

Geruch besitzt, mit HCl sich zu einem ausserordentlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslichen Salz vereinigt, das in feuchtem Zustande schon unter 100° in seine Componenten zerfällt, und mit PtCl₄ ein in gelben Prismen krystallisirendes, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliches Doppelsalz bildet, dessen Analyse 26.25 pCt. Pt, 9.21 pCt. C, 2.52 pCt. H, 4.09 pCt. N ergab, während die Formel (C₃H₂Cl₃NH₂HCl)₂PtCl₄ 26.97 pCt. Pt, 9.81 pCt. C, 1.36 pCt. H, 3.81 pCt. N verlangt.

Auf diese Thatsachen gestützt, halte ich es vorläufig für erwiesen, dass durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Dichlorallylen Nitroproducte entstehen, behalte mir jedoch die Klarstellung aller noch nicht geklärten Thatsachen für später vor.

Berlin, Laboratorium der Königl. Thierarzneischule.

288. A. Pinner: Ueber Chloracrylsäureäther. Entstehung der Malonsäure aus demselben.

Zweite Mittheilung. Vorgetragen vom Verfasser.

Vor etwa einem Jahre habe ich der Gesellschaft in einer vorläufigen Mittheilung (Ber. VII, 250) einige Resultate vorgelegt, welche ich bei der Reduction der Trichlormilchsäure durch Zink erhalten hatte. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure hatte ich nämlich nicht, wie zu erwarten war, Monochlormilchsäureäther, sondern den durch Wasserabspaltung daraus entstandenen Chloracrylsäureäther:

$$\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5) + 4\text{H} = \text{C}_3\text{H}_2\text{ClO}_2(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$$

bekommen. Ich hatte damals natürlich nur das Hauptprodukt untersucht und veröffentlicht. Seitdem habe ich mancherlei Erfahrungen über diese nicht uninteressante Entstehung des Chloracrylsäureäthers gesammelt. Allein da diese noch lange nicht zum Abschluss gekommen sind, so hätte ich mit der Publication mich nicht übereilt, zumal ich in der erwähnten vorläufigen Mittheilung, deren Bedeutung ja keine andere sein kann, als dass man mit einer bestimmten Reaction noch weiter beschäftigt ist, einen Schutz zu finden hoffte für die ruhige Fortsetzung meiner Arbeit. Trotzdem habe ich (leider etwas verspätet) in dem diesjährigen Aprilhefte unserer Berichte (S. 434) eine kurze Notiz unseres Petersburger Correspondenten gefunden, in welcher angegeben ist, dass Hr. Rudneff sich mit demselben Gegenstande beschäftigt, obwohl er meine vorläufige Mittheilung kannte. Hr. Rudneff giebt an, dass er nicht Chloracrylsäureäther bei der Reduction des Trichlormilchsäureäthers erhalten habe, sondern Mono- und Dichlormilchsäureäther (durch einen Druck- oder Schreibfehler

steht in unseren Berichten „Chlorcrotonsäureäther“ statt „Chloracrylsäureäther“), und zwar in einer Weise, als ob er an der Richtigkeit meiner Angaben zweifelte. Aber lange bevor mir diese Notiz zu Gesicht gekommen war, hatte ich beobachtet, dass unter veränderten Bedingungen niedriger gechlorte Milchsäureäther entstehen, und dass man leicht und sicher Chloracrylsäureäther erhält, wenn man Trichlormilchsäureäther in der Wärme in etwa dem zehnten Theile seines eigenen Gewichts Alkohol löst, nach und nach granulirte~~s~~ Zink einwirft und von Zeit zu Zeit auch Salzsäure einleitet, so dass stets das Gemisch warm erhalten wird. Ich habe auf diese Weise aus 5 Pfund Chloralhydrat, das auf gewöhnlichem Wege zuerst in Cyanhydrat, dann in die gechlorte Milchsäure und darauf in deren Aether verwandelt worden war, ungefähr ein Pfund nahezu reinen Chloracrylsäureäthers dargestellt. Zum Ueberfluss will ich hier noch eine Analyse anführen: Erhalten wurden 44.59 pCt. C, 5.34 pCt. H und 26.08 pCt. Cl aus reiner Substanz, die Formel $C_3 H_2 ClO_2 (C_2 H_5)$ verlangt 44.61 pCt. C, 5.20 pCt. H und 26.4 pCt. Cl. In den mannichfachsten Analysen von nicht ganz reinen Substanzen ist die höchste für Wasserstoff gefundene Zahl 5.6 pCt., während der Monochlormilchsäureäther 5.9 pCt. H enthält.

