

Brenztraubensäure hätte gezogen werden können“. Aus 100 Gr. Säure erhielt er durch vielfache fractionirte Destillation 3 Gr. einer bei 155—160° siedenden, 38.8 pCt. Cl enthaltenden Flüssigkeit. Die bei 160—165° siedende Fraction, deren Menge nur 2 Gr. betrug, enthielt 43.3 pCt. Cl. Ob hier der gesuchte Aether, welcher 41.5 pCt. Cl verlangt, vorlag, wagt Richter nicht zu entscheiden, macht aber darauf aufmerksam, dass er auch ein Gemenge mit Dichloressigäther (Cl-Gehalt 45.2 pCt., Siedep. 156—157°) unter Händen gehabt haben könnte, da dessen Entstehung in Anbetracht des von ihm beobachteten Auftretens von CO bei der Reaction nicht unmöglich sei. Der von derselben Seite an Klimenko und Böttinger ergangenen Aufforderung zu einer näheren Angabe der Versuchsbedingungen und der Menge des entstehenden Aethers ist Letzterer schliesslich durch die Erklärung nachgekommen, dass er aus 20 Gr. Brenztraubensäure circa 2 Gr. einer Flüssigkeit erhalten habe, die er, „weil sie um 160° siede, für den Aether von Klimenko halte“. Das Auftreten von CO bei der Reaction habe er nicht beobachten können¹⁾.

Bei Lage der Sache, und da namentlich Klimenko, der wohl unzweifelhaft, wie aus der fast völligen Uebereinstimmung der von ihm in Betreff des Aethers der α -Dichlorpropionsäure und deren Amid angegebenen Eigenschaften mit den später von uns ermittelten zu entnehmen ist, jene Verbindungen im Zustande fast völliger Reinheit unter Händen hatte, sich bislang nicht bewogen gefunden hat, nähere Angaben über seine Versuche zu machen, glaubten wir uns berechtigt, die Reaction in den Kreis unserer Untersuchungen hineinzuziehen, hielten jedoch aus nahe liegenden Gründen zuvor die Erforschung der Entstehungsbedingungen und der Eigenschaften des Chlorids der α -Dichlorpropionsäure für zweckmässig.

Chlorid der α -Dichlorpropionsäure.

α -Dichlorpropionsäure (3 Mol.) und Phosphortrichlorid (2 Mol.) wurden unter Vermeidung zu starker Erwärmung gemischt, dann am aufrechtstehenden Kühler gelinde erwärmt, bis die Menge der ausgeschiedenen phosphorigen Säure anscheinend nicht mehr zunahm. Bei der Destillation ging zwischen 105 und 115° das gesuchte Chlorid der α -Dichlorpropionsäure über. (Gef. Cl = 65.3 und 66.6 pCt.; ber. 65.9 pCt.) Es ist eine stechend riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit, welche durch Wasser schnell in α -Dichlorpropionsäure, durch Weingeist in bei 155—160° siedenden Aether und durch Ammoniakflüssigkeit in bei 116—117° schmelzendes Amid übergeführt wird. Lässt man auf die Dichlorpropionsäure nur die theoretisch erforderliche Menge von PCl_3 einwirken, so entsteht wahr-

¹⁾ Diese Ber. X, 877.

scheinlich in Folge der Einwirkung des Chlorids der Dichlorpropionsäure auf noch unzersetzt vorhandene Säure das Anhydrid derselben. Eine Chlorbestimmung der bei 190—192° aufgefangenen stechend riechenden Fraction ergab 51.3 pCt. Chlor. Das Anhydrid der α -Dichlorpropionsäure verlangt 52.0 pCt. Chlor. Auch bei Einwirkung von P Cl_5 auf Dichlorpropionsäure bildet sich unter lebhafter Reaction das Chlorid, ist aber begreiflich von dem gleichzeitig entstehenden Phosphoroxychlorid wegen der Nähe der Siedepunkte beider Verbindungen durch fractionirte Destillation nicht zu trennen. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf Dichlorpropionsäure (3 Mol.) wurden nur geringe Mengen des Chlorids dieser Säure erhalten, der grösste Theil derselben wurde in höher siedende, bei der Destillation sich dunkelfärbende Produkte übergeführt. Diese waren fast vollständig in Wasser löslich und es konnte aus deren Lösung durch Zusatz von Schwefelsäure eine reichliche Menge dunkelgefärbter, sonst aber unveränderter Dichlorpropionsäure abgeschieden werden. Wir vermuthen, dass diese höher siedenden Produkte das Anhydrid der Dichlorpropionsäure enthalten haben.

Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Pyrotraubensäure.

Zu den Versuchen wandten wir je 20 Gr. Pyrotraubensäure¹⁾ an. Diese liessen wir sehr langsam mittelst eines Tropftrichters zu je 100 Gr. P Cl_5 ²⁾ laufen, ohne abzukühlen. Mit der Retorte, worin die Mischung vorgenommen wurde, war ein nach oben gerichteter Kühler und mit diesem eine Anzahl von zum Auffangen resp. zum Nachweis der bei der Reaction entstehenden, gasigen Produkte dienenden Gefässen verbunden. Der Process geht unter beträchtlicher Temperaturerhöhung vor sich. Als alle Säure eingetragen war, musste noch etwa 10 Minuten erwärmt werden, um völlige Lösung des P Cl_5 herbeizuführen. Die Farbe der resultirenden Flüssigkeit war hell uringelb.³⁾ Während der ganzen Dauer dieser Operationen entwichen neben Salzsäure, Kohlensäure und Kohlenoxyd, dieses in so bedeutender Menge, dass das von der Salzsäure und der Kohlensäure befreite Gas sich entzünden liess und fast ohne Unterbrechung mit der charakteristischen Flamme an der Spitze der mit dem letzten Gefässe verbundenen Glasröhre brannte. Auch konnte es mit Leichtigkeit durch mit Palladiumchlorürlösung befeuchtete Papier-

¹⁾ Im Zustande völliger Reinheit aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Dr. Barry (Niederlössnitz bei Dresden) bezogen.

²⁾ Diese Mengen entsprechen ungefähr 2.5 Mol. P Cl_5 auf 1 Mol. Säure.

³⁾ Bei Anwendung von weniger P Cl_5 bleibt die Flüssigkeit dunkel, wahrscheinlich in Folge davon, dass nicht alle Pyrotraubensäure zersetzt wird. Nimmt man mehr P Cl_5 , so bleibt das Plus ausser Reaction.

streifen nachgewiesen werden. Kohlensäure trat nur in geringer Menge auf. Bei einem Versuche fanden wir 0.132 Gr. Chloräthyl vermochten wir nicht nachzuweisen, weder zeigte das entweichende Gas den die Gegenwart dieser Verbindung charakterisirenden Geruch, noch brannte es mit grüner Färbung. Dagegen enthielt das Wasser in der ersten Waschflasche nach der Operation ausser H Cl beachtenswerthe Mengen von Essigsäure (nachgewiesen durch Ueberführung in Essigäther und Kakodyl), woraus wir den Schluss ziehen, dass in den Reactionsprodukten Acetylchlorür enthalten war.

Bei der hierauf vorgenommenen Destillation der Flüssigkeit gingen die ersten Tropfen dicht über 100° über, und es resultirte bis 130° , wo der Retorteninhalt sich plötzlich dunkel färbte und die Destillation unterbrochen wurde, eine reichliche Menge (bei einem Versuche z. B. 75 Gr.) einer farblosen, aus Phosphoroxchlorid und dem Chlorid der α -Dichlorpropionsäure bestehenden Fraction, welche langsam in Alkohol gegossen,¹⁾ auf Zusatz von wässriger Kochsalzlösung eine reichliche Menge einer obstartig riechenden, nur sehr wenig gefärbten Flüssigkeit fallen liess, die nach dem Entsäuern und Entwässern destillirt bis auf einen sehr geringen, dunkelgefärbten Antheil zwischen $155 - 160^{\circ}$ übergieng und, wie die sonstigen Eigenschaften, sowie die Analyse bewiesen, aus dem Aethyläther der α -Dichlorpropionsäure bestand. Die bei 3 Versuchen (aus 60 Gr. Pyrotraubensäure) erhaltene Menge dieser Verbindung betrug in reinem Zustande 13.2 Gr.²⁾ Durch Schütteln mit concentrirtem wässrigen Ammoniak wurde er nur in bei 116° schmelzendes Amid umgewandelt³⁾, was die von v. Richter (s. o.) als möglich hingestellte

¹⁾ Ob dabei mehr Chloräthyl auftrat, als der zwischen H Cl und Alkohol vor sich gehenden Reaction entsprach, wagen wir nicht zu entscheiden.

