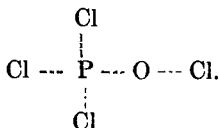


Chlorür durch Einwirkung von Ozon jedenfalls viel einfacher als die complicirtere Formel



Wenn das Princip von Kopp richtig ist, so ist der Schluss von Thorpe auch richtig; wir brauchen aber eine viel grössere Anzahl von Beispielen als wir bis jetzt haben, ehe wir das Kopp'sche Princip als unzweifelhaft ansehen können. <sup>1)</sup>

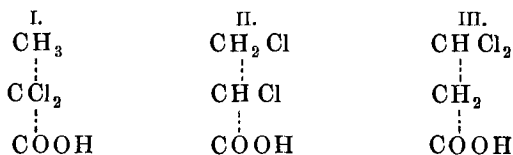
Johns Hopkins University, Baltimore, U. S. A.

### 500. H. Beckurts und R. Otto: Zur Kenntniss der aus Dichlorpropionitril entstehenden Dichlorpropionsäure.

Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 11. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Scheibler.)

Von den drei Dichlorsubstitutionsprodukten, welche sich von der Propionsäure ableiten lassen:



$\alpha$ -Dichlorpropionsäure     $\beta$ -Dichlorpropionsäure     $\gamma$ -Dichlorpropionsäure

war bis vor Kurzem nur die  $\beta$ -Dichlorpropionsäure bekannt. Sie entsteht nach Henry <sup>2)</sup> durch Oxydation des Allyldichlorhydrin (CH<sub>2</sub>Cl.CHCl.CH<sub>2</sub>OH) mittelst Salpetersäure und ist identisch mit der Säure, deren Aethyläther Werigo und Okulitsch <sup>3)</sup> und später Werigo und Werner <sup>4)</sup> aus dem Chloranhydrid der Glycerinsäure dargestellt haben. Der Aethyläther der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure wurde zuerst von Klimenko <sup>4)</sup> aus dem durch Einwirkung von PCl<sub>5</sub> auf Pyrotraubensäure entstehenden Chlorid dargestellt. Denselben

<sup>1)</sup> Als Anhang an die frühere Mittheilung über die Einwirkung von Ozon auf Kohlenoxyd möchte ich hier nur bemerken, dass der Versuch das Kohlenoxyd mittelst Wasserstoffhyperoxyd zu oxydiren, auch ein negatives Resultat gegeben hat. Keine Spur von Kohlensäure konnte nachgewiesen werden. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt unter verschiedenen Bedingungen, aber das Resultat war immer dasselbe.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VII, 409.

<sup>3)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 167, 49. Ebendas. 170, 163.

<sup>4)</sup> Diese Berichte III, 465. V, 477.

Aether haben wir kürzlich aus dem durch Behandlung von Propionitril mit Chlor entstehenden flüssigen, bei 103 bis 107° siedenden Dichlorpropionitril durch Einwirkung von Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure und die dem Aether entsprechende  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure aus jenem Disubstitute, dem  $\alpha$ -Dichlorpropionitril, durch Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure erhalten.<sup>1)</sup>

Im Folgenden theilen wir in aller Kürze die Resultate der weiteren Untersuchung dieser Säure mit.

#### Darstellung der $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

Die Ueberführung des  $\alpha$ -Dichlorpropionitril in die entsprechende Säure gelingt sehr leicht und ganz glatt, wenn man 1 Thl. des Nitril mit 2 bis 3 Thln. einer Mischung aus gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser am Rückflusskühler auf ungefähr 120° erwärmt. Die Reaction ist vollendet, wenn die auf der Schwefelsäure befindliche Oelschicht nicht mehr siedet. Nach dem Erkalten hebt man diese — sie ist ganz farblos — von der Säure ab und rectificirt mit eingesenktem Thermometer. Bei Anwendung einer grösseren Menge Schwefelsäure oder einer concentrirteren Säure entstehen aus dem Dichlorpropionitril neben Dichlorpropionsäure unter Abspaltung von Salzsäure braune, zum Theil in die Schwefelsäure übergehende Zersetzungsprodukte in mehr oder weniger grosser Menge. In unserer früheren Mittheilung haben wir den Siedepunkt der Säure bei 190 bis 195° angegeben, er liegt jedoch etwas niedriger, wovon wir uns jetzt unter Anwendung grösserer Mengen der Säure überzeugt haben, zwischen 185 und 190°. Die Säure erstarrt noch nicht bei — 8° und ist sowohl für sich, als auch mit Wasserdämpfen ohne Abspaltung von Salzsäure destillirbar.