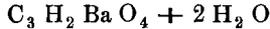
An diese Klarstellung der Thatsachen erlaube ich mir einige weitere Erfahrungen anzuknüpfen.

Bei der Destillation des Chloracrylsäureäthers im Wasserdampf wird schon ein Theil desselben verseift, die wässerige Flüssigkeit, welche über dem Chloracrylsäureäther sich befindet, reagirt stark sauer. Setzt man nach Abscheidung des Chloracrylsäureäthers zu dem sauren Wasser eine Lösung von Barythydrat, so erhält man eine starke, weisse Fällung, deren Zusammensetzung später besprochen werden soll. In dem Wasser sind noch reichliche Mengen eines Barytsalzes gelöst. Nachdem der überschüssig zugesetzte Baryt durch Kohlensäure entfernt worden, wurde das gelöste Barytsalz in der Kälte mit Schwefelsäure zersetzt und die Säure mit kohlensaurem Zink neutralisirt und in der Kälte verdunsten gelassen, weil ich damals die Gegenwart der Hydracrylsäure vermuthete. Das Zinksalz jedoch ist sehr hygroskopisch, kann auch nur schwer und langsam getrocknet werden (es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 120° und bei 110° verlor es noch nach 8tägigem Trocknen fortdauernd an Gewicht). Ich musste mich daher entschliessen, die Säure selbst wieder zu erhalten, zersetzte das Zinksalz mit Schwefelsäure und zog die organische Säure mit Aether aus. Nach Verdunstung des Aethers bei gewöhnlicher Temperatur blieb eine etwas gefärbte Flüssigkeit zurück, die bei versuchter Destillation unter starker Kohlenabscheidung vollständig sich zersetzte, die jedoch als nahezu reine Chloracrylsäure sich erwies. (Gefunden wurden 33.92 pCt. C und 3.17 pCt. H, die Säure $C_3 H_3 ClO_2$ ent-

hält 33.80 pCt. C und 2.82 pCt. H.) Die Salze der Chloracrylsäure sind sämmtlich leicht löslich und zersetzen sich schon unter Abscheidung von Chlormetallen beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösungen. Dabei habe ich jedoch bis jetzt nicht wieder die Entstehung der Acrylmilchsäure beobachtet, und muss es daher vorläufig unentschieden lassen, ob das von mir analysirte und in meiner ersten Mittheilung erwähnte Silbersalz vielleicht nur ein Gemenge von Salzen war, deren Zusammensetzung mit der eines acrylmilchsauren Silbers übereinstimmen. Spätere Versuche sollen darüber Aufschluss geben.

