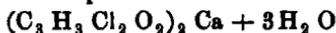


übergeführt, welche wir aus dem flüssigen Dichlorpropionitril durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt haben. Das Calciumsalz der Säure entsprach der Formel:



und durch Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung lieferte sie einen Aether, welcher bei 156—157° siedete und sich durch Ammoniak leicht in bei 115—116° schmelzendes Amid überführen liess, also identisch ist mit dem von uns beschriebenen Aether der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure<sup>1)</sup>. Dieser Aether entsteht auch direct und fast glatt aus dem festen Dichlorpropionitril durch Kochen desselben mit einem Gemische aus Alkohol und Schwefelsäure und das Amid, wenn man alkoholisches Ammoniak unter Druck auf das Disubstitut einwirken lässt. Ueber die näheren Bedingungen der einzelnen Reactionen werden wir an einem anderen Orte berichten.

Eine weitere Stütze für die Annahme, dass das feste Dichlorpropionitril mit dem flüssigen polymer ist, finden wir in der Thatsache, dass jenes sich in um so grösserer Menge aus dem Propionitril bildet, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher man das Chlor einwirken lässt und umgekehrt.

So lieferten je 200 Grm. Propionitril, bei Siedhitze mit Chlor behandelt, nur 5 Grm. reines festes Dichlorpropionitril, im Sommer ohne Zufuhr von Wärme mit Chlor behandelt 34 Grm. und in kalter Jahreszeit unter sonst gleichen Verhältnissen 75 Grm. derselben Verbindung, während die Ausbeute aus 50 Grm. Propionitril, die in Eis der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wurden, 39 Grm. des festen Disubstitutes betrug. Das Rohprodukt war in diesem Falle weiss und fast chemisch rein, in den anderen Fällen mehr oder weniger braun durch harzige Stoffe verunreinigt und dieses um so mehr, je höher die Temperatur, bei welcher es entstand, war.

Wir versuchen jetzt durch Darstellung von Verbindungen des festen Dichlorpropionitril mit Metallchloriden Anhaltspunkte zur Feststellung der Molekulargrösse der Verbindung zu gewinnen.

## 72. H. Beckurts und R. Otto: Ueberführung der $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in Monochloracrylsäure und Pyrotraubensäure.

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

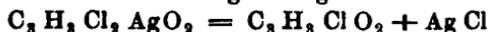
(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wir haben vor Kurzem der Gesellschaft mitgetheilt<sup>2)</sup>, dass das Silbersalz der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure in siedendem Wasser sehr leicht

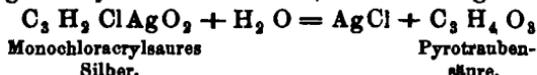
<sup>1)</sup> Vergl. diese Ber. IX, 1594 und 1876.

<sup>2)</sup> Vergl. diese Berichte IX, 1876.

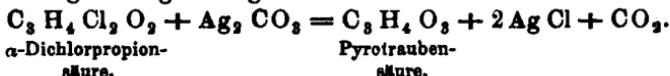
und quantitativ unter Abscheidung von AgCl im Sinne der Gleichung:



in eine Lösung von Monochloracrylsäure übergeführt wird. Trägt man nun in diese Lösung auf 1 Mol. der Säure  $\frac{1}{2}$  Mol.  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder noch besser  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  ein und erwärmt, so lässt das zunächst entstehende Silbersalz der Chloracrylsäure, wovon wir uns wiederholt durch quantitative Versuche überzeugt haben, alles Ag als AgCl fallen. Das Filtrat vom Chlorsilber reagirt stark sauer und stellt eine Lösung von Pyrotraubensäure dar, deren Bildung nach Gleichung:



vor sich geht. Während sich die Entstehung der Chloracrylsäure aus dem Silbersalz der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure unter Wasser bei Siedhitze in wenigen Minuten vollzieht, bedarf es jedoch zur Ueberführung des monochloracrylsauren Silber in Pyrotraubensäure einiger Stunden. Die Reaction ist als beendet anzusehen, wenn die vom AgCl abfiltrirte Flüssigkeit sich bei weiterem Erhitzen nicht mehr unter Abscheidung von AgCl trübt. Direct und am einfachsten gelangt man zu einer Lösung von Pyrotraubensäure, wenn man in eine im Kolben mit angefügtem Steigerrohr befindliche, wässrige Lösung der  $\alpha$ -Dichlorpropionsäure (1 Mol.)  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  (1 Mol.) einträgt und bis zur vollständigen Abscheidung des Ag als AgCl erhitzt:

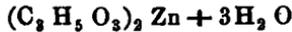


Die Lösung der Pyrotraubensäure wurde mit  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  neutralisirt und das dabei sich abscheidende, schwer lösliche Silbersalz durch einmaliges Umkrystallisiren aus einer zur Lösung eben hinreichenden Menge siedenden Wassers gereinigt. Es besass die Zusammensetzung und Eigenschaften des pyrotraubensauren Silbers, schied sich aus heissgesättigter Lösung beim Erkalten fast vollständig in kleinen, weissen, oft auch schwach grau gefärbten, glänzenden, der Borsäure ähnlichen leichten Blättchen, aus verdünnter Lösung in schweren Warzen oder Kugeln, die unter dem Mikroskope als Aggregate der kleinen Blättchen erschienen, ab und lieferte bei der Analyse Werthe, die zu der Formel  $\text{C}_3\text{H}_3\text{AgO}_3$  stimmten.

	Berechnet.	Gefunden	
		durch Einwirkung von $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ auf Dichlorpropionsäure.	durch Einwirkung von $\text{Ag}_2\text{O}$ erhalten.
C	18.5	18.5	—
H	1.5	1.7	—
Ag	55.4	55.3	55.1

Das aus der auf bekannte Weise durch trockne Destillation von Weinsäure entstehenden, bei  $165^\circ$  siedenden Pyrotraubensäure dargestellte

Silbersalz gleich diesem Salze vollständig. Bei Oxydation mittelst Salpetersäure lieferte unsere Pyrotraubensäure, wie die aus Weinsäure erhaltene, Oxalsäure, bei Oxydation mittelst  $\text{Ag}_2\text{O}$  Essigsäure und durch Einwirkung von  $\text{H}$  in statu nascendi (Zink und verdünnte Schwefelsäure) wurde sie in Milchsäure übergeführt, weche, wie die Krystallform und Zusammensetzung des Zinksalzes ergaben, mit der Gährungsmilchsäure identisch ist, deren Zinksalz bekanntlich der Formel:



entspricht.

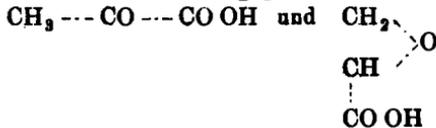
	Berechnet.	Gefunden.
$\text{H}_2\text{O}$	18.1	18.0
Zn	21.9	21.9

### 73. Carl Böttinger: Die trockene Destillation der Glycerinsäure.

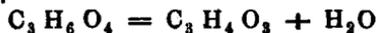
Mitgeteilt aus dem chemischen Institute zu Bonn.

(Eingegangen am 13. Februar.)

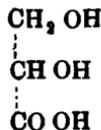
Schon seit langer Zeit stehen sich zwei Ansichten betreffs der Constitution der Brenztraubensäure gegenüber, nämlich



und dienten die zeitweise bekannt werdenden Thatsachen dazu, entweder die eine oder die andre an Wahrscheinlichkeit gewinnen zu lassen. In neuester Zeit sind indessen so zahlreiche Beweise zu Gunsten der ersteren Formel erbracht worden, dass das Beibehalten der zweiten Auffassung gewagt erscheinen muss. Der Ursprung derselben leitet sich meines Wissens wesentlich aus dem Nachweis W. Moldenhauer's (Annal. 131) her, dass unter den Destillationsprodukten der Glycerinsäure, Brenztraubensäure und Brenzweinsäure aufzufinden seien, ohne dass dieser Forscher einen darauf bezüglichen Schluss gezogen hätte. Allerdings ist nichts einfacher diese Entstehung der Brenztraubensäure aufzufassen, als bedingt durch Wasseraustritt aus der Glycerinsäure:



betrachtet man den Vorgang indessen vom Standpunkte einer Constitutionsformel:



so erscheint die Annahme doch etwas misslich, dass gerade in diesem