

säure erhaltenen zu vergleichen, ganz besonders zu sehen, ob sie nicht nach vollständiger Reinigung auch den Schmelzpunkt 69.5° besitzt.

München, Erlenmeyers Laboratorium.

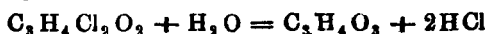
518. H. Beckurts und R. Otto: Weitere Beiträge zur Kenntniss der α -Dichlorpropionsäure.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnicum [Carolo-Wilhelminum] zu Braunschweig.)

(Verlesen ist der Sitzung von Herrn Tiemann.)

I. Verhalten der α -Dichlorpropionsäure gegen Wasser.

Während die Salze der α -Dichlorpropionsäure sich mehr oder weniger leicht in Chlormetalle und α -Monochloracrylsäure¹⁾ zerlegen, lässt sich die wässrige Lösung der Dichlorpropionsäure unter gewöhnlichem Druck ohne wesentliche Zersetzung zu erliden kochen. Das nach achttägigem Erhitzen aus einer solchen Lösung dargestellte Silbersalz enthielt 43.8 pCt. Ag. Dichlorpropionsaures Silber verlangt 43.2 pCt. Ag. Wird aber ein Gemisch gleicher Theile Dichlorpropionsäure und Wasser im geschlossenen Rohre auf 120 — 150° erhitzt, so wird die Säure, wie bei Einwirkung von 1 Mol. Ag_2O oder Ag_2CO_3 ²⁾ nach Gleichung:



glatt in Pyrotraubensäure umgewandelt, welche durch die Analyse ihres wohl charakterisirten Silbersalzes constatirt wurde. Aus der so resultirenden concentrirten braunen Lösung von Pyrotraubensäure lässt sich durch fraktionirte Destillation nur der geringste Theil der Säure isoliren, da der grössere Theil derselben dabei in von uns nicht näher untersuchte syrupförmige Produkte verwandelt wird, welche höchst wahrscheinlich mit den von Böttiger³⁾ beobachteten und beschriebenen Condensationsprodukten der Pyrotraubensäure identisch sind. Ebenso entstehen derartige Produkte in vorwiegender Menge, wenn man die Dichlorpropionsäure mit Wasser auf 180 — 200° erhitzt. Auch der Aethyläther der Dichlorpropionsäure wird bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohre auf 150° in Pyrotraubensäure übergeführt. Ausserdem bildet sich bei der Reaction eine geringe Menge einer specifisch leichteren ätherisch riechenden Flüssigkeit, die wir nicht näher untersucht haben.

1) Diese Berichte IX, 1876; X, 1948.

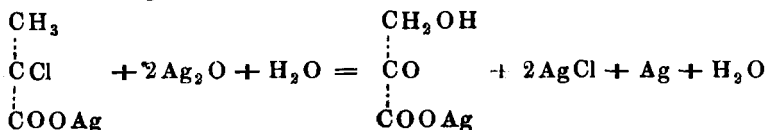
2) Diese Berichte X, 265.

3) Ann. Chem. Pharm. Bd. 188, S. 293.

II. Verhalten der α -Dichlorpropionsäure gegen überschüssiges Silberoxyd.

Wir haben in unseren früheren Mittheilungen¹⁾ die Zersetzungen besprochen, welche die α -Dichlorpropionsäure unter der Einwirkung von Ag_2O oder Ag_2CO_3 erleidet, wodurch sie zunächst in α -Monochloracrylsäure, dann in Pyrotraubensäure und schliesslich bei Einwirkung von Ag_2O im Ueberschuss bei Siedhitze und schon bei 30—40° in CO_2 und Essigsäure übergeführt wird.