#### Salze der $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

Sie wurden grösstentheils durch nicht völlige Neutralisation der Lösung der Säure in Wasser oder Weingeist mittelst der betreffenden Base oder deren Carbonat dargestellt und gleichen hinsichtlich ihrer Beständigkeit den von Philippi und Tollens untersuchten<sup>2)</sup> Salzen der  $\alpha$ -Dibrompropionsäure. Abgesehen von dem Silbersalze zersetzen sie sich in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht, während sie bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Chlormetallen zerlegt werden. Dieselbe Zerlegung erleiden die Salze auch beim Erwärmen ihrer Lösung, namentlich wenn dieselbe einen Ueberschuss von Base enthält. In Wasser und auch in Weingeist sind sie im Allgemeinen leicht löslich.

<sup>1)</sup> Ebendasselbst IX, 1593.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. 171, 313.

Kaliumsalz:  $C_3 H_3 Cl_2 Ka O_2 + 6 H_2 O$ .

Glänzende Nadeln oder Büschel, die schon bei 60 bis 70° zersetzt werden.

Ammoniumsalz:  $C_3 H_3 Cl_2 (NH_4) O_2$

Dünne, weisse, fettglänzende Blättchen.

Silbersalz:  $C_3 H_3 Cl_2 Ag O_2$ .

Durch Fällung einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure mittelst einer Silbersalzlösung dargestellt. In Wasser schwer lösliche kleine, weisse Nadeln. Das trockene Salz zersetzt sich sehr bald schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chlorsilber.

Calciumsalz:  $(C_3 H_3 Cl_2 O_2)_2 Ca + 3 H_2 O$ .

Weisse, garbenartig vereinigte Nadeln von Glasglanz bis Seidenglanz. Relativ sehr beständig. Erst bis 120° zersetzt werdend.

Bariumsalz:  $(C_3 H_3 Cl_2 O_2)_2 Ba + H_2 O$ .

Glashelle, rhombische Tafeln, die bei 80° ihre Krystallwasser verlieren und dabei undurchsichtig werden. Sie zersetzen sich beim Kochen mit absolutem Alkohol schnell unter Abscheidung von Chlorbarium.

Zinksalz:  $(C_3 H_3 Cl_2 O_2)_2 Zn + H_2 O$ .

Durchscheinende, dem Zinkvitriol ähnliche Nadeln, die bei 60° ihr Krystallwasser verlieren und bei 80° zersetzt werden.

Aether der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure.

Sie lassen sich leicht durch Einwirkung von HCl auf die Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol darstellen.

Methyläther.

Farblose, obstartig riechende, bei 143 bis 144° (unc.) siedende Flüssigkeit.

Aethyläther.

Identisch mit dem aus  $\alpha$ -Dichlorpropionitril und Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure entstehenden Aether.<sup>1)</sup> Siedep. 156 bis 157°

Allyläther.

Schwach gelblich gefärbte, bei der Destillation unter Austritt von HCl zersetzt werdende Flüssigkeit, von obstartigem, zugleich an Allylverbindungen erinnernden Geruche. Siedep. 176 bis 178°.

<sup>1)</sup> Vergl. unsere Mittheilung: Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden flüssigen Dichlorpropionitril in diesen Ber. I. c.

## Isobutyläther.

Wie der vorige Aether, nicht völlig unzersetzt bei 183 bis 185° siedende, angenehm ananasartig riechende Flüssigkeit.

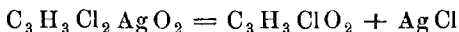
Die Siedepunkte dieser Aether liegen vom Methyläther aufsteigend ungefähr um 10° auseinander, wie die Siedepunkte der von Philippi und Tollens<sup>1)</sup> dargestellten Aether der  $\alpha$ -Dibrompropionsäure.