Kocht man Chloracrylsäureäther am Rückflusskühler mit Barytwasser, bis der eigenthümliche und leicht erkennbare Geruch des Aethers verschwunden ist, so nimmt dieser Process lange Zeit in Anspruch. Man erhält alsdann wiederum zum grösseren Theil ein sehr schwer lösliches Barytsalz, welches sich abgeschieden hat, und zum kleineren Theil ein leicht lösliches. Das leicht lösliche Barytsalz habe ich bis jetzt noch nicht mit den dazu nöthigen Vorsichtsmaassregeln abgedampft und deshalb es stets zersetzt. Es ist wahrscheinlich chloracrylsaure oder vielleicht auch acrylmilchsaure Baryt. Das schwer lösliche Barytsalz dagegen giebt nach seiner Zersetzung mit Schwefelsäure und Ausziehen der Säure mit Aether eine in schönen, flachen Prismen krystallisirende Säure, deren Schmelzpunkt ich bei ca. 138° fand und deren Untersuchung ihre Identität mit der gewöhnlichen Malonsäure unzweifelhaft erwies. Ihre Analyse ergab vor Allem das Nichtvorhandensein von Chlor, dann 34.61 pCt., 34.53 pCt. und 34.6 pCt. C, 4.31 pCt., 4.16 pCt., 4.21 pCt. H, Malonsäure verlangt 34.61 pCt. C und 3.84 pCt. H. Der Schmelzpunkt derselben ist zu 132° von Heintzel und zu 140° von Desaignes angegeben. Um die Identität meiner Säure mit der Malonsäure zu constatiren, habe ich einige Salze derselben dargestellt. Das Ammoniumsalz ist ein zerfliessliches, in langen, strahligen Nadeln krystallisirendes Salz. Das Silbersalz ist ein weisser, körnig krystallinischer Niederschlag, der durch kochendes Wasser sich nicht verändert und in sehr geringer Menge sich zu lösen scheint. Es ergab 11.49 pCt. C, 0.95 pCt. H und 67.6 Ag. (Die Silberbestimmung ist nicht durch Verpuffung ausgeführt, weil die Verpuffung so schnell und plötzlich vor sich geht, dass ein Verlust kaum unvermeidlich ist, sondern durch Auflösen des Salzes in Salpetersäure und Fällen mit HCl.) Das malonsaure Silber $C_3 H_2 Ag_2 O_4$ enthält 11.32 pCt. C, 0.63 pCt. H und 67.6 pCt. Ag. Namentlich aber ist das Barytsalz charakteristisch. Es ist ein sehr schwer in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser lösliches und daraus in kleinen, dicken Prismen, die zu einer Decke sich verfilzen, krystallisirendes Salz, welches zwei Mol. $H_2 O$ enthält, von denen es ein Mol. schon bei 100° , das andere noch nicht bei 150° verliert. Dieses Barytsalz ist dasselbe, welches ich oben als das schwer lösliche bezeichnet habe, und ich habe es,

da ich damals an die Entstehung der Malonsäure aus Chloracrylsäure-äther in keiner Weise denken konnte, wiederholentlich analysirt. Diese Analysen waren bereits ausgeführt, als ich die erste vorläufige Mittheilung der Gesellschaft machte, sind jedoch nicht erwähnt worden, weil ich damals mit ihnen nichts anzufangen wusste. Ich hatte erhalten für das lufttrockene Salz 12.65 pCt. und 13.19 pCt. C., 2.45 pCt. und 2.3 pCt. H, 50.2 pCt. und 49.65 pCt. Ba, die Formel



verlangt 13.1 pCt. C, 2.2 pCt. H und 49.8 pCt. Ba; für das zwischen 110° und 140° getrocknete Salz hatte ich erhalten 6.29 pCt. und 5.74 pCt. H₂O, ferner 14.13 pCt. C, 1.23 pCt. H und 53.37 pCt. Ba; das Salz (C₃H₂BaO₄ + H₂O) + H₂O entlässt der Theorie zufolge, 6.5 pCt. H₂O und enthält alsdann 14.01 pCt. C, 1.55 pCt. H und 53.3 pCt. Ba. Finkelstein, welcher zuletzt die Salze der aus Cyanessigsäure dargestellten Malonsäure untersucht hat, giebt für das Barytsalz derselben die nämlichen Eigenschaften an.

Es tritt jetzt die Frage an uns heran: wie lässt sich die Entstehung der Malonsäure nach den jetzt geltenden Anschauungen erklären. Meiner Ansicht nach findet folgender Process statt. Nach oder mit der Verseifung des Chloracrylsäureäthers wird auch das Chlor desselben durch Hydroxyl ausgetauscht:

$\text{CHCl}::\text{CH}---\text{COOH} + \text{HOH} = \text{CH}(\text{OH})::\text{CH}---\text{COOH}$,
es entsteht demnach Acrylmilchsäure. Diese jedoch scheint sehr unbeständig zu sein, sie addirt wieder ein Molekül Wasser:

$\text{CH}(\text{OH})::\text{CH}---\text{COOH} + \text{HOH} = \text{CH}(\text{OH})_2---\text{CH}_2---\text{COOH}$,
d. h. es entsteht der Aldehyd der Malonsäure, denn die zwei Hydroxyle, die sich für einen Augenblick an einem Kohlenstoff befinden, geben unter Wasseraustritt die Aldehydgruppe:

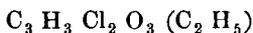
$\text{CH}(\text{OH})_2---\text{CH}_2---\text{COOH} = \text{CHO}---\text{CH}_2---\text{COOH} + \text{H}_2 \text{O}$.