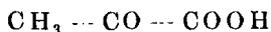
²⁾ Fügt man, wie z. B. Böttinger gethan, den Alkohol zu dem Gemische von Chloranhydrid und Phosphoroxchlorid, so ist die Ausbeute an Dichlorpropionsäureäther, wie wir wiederholt bemerkt haben, viel geringer, als wenn umgekehrt operirt wird. Das Entwässern des Aethers muss mittelst Kupfersulfat vorgenommen werden. Bei Anwendung von Chlorcalcium wird der Aether in Folge des Gebaltes des Salzes an basischem Salze bei der Destillation partiell zersetzt. Dadurch erklärt sich vielleicht die geringe Ausbeute an reinem Aether, welche andere Experimentatoren erhalten haben. Auch wollen wir bei dieser Gelegenheit bemerken, dass der Aether sich schon bemerklich mit den Weingeistdämpfen verflüchtigt. Da Böttinger das Rohprodukt der Einwirkung von $P Cl_5$ auf Pyrotraubensäure mit Alkohol zersetzte und erst nach dem Abdestilliren das Weingeist den Aether durch Wasser abschied, so hat er dabei wahrscheinlich einen Theil der gesuchten Verbindung verloren. Die oben erwähnte Angabe von Wichelhaus erklärt sich vielleicht dadurch, dass derselbe die aus dem durch Wasser zerlegten Reactionsprodukt mit Aether ausgeschüttelte α -Dichlorpropionsäure bei der Ueberführung in das Silbersalz in Pyrotraubensäure zurückverwandelt hat.

³⁾ Reiner Dichlorpropionsäureäther wird nach unseren Erfahrungen, entgegen der Angabe von Klimenko (l. c.) selbst von starkem, wässrigen Ammoniak glatt in Amid übergeführt, unreiner liefert eine braune Flüssigkeit, die $NH_4 Cl$ enthält, aus welcher das Amid nur schwierig krystallisirt.

Verunreinigung mit dem Aether der Dichloressigsäure, deren Amid bei 96° schmilzt und auch nicht wie das der Dichlorpropionsäure in soliden 4seitigen Tafeln oder feinen Blättchen, sondern in Nadeln krystallisirt, ausschliesst. Kohlenoxyd und Kohlensäure treten nur beim Beginn der Destillation in sehr geringen Mengen auf.

Ueber den chemischen Bestand des nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids und Dichlorpropionsäurechlorids in der Retorte verbleibenden, dunklen Rückstandes vermögen wir zur Zeit noch nichts Bestimmtes anzugeben. Die Menge desselben ist eine beträchtliche; er enthält Phosphorverbindungen und löst sich grösstentheils in Wasser auf. Aether entzieht dieser Lösung einen dunkel gefärbten, stark sauren Syrup¹⁾, in welchem vielleicht Dichlorpropionsäure enthalten ist. Wird derselbe in Weingeist gelöst, die Lösung mit Salzsäure behandelt, so fällt durch Zusatz von Wasser ein dunkles, ätherartig riechendes und wahrscheinlich aus Estern bestehendes Oel, dessen Untersuchung uns noch beschäftigt.

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse ergibt sich, dass die Bildung von α -Dichlorpropionsäure aus Pyrotraubensäure durch Einwirkung von PCl_5 auf keinem glatt verlaufenden Prozesse beruht und dass es deshalb, wenn auch dabei α -Dichlorpropionsäure als ein wesentliches Zersetzungsprodukt auftritt, mindestens gewagt sein würde, die Pyrotraubensäure bestimmt als eine Ketonsäure von der Structur:



aufzufassen.

91. Karl Zulkowsky: Ueber die Bestandtheile des Corallins.

(Eingegangen am 18. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe in diesen Berichten vor einiger Zeit die Mittheilung gemacht, dass es mir gelang aus dem Corallin 5 verschiedene Körper zu isoliren und stellte weitere Mittheilung hierüber in nahe Aussicht.²⁾

Unter diesen Körpern befand sich aber nicht Dale-Schorlemmer's Aurin ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_3$), welches ich als den wahren Abkömmling des Rosanilins anzusehen genöthigt war, nachdem es diesen Chemikern gelang aus ersterem eine farblose Substanz darzustellen, die ihrem Verhalten nach als Rosanilin bezeichnet werden konnte.

In der Meinung, diesen Körper übersehen zu haben, fand ich es gerathen, die ganze äusserst mühevoll und zeitraubende Arbeit zu wiederholen, die nunmehr zum Abschluss gelangte.

1) Die Menge desselben betrug aus 40 Gr. Pyrotraubensäure beiläufig 15 Gr.

2) A. a. O. Bildung der Rosolsäure aus Kresol und Phenol. X, S. 1201.