Verhalten der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure gegen H in statu nascendi.

Unter der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure, bei gewöhnlicher Temperatur, wird die Säure leicht und direct in Propionsäure überführt, verhält sich demnach analog der  $\alpha$ -Dibrompropionsäure, welche, wie Philippi und Tollens resp. Caspari und Tollens<sup>2)</sup> gezeigt haben, unter diesen Umständen nicht, wie die  $\beta$ -Dibrompropionsäure in Acrylsäure, sondern in Propionsäure übergeht. Die aus der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure entstandene Propionsäure wurde mit den Wasserdämpfen abdestillirt, ins Silbersalz übergeführt und aus diesem die freie Säure mit H<sub>2</sub>S abgeschieden. Ihr Siedepunkt lag bei 138 bis 139° (unc.). Ebenso leicht geht der Aethyläther der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure bei Behandlung mit Zink und HCl enthaltendem Weingeist in den Aethyläther der Propionsäure über. Der durch Zusatz von Wasser abgeschiedene Aether siedete bei 96 bis 97° (unc.), wie der auf gewöhnlichem Wege dargestellte Propionsäureäthyläther.

Ueberführung der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Monochloracrylsäure.

Die wässrige Lösung des Silbersalzes der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure trübt sich bald, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von AgCl und lässt nach und nach, wie ein quantitativer Versuch zeigte, sämmtliches Ag als AgCl fallen. Bei Siedhitze ist die Umwandlung in wenigen Minuten beendet. Die von dem AgCl abfiltrirte Flüssigkeit reagirt stark sauer und enthält eine Säure von der Zusammensetzung der Monochloracrylsäure, deren Bildung im Sinne der Gleichung:



vor sich geht. Dieselbe Veränderung erleidet das Silbersalz in trockenem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur und im geschlossenen Gefässe (s. o.). Das aus der Lösung der freien Säure durch Neutralisation mit CaCO<sub>3</sub> dargestellte, in Wasser und auch in Weingeist

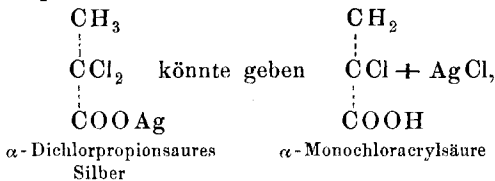
<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> l. c. und ibidem 168, 240.

schr leicht lösliche Calciumsalz bildete kleine Nadeln und entsprach der Formel:  $(C_3 H_3 Cl O_2)_2 Ca + 7 H_2 O$ .

	Gefunden.	Berechnet.
Ca	10.6	10.6
H <sub>2</sub> O	33.8	33.4

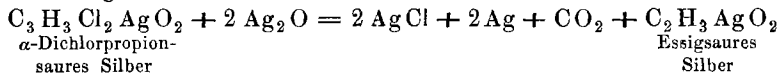
Auch beim Kochen einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure (1 Mol.) mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (2 bis 3 Mol.) tritt in kurzer Zeit die Hälfte des in der Säure enthaltenen Chlor als  $KaCl$  aus, wovon wir uns durch quantitative Versuche überzeugt haben und es resultirt eine Lösung des Kaliumsalzes der Monochloracrylsäure. Mit der Feststellung der Eigenschaften und Reactionen dieser Säure, die voraussichtlich mit der bekannten, von Werigo und Werner<sup>1)</sup> aus dem  $\beta$ -Dichlorpropionsäureäther (aus Glycerinsäure) durch Behandlung mit Barytwasser dargestellten  $\beta$ -Monochloracrylsäure nicht identisch ist, sondern der von Philippi und Tollens<sup>2)</sup> aus der  $\alpha$ -Dibrompropionsäure erhaltenen  $\alpha$ -Monobromacrylsäure entspricht:



sind wir beschäftigt.