Da nun Klimenko die Vermuthung ausgesprochen hat²⁾, dass seine aus Pyrotraubensäure dargestellte, mit der unsrigen identische Dichlorpropionsäure, durch Behandlung ihres Aethyläthers mit Ag_2O , vor dem Zerfallen in CO_2 und Essigsäure, Carbacetoxylsäure im Sinne der Gleichung:



liefere, aber seitdem auf die Frage nicht wieder zurückgekommen ist, so hielten wir uns für berechtigt, dieselbe von Neuem einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen,

Klimenko trug den Aether und frisch gefälltes Ag_2O portionsweise in einen mit wenig Wasser gefüllten Kolben und schüttelte bis zur Auflösung des Aethers. Die vom überschüssigen Ag_2O , Ag und AgCl abfiltrirte Flüssigkeit lieferte ihm warzeuförmige Krystalle eines Silbersalzes, dessen Silbergehalt (51.9 pCt.) der Zusammensetzung des carbacetoxylsauren Silbers, welches 51.2 pCt. Ag enthält, entsprach.

Wir liessen, entsprechend den Versuchsbedingungen von Klimenko, Ag_2O auf α -Dichlorpropionsäureäthyläther bei Gegenwart von Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Erst nach drei Wochen war bei Anwendung von 8.5 Gr. Aether und häufigem Umschütteln die Verseifung desselben beendet und eine Flüssigkeit entstanden, die beim Erwärmen kein AgCl mehr abschied, ein Beweis für die Abwesenheit von α -dichlorpropionsauren und α -monochloracrylsauren Silber in derselben. Während der Zersetzung trat fortwährend Kohlensäure (nachgewiesen durch Einleiten des Gases in Kalkwasser) auf. Sobald die Flüssigkeit beim Erwärmen kein Chlorsilber mehr fallen liess, wurde vom Ag_2O u. s. w. abfiltrirt und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuo über Schwefelsäure eingedunstet. Es resultirte reines essigsaures Silber (gef. 64.3 pCt. Ag ; ber. 64.7 pCt. Ag).

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Ueber die Einwirkung von Ag_2O auf das dichlorpropionsaure Aethyl (auf der Pyrotraubensäure). Vorläufige Mittheilung. Diese Berichte VII, 1406.

Mehrere so ausgeführte Versuche, über deren Einzelheiten wir an einem anderen Orte berichten werden, ergaben das gleiche Resultat, und ebenso erhielten wir aus einer wässerigen Lösung der freien Dichlorpropionsäure (1 Mol.), bei Einwirkung von $2\frac{1}{2}$ Mol., d. i. der zur Ueberführung der Dichlorpropionsäure in Carbacetoxylsäure nach obiger Gleichung erforderlichen Menge Ag_2O , nur essigsäures Salz. Nach diesen Versuchsergebnissen glauben wir behaupten zu dürfen, dass die α -Dichlorpropionsäure bei Einwirkung von überschüssigem Ag_2O zunächst in α -Monochloracrylsäure, dann in Kohlensäure und Essigsäure, nicht aber zuvor in Carbacetoxylsäure umgewandelt wird. Vermuthlich ist das von Klimenko analysirte Salz ein unreines gewesen. Wir machen beiläufig darauf aufmerksam, dass die Bildung einer Säure von der Constitution der Carbacetoxylsäure aus der α -Dichlorpropionsäure resp. der aus ihr entstehenden α -Monochloracrylsäure unter den angegebenen Bedingungen wenig Wahrscheinlichkeit hat.

Ebenso haben wir entgegen den Angaben von Klimenko¹⁾ bei Einwirkung von Bariumhydroxyd auf α -Dichlorpropionsäure keine Carbacetoxylsäure erhalten können. Eine wässerige Lösung von Dichlorpropionsäure wurde mit überschüssigem Bariumhydroxyd beiläufig eine halbe Stunde gekocht und nach Entfernung des Baryts mittelst Schwefelsäure die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdampfen eine syrupförmige Säure, die durch die Analyse ihres Calciumsalzes als Pyrotraubensäure erkannt wurde (gef. Ca 18.1 pCt.; ber. 18.6 pCt.).

