

70. H. Beckurts und R. Otto: Eine einfache Methode der Darstellung von Propionsäure aus Propionitril.

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

(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Methode beruht auf der leichten Zersetzbarkeit des Nitril durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Wasser von einem bestimmten Gehalt an Säure und der Unlöslichkeit der dabei sich bildenden Propionsäure in der gleichzeitig entstehenden sauren Lösung von Ammonsulfat. Man verfährt auf folgende Weise. Je 50 Grm. Propionitril werden in einem Kolben mit angefügtem Steigerrohr mit 150 Grm. eines Gemisches aus 3 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser im Oelbade auf beiläufig 100° erwärmt, wobei sich nach kurzer Zeit die anfangs ganz klare Flüssigkeit unter Abscheidung von Propionsäure trübt. Wenn die auf der Schwefelsäure schwimmende Oelschicht nicht mehr zunimmt, (bei Anwendung von 50 Grm. Nitril waren dazu 2 Stunden erforderlich) ist die Reaction beendet. Man lässt dann auf ungefähr 50° erkalten, hebt die ganz farblose und fast reine Fettsäure ab und befreit sie durch einmalige Rectification mit eingesenktem Thermometer von Spuren beigemengten Wassers und Ammonsulfats.

Die Ausbeute nach dieser Methode ist fast quantitativ. 50 Grm. Nitril gaben 60 Grm. rohe Säure, die bei der Destillation bis auf einen ganz geringen, niedriger und resp. höher siedenden Bruchtheil bei 138—140° übergangen. Der Siedepunkt der reinen Propionsäure liegt bei 140°. Die theoretische Ausbeute hätte 67.3 Grm. betragen müssen.

Zum Ueberfluss haben wir aus einer kleinen Menge der so erhaltenen Säure das Silbersalz dargestellt. Es krystallisirte aus heissem Wasser in farblosen, dünnen Nadeln und Büscheln, war in kaltem Wasser wenig löslich und enthielt 59.8 pCt. AgC_3H_5 , AgO_2 verlangt 59.7 pCt. Ag.

Auch mittelst eines Gemisches aus gleichen Vol. Schwefelsäure und Wasser lässt sich das Nitril leicht in die Säure überführen. Die sich abscheidende Propionsäure enthält dann aber eine grössere Menge Wasser, als bei Anwendung des oben empfohlenen Verhältnisses zwischen Schwefelsäure und Wasser. 30 Grm. Propionitril waren beim Erwärmen mit 80 Grm. des an Schwefelsäure ärmeren Gemisches in 2 Stunden umgewandelt. Statt der theoretischen Ausbeute: 40.4 Grm. wurden 37 Grm. rohe Säure erhalten, wovon jedoch bei der Rectification ein verhältnissmässig grösserer Theil, als von der mittelst eines Gemisches von 3 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser aus 50 Grm. Nitril erhaltenen Propionsäure unter 140° übergang.

Die Methode dürfte der bislang angewandten und bekannten Methode der Darstellung der Propionsäure aus Propionitril (Zerlegung des Nitril durch Kalilauge u. s. w.) schon wegen der Schnelligkeit, mit welcher sie zum Ziele führt, entschieden vorzuziehen sein. Sie wird sich ohne Zweifel auch für die Darstellung anderer Säuren aus ihren entsprechenden Nitrilen verwenden lassen und vielleicht auch die Gewinnung solcher Säuren aus ihren Nitrilen ermöglichen, welche in alkalischer Flüssigkeit nicht bestehen können. Wir erinnern daran, dass wir mittelst dieser Methode das α -Dichlorpropionitril in die entsprechende Dichlorpropionsäure übergeführt haben, eine Verbindung, die durch Alkalien leicht in Monochloracrylsäure und weiter abliegende Zersetzungsprodukte übergeführt wird¹⁾.

71. H. Beckurts und R. Otto: Zur Kenntniss des festen Dichlorpropionitril.

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

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Einwirkung von Chlor auf Propionitril bildet sich ausser dem flüssigen α -Dichlorpropionitril je nach den Umständen in grösserer oder geringerer Menge ein gleich zusammengesetztes festes Substitutionsprodukt, welches aus Weingeist in rhombischen Tafeln oder Säulen krystallisirt, die bei 73^o.5 schmelzen. Es ist in dem nach der Destillation des flüssigen Disubstitutes bleibenden Rückstande in mehr oder weniger reinem Zustande enthalten und lässt sich durch Umkrystallisiren desselben aus siedendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle isoliren und reinigen. Schon im Jahre 1860 hat der Eine von uns die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Verbindung eine polymere Modification des flüssigen der α -Dichlorpropionsäure entsprechenden Substitutionsproduktes sei²⁾. Die folgenden Thatsachen machen diese Annahme, die sich durch Bestimmung der Dampfdichte nicht beweisen lässt, weil die Verbindung beim Erhitzen sich partiell zersetzt, in hohem Grade wahrscheinlich.

Kocht man das feste Dichlorpropionitril mit einem Gemische aus Schwefelsäure und Wasser, so wird es unter Abspaltung von wenig Salzsäure und Bildung geringer Mengen schwarzer humusartiger Körper in dieselbe bei 185—190^o siedende α -Dichlorpropionsäure:



¹⁾ Vergl. diese Berichte IX, 1598 und 1878.

²⁾ Vergleiche R. Otto: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl, Annal. der Chem. und Pharm. 116, 195 und 132, 181 und H. Beckurts und R. Otto: Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden flüssigen Dichlorpropionitril, diese Ber. IX, 1598.