemacht, die ich hier kurz anführen will. Während des Eindampfens schied sich aus der concentrirten und heissen Lösung das oben erwähnte Salz in glänzenden Blättchen aus, die in trockenem Zustand auf Wasser rotiren und sich beim Erkalten in der Mutterlauge fast völlig wieder lösen. Der Krystallwassergehalt, der jedoch erst bestimmt wurde, nachdem das Salz zwei Tage gelegen hatte,

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Mittheilung.

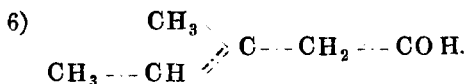
entspricht der Formel: $(C_4 H_7 O_2)_2 Ca + H_2 O$ (gefunden: 7.5 pCt., berechnet 7.8 pCt.). Die von diesem Salz heiss abgossene Mutterlauge setzte beim längeren Stehen Krystalle ab, bisweilen Blättchen, bisweilen zu Warzen vereinigte Nadeln. Das so erhaltene Salz löste sich beim Erwärmen in der Mutterlauge anfangs wieder auf, schied sich aber beim anhaltenden Erwärmen wieder ab. Nur zwischen Papier gepresst, so dass die Annahme von anhaftender Feuchtigkeit nicht völlig ausgeschlossen ist, gab es 27.7 pCt. Wasser; nachdem es einen Tag an der Luft gelegen hatte, gab es 15.5 pCt., nach drei Tagen 15.2 pCt. Wasser (2 Mol. $H_2 O$ verlangen 14.4 pCt., 4 Mol. 25.2 pCt. Wasser. Ein aus diesem Kalksalz dargestelltes Silbersalz gab 55.26 pCt. Ag. Es scheint demnach, als existire der normalbuttersaure Kalk mit verschiedenem Krystallwasser und besässe dann verschiedene Löslichkeit¹⁾. Ich beabsichtige diese Beobachtungen durch Versuche mit grösserer Menge von Normalbuttersäure zu controliren.

Die Spaltung der Aethylcrotonsäure in Essigsäure und Normalbuttersäure oeweist von Neuem die Richtigkeit der oben mitgetheilten Formel, die schon aus der Bildungsweise hergeleitet worden war; aber diese Spaltung zeigt ausserdem, dass die Gesetzmässigkeiten, welche man für die Spaltung der Säuren aus der Acrylsäurereihe beobachtet hat, auch auf verhältnissmässig complicirte Fälle anwendbar sind.

Schliesslich dürfte es vielleicht nicht ohne Interesse sein, die Formeln derjenigen nach der Formel: $C^6 H^{10} O^2$ zusammengesetzten Säuren aus der Acrylsäurereihe zusammenzustellen, welche bei der Spaltung Essigsäure und eine der beiden Buttersäuren liefern. Den jetzt herrschenden Ansichten nach sind sechs solche Säuren möglich, von welchen zwei Isobuttersäure, vier andere dagegen Normalbuttersäure liefern müssen:



¹⁾ Vgl. Grünzweig, Ann. Chem. Pharm. CLXII, 203.



Die erste Formel kommt der Pyroterebinsäure, die fünfte der Aethylcrotonsäure zu. Die vier anderen Säuren bleiben noch aufzufinden, wenn nicht vielleicht die Hydrosorbinsäure eine derselben ist, was deshalb vorläufig nicht angenommen werden kann, weil Fittig und Barringer ¹⁾ angeben, sie liefere beim Schmelzen mit Kali zwar Buttersäure, aber auffallender Weise keine Essigsäure.

301. H. Roemer: Ueber Derivate des normalen Propylalkohols.

(Zweite Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium CLXXVII.)

(Eingegangen am 7. August.)

Zur Gewinnung des Tripropylamins im Zustande der Reinheit wurde das salzsaure Salz durch Natronlauge zersetzt, die auf der Flüssigkeit schwimmende Base abgehoben und mit Kalihydrat getrocknet. Ihr Siedepunkt lag bei 144—146°. Sie stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von viel geringerem ammoniakalischen Geruch als das Monopropylamin und ist weit weniger als dieses im Wasser löslich.

Kohlensäurederivate.

Phosgenas wirkt auf den Propylalkohol mit derselben Leichtigkeit wie auf den Aethylalkohol ein. Das Produkt wurde zur Entfernung des etwa unzersetzten Alkohols und der gebildeten Salzsäure mit Wasser gewaschen und schnell über Chlorcalcium getrocknet. Der Siedepunkt lag in weiten Grenzen etwa von 90—160°. Eine Reinigung durch Fractioniren ist nicht ausführbar, da sich der Chlorkohlensäurepropyläther bei der Destillation leicht zersetzt. Der grösste Theil des Rohprodukts geht bei 120—130° über und ist als fast reiner Chlorkohlensäurepropyläther anzusprechen. Er ist eine stechend riechende, die Augen stark angreifende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und mit grüner Flamme brennbar. Eine Chlorbestimmung durch Titriren mit Silberlösung gab folgende, der Formel $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{C}_3 \text{H}_7$ entsprechende Werthe:

Theorie.	Versuch.
28.98 pCt. Cl	27.89 pCt.

Der über 130° übergehende Theil der Flüssigkeit wurde mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXI, 316.