Wir erwähnen schliesslich, dass auch die Analysen der von dem Einen von uns aus α -Dichlorpropionitril durch Kochen mit Barytwasser vor längerer Zeit erhaltenen chlorfreien Bariumsalze mehr oder weniger auf pyrotraubensaure Salze stimmen.²⁾

III. Krystallisation der α -Dichlorpropionsäure.

Wir haben früher angegeben³⁾, dass die α -Dichlorpropionsäure noch nicht bei -8° erstarre. Diese Angabe können wir nicht mehr aufrecht halten. Als ungefähr 15 Gr. der Säure im verflössenen Winter einige Tage unter 0° in einem geschlossenen Gefässe gestanden hatten, war Erstarrung zu einer der Monochloressigsäure ähnlichen, aus kleinen Blättchen bestehenden Masse eingetreten, welche erst nach Monaten (über 15°) wieder flüssig wurde. Einmal beobachteten wir auch, dass eine kleine Menge der aus wässriger Lösung durch Schwefelsäure abgeschiedenen Säure in kurzer Zeit bei -3° fest wurde, während andere Mengen in einer aus Schnee und Kochsalz

¹⁾ Diese Berichte III, 468; V, 477.

²⁾ R. Otto, über Einwirkung von Chlor auf Cyanäthyl. Ann. Chem. Pharm. Bd. 132, S. 181.

³⁾ Diese Berichte IX, 1876.

bestehenden Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnten, selbst nicht nach Hinzufügung einer geringen Menge der festen Säure. Da die aus wässriger Lösung, z. B. mittelst Salpetersäure, abgeschiedene Dibrompropionsäure (aus Acroleindibromid) nach den Beobachtungen von Linnemann⁴⁾ ein Hydrat ist, so vermutheten wir zunächst, dass das Erstarren unserer Säure auf einer Hydratbildung beruhe. Es zeigte sich aber, dass die erstarnte Säure die Zusammensetzung der wasserfreien Dichlorpropionsäure besitzt. Beiläufig erwähnen wir, dass diese Säure nicht, wie die Dibrompropionsäure, aus ihrer Lösung in Wasser durch Salpetersäure abgeschieden wird, wohl lässt sie sich aber durch Salze (z. B. NaCl) aus der Lösung fällen.

519. H. Beckurts und R. Otto: Zur Kenntniss des festen Dichlorpropionitrils.

(Aus dem Laboratorium des Polytechnicum (Carolo-Wilhelminum) zu Braunschweig.)

(Eingegangen am 29. October.)

Wir haben der Gesellschaft bereits mitgetheilt²⁾, dass sich das bei Einwirkung von Chlor auf Propionitril neben dem flüssigen α -Dichlorpropionitril in grösserer oder geringerer Menge bildende feste Disubstitut durch Behandlung mit Schwefelsäure, sowie mit einem Gemisch dieser Säure und Weingeist in dieselben Zersetzungsprodukte überführen lässt, die aus dem flüssigen Dichlorpropionitril unter gleichen Bedingungen entstehen und auf Grund dieser Thatsachen die Vermuthung ausgesprochen, dass das feste Disubstitut ein Polymeres des flüssigen sei. Es ist uns nunmehr gelungen, das flüssige Nitril in die feste Modification umzuwandeln. Wird jenes mit Kalium, Natrium oder Natriumamalgam am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, so bildet sich unter Abspaltung von Cyan und Chlor als Cyanmetall resp. Chlormetall festes bei 73.5° schmelzendes Dichlorpropionitril. Die Menge des so entstehenden Disubstitutes ist eine verhältnissmässig geringe, da ausser den angegebenen Zersetzungsprodukten vorwiegend dunkelbraun gefärbte, zum Theil in Wasser lösliche, zum Theil in diesem, sowie auch in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche amorphe Körper gebildet werden. Wir vermuthen hiernach, dass das feste Disubstitut sich ebenso zu dem flüssigen verhält, wie das zuerst von Frankland und Kolbe³⁾ durch Einwirkung von Kalium auf Propionitril dargestellte sogenannte Kyanäthin zu dem

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 1097.

²⁾ Diese Berichte IX, 1598; X, 263.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 65, S. 269.