Dieser Aldehyd, welcher das Homologon der Glyoxylsäure wäre, dessen Darstellung ich bis jetzt vergebens versucht habe, den ich aber doch noch zu fassen hoffe, scheint ausserordentlich leicht oxydabel zu sein und in seine Säure, die Malonsäure, überzugehen. Als ich einmal versuchte, Chloracrylsäureäther mit Wasser in geschlossener Röhre zu verseifen, zeigte sich beim Oeffnen der Röhre ein sehr starker Gasdruck, und der Inhalt der Röhre liess beim Verdampfen auf dem Wasserbade kaum einen nennenswerthen Rückstand. Die Versuche zu seiner Erlangung werden natürlich unter veränderten Bedingungen fortgesetzt.

Brom wirkt auf Malonsäure heftig ein. Bei Gegenwart von Wasser wird der grössere Theil oxydirt und in Kohlensäure und Tribromessigsäure zerlegt. Bei Abwesenheit von Wasser dagegen scheint

Monobrommalonsäure zu entstehen, die ich bis jetzt nicht in kristallisirtem Zustande habe erhalten können und vorläufig noch nicht weiter untersucht habe. Beim Kochen mit Barytwasser wird dieselbe unter Erzeugung von Brombarium in Oxymalonsäure $C_3 H_4 O_5$, dem niederen Homologen der Aepfelsäure zerlegt, wie aus ihrem unlöslichen Barytsalze, dessen Bariumgehalt ich zu 53.91 pCt. gefunden habe ($C_3 H_2 Ba O_5$ enthält 53.72 pCt. Ba), hervorgeht. Ich möchte jedoch diese Thatsachen noch nicht als definitiv hingestellt haben, will vielmehr, da der bei weitem grössere Theil des Chloracrylsäureäthers, welchen ich dargestellt habe, mir noch zur Verfügung steht und ich so mir grössere Mengen von Malonsäure mit Leichtigkeit verschaffen kann, die Einwirkung von Brom genauer studiren, um nicht nur die Oxymalonsäure, sondern auch die der Asparaginsäure entsprechende Verbindung der C_3 -Reihe daraus darzustellen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich den Dichlormilchsäureäther als eine bei $219 - 221^{\circ}$ unter geringer Zersetzung siedende Flüssigkeit gefunden habe, wenn ich ihn auch nicht ganz rein darzustellen vermochte, da sich derselbe nur in sehr untergeordneter Menge bildet und zwar bei unvollendeter Reduction, wenn zugleich unzersetzter Trichlormilchsäureäther noch vorhanden ist. Gefunden wurden 31.4 pCt. C, 4.0 pCt. H und 39.5 pCt. Cl, die Verbindung



enthält 32.1 pCt. C, 4.3 pCt. H und 38.0 pCt. Cl. Die Anwesenheit einer geringen Quantität von Trichlormilchsäureäther geht aus der angeführten Analyse mit Sicherheit hervor.

Berlin, Laborat. der Kgl. Thierärzneyschule.

289.- P. Weselsky: Ueber neue Derivate des Phloroglucins.

(Eingegangen am 15. Juli.)

Der Eintritt der Ferien verhindert mich, die Untersuchung einiger Verbindungen zu vollenden, welche eine interessante Zusammensetzung zu haben versprechen und vielleicht als Repräsentanten von neuen Gruppen ähnlicher Verbindungen betrachtet werden können.

1. Wenn man stark verdünnte, wässrige Lösungen von Phloroglucin und salpetersaurem Anilin (oder Toluidin) mischt, und hierauf eine Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzubringt, so beobachtet man, wie sich aus den anfangs klaren, weiterhin sich trübenden und bräunlichgelben, dann orangeroth werdenden Flüssigkeiten fast zinnoberrothe Niederschläge abscheiden, welche die neuen Verbindungen im