#### Ueberführung der $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Essigsäure und Carbacetoxylsäure.

Kocht man eine wässrige Lösung von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure mit frisch gefälltem Silberoxyd, so wird die Säure unter Bildung von  $AgCl$  und metallischem Silber und Abspaltung von  $CO_2$  im Sinne der Gleichung:



zu Essigsäure oxydirt. Dieselbe Oxydation erleidet die Säure, wenn man einen Ueberschuss von  $Ag_2 O$  nur kurze Zeit bei 30 bis 40° auf ihre wässrige Lösung einwirken lässt. Das so erhaltene essigsäure Silber enthielt 64.5 Ag. Die Formel verlangt 64.7 Ag. Ob bei gewöhnlicher Temperatur und Vermeidung eines Ueberschusses von  $Ag_2 O$  sich carbacetoxylsaures Silber bildet, werden weitere Versuche, mit welchen wir zur Zeit noch beschäftigt sind, ergeben. Höchst wahrscheinlich

1) l. c.

2) Cf. deren Abhandlung über die  $\alpha$ -Monobromacrylsäure u. s. w. Annal. d. Chem. u. Pharm. 171, 333.

geht jedoch der Bildung der Carbacetoxylsäure die Bildung der Monochloracrylsäure voraus. Bekanntlich haben Werigo und Werner<sup>1)</sup> aus ihrer Monochloracrylsäure (aus  $\beta$ -Dichlorpropionsäure, aus Glycerinsäure) durch Einwirkung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  Carbacetoxylsäure erhalten und dieselbe Säure erhielt Klimenko<sup>2)</sup> aus  $\alpha$ -Dichlorpropionsäureäther (aus Pyrotraubensäure) mittelst  $\text{Ag}_2\text{O}$ , wenn er bei höherer Temperatur operirte, neben Essigsäure. Durch Behandlung einer wässrigen Lösung von  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure mit kohlensaurem Silber haben wir ein in Wasser leicht lösliches Salz in kleinen bräunlichen Nadeln erhalten, welches beim Glühen 54.7 pCt. Ag hinterliess. Wir vermuthen, dass dieses Salz mit etwas essigsauerm Salz verunreinigtes carbacetoxylsaures Silber gewesen ist, welches nach der Formel:  $\text{C}_3\text{H}_3\text{AgO}_4$  51.2 pCt. Ag enthält.

Die Untersuchung der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure wird fortgesetzt. Wir erwähnen noch, dass es uns nicht gelungen ist, diese Säure durch Behandlung mit Chlor bei höherer Temperatur und Gegenwart von Jod höher zu chloriren und dass wir damit beschäftigt sind, Propionsäure mittelst Chlor in Substitutionsprodukte überzuführen.

### 501. J. H. van't Hoff: Die Ladenburg'sche Benzolformel.

(Eingegangen am 13. December.)

In seiner letzten Zusammenstellung der theoretischen Ansichten über das Benzol und seine Derivate<sup>3)</sup> kommt Ladenburg noch einmal auf die Vergleichung des ursprünglichen Sechsecks mit der von ihm gegebenen abgeänderten Formel zurück. Er schliesst, dass bloß letztere der wahre Ausdruck der bekannten Isomerieverhältnisse ist, ersteres aber der Einfachheit wegen einen gewissen Vortheil darbietet. Seine eigenen Worte sind (S. 28):

„Damit wäre denn nachgewiesen, dass die sogenannte Prismenformel die einzige ist, welche den bisher besprochenen Anforderungen an eine Benzolformel genügt. Da nun aber trotz jener Mängel die Sechseckformel von den meisten Chemikern beibehalten ist und da auch ich gern zugebe, dass ausser jenem berechtigten Einwand, diese für die weiteren Speculationen ebenso, wenn nicht noch besser geeignet ist, wie die Prismenformel, so werde auch ich mich einer Inconsequenz schuldig machen, indem ich bei den späteren Betrachtungen die Formel Kekulé's neben der anderen gebrauche.“

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Ueber die Einwirkung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  auf Dichlorpropionsäureäther. Diese Ber. VII, 1405.

<sup>3)</sup> Theorie der aromatischen Verbindungen. Vieweg, 1876.