

von Umwandlungen, welche ich gegen Ende 1878 ausführte, habe ich aufs Neue eine reichliche Menge desselben erhalten und dessen Identität durch Analyse und das Studium der Eigenschaften festgestellt. Auch dem von Hrn. Freda im vorigen Jahre analysirten, arsenhaltigen Mischprodukt muss Gallussäureäther beigemischt gewesen sein.

Der Autor macht neuerlichst auf eine Substanz aufmerksam, welche beim Ueberhitzen der Gallussäure entsteht und welche einige Gerbsäurereactionen zeigt. Ich habe mich mit dieser Substanz bereits vor vielen Jahren beschäftigt, ohne dass ich ein zur Analyse geeignetes Produkt erhalten konnte. Sie entsteht unter Abscheidung von Wasser und ist vielleicht ein condensirteres Anhydrid der Gallussäure. Jedenfalls ist aber dieser Körper von der Digallussäure gänzlich verschieden.

Ein Theil der in vorstehender Notiz mitgetheilten Beobachtungen ist bereits im October 1878 gemacht worden und obwohl mir diese in Bezug auf die angefochtene Existenz der Digallussäure von einiger Wichtigkeit zu sein scheinen, habe ich sie doch damals nicht veröffentlichten wollen. Es wäre mir lieb gewesen, wenn Hr. Freda selbst diese Beobachtungen gemacht und publicirt hätte; er wäre dann auch sicherlich mit mir zu der schon früher von mir ausgesprochenen Ueberzeugung gelangt, die Digallussäure dargestellt und sie beim Versuch der Abscheidung und Reinigung wieder zersetzt zu haben.

Florenz, Istituto superiore.

121. E. Erlenmeyer: Ueber Oxypropionsäure (Oxyacrylsäure).

(Eingegangen am 1. März; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mittheilung von Melikoff über Oxyacrylsäure in dem soeben erschienenen 3. Heft der Berichte (XIII, 271) veranlasst mich, über einige Versuche zu referiren, welche ich von Hrn. Kinkelin ausführen liess.

Aus theoretischen Gründen erschien es mir wünschenswerth, die Phenylbrommilchsäure in ihrem chemischen Verhalten mit einer Säure zu vergleichen, in welcher sich das Halogen in der β -, das Hydroxyl in der α -Stellung befindet. Ich wählte dazu die relativ leicht zu gewinnende β -Chlormilchsäure $\text{CH}_2\text{Cl} \text{---} \text{CHOH} \text{---} \text{COOH}$.

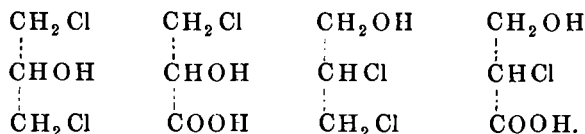
Hr. J. v. Hörmann, der schon seit längerer Zeit ¹⁾ mit Untersuchungen über die Chlorhydrine beschäftigt ist, hatte gefunden, dass man das Epichlorhydrin quantitativ in Monochlorhydrin überführen kann, wenn man ersteres mit 1 Mol.-Gew. Wasser in geschlossenen Gefässen so lange bei 115 — 120° erhitzt, bis das Volum der Flüssig-

¹⁾ Inaug.-Diss., München 1878.

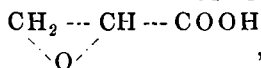
keit, das sich um nahezu 25 pCt. vermindert, nicht weiter abnimmt und dann das Reactionsprodukt bei 110 — 115° 3 bis 4 Stunden einem trocknen Luftstrom aussetzt. Auf solche Weise hatte er einige hundert Gramm vollkommen reines Monochlorhydrin gewonnen. Aus diesem wurde durch Behandeln mit Salpetersäure die Chlormilchsäure dargestellt.

Da nach meiner ¹⁾ Annahme das Epichlorhydrin Chlormethyläthylenoxyd ist, so liess sich erwarten, dass die Monochlormilchsäure, welche V. v. Richter ²⁾ aus Epichlorhydrin erhalten hat, mit derjenigen aus Monochlorhydrin identisch sein würde. Beide Säuren haben in der That denselben Schmelzpunkt und zeigen auch sonst gleiches Verhalten ³⁾. Andererseits sind diese Säuren bestimmt verschieden von der Monochlormilchsäure, welche Melikoff ⁴⁾ durch Addition von Unterchlorigsäure zu Acrylsäure erhalten und welche sich als identisch erwiesen hat mit der Säure, welche Werigo und Melikoff durch Chlorwasserstoff aus Glycerinsäure neben Dichlorpropionsäure bekommen haben. Sie ist das Analogon der Phenylchlormilchsäure, welche Glaser durch Addition von Unterchlorigsäure zu Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) dargestellt hat.

Die beiden Paare je identischer Chlormilchsäuren lassen sich mit den beiden Dichlorhydrinen vergleichen:



Es war daher zu erwarten, dass beide Säuren durch geeignete Behandlung mit Alkalien in dieselbe Oxypropionsäure,



übergehen würden, gerade so wie die beiden Dichlorhydrine in dasselbe Epichlorhydrin verwandelt werden können.

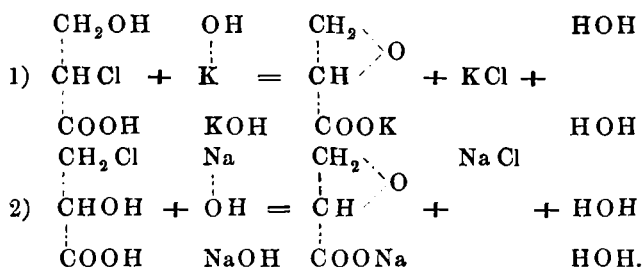
So hat denn auch Melikoff das Kaliumsalz der Oxypropionsäure durch Behandeln seiner Chlormilchsäure (α -Chlorhydracrylsäure) mit weingeistigem Kali erhalten und Kinkelin hat das Natriumsalz durch Behandeln der β -Chlormilchsäure mit einer alkoholischen Lösung von Natrium dargestellt:

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 222; vergl. auch Zeitschr. f. Chemie 1860, S. 739 u. diese Berichte (Hanriot) XIII, 202.

²⁾ Journ. f. pract. Chem. 20, 193.

³⁾ Die β -Chlormilchsäure lässt sich in centimetergrossen Krystallen erhalten, welche nach Untersuchung des Hrn. Prof. K. Haushofer dem rhombischen System angehören.

⁴⁾ Diese Berichte XII, 2227.

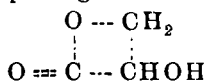


Das Natriumsalz ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem weit leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten, besonders wenn man der Lösung etwas Aether zusetzt, der Hauptsache nach in zu Warzen vereinigten, platten Nadeln wieder aus. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthält es noch $\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Krystallwasser. Im Wasserbade wird es nach einiger Zeit schmierig und färbt sich schwach gelb. Beim Erhitzen des trocknen Salzes im Proberohr über der Flamme zersetzt es sich unter ähnlicher Feuererscheinung wie Ammoniumbichromat, scheidet Kohle ab und entwickelt gelbe Dämpfe, die ähnlich riechen, wie die von erhitztem Weinstein. Aehnlich verhält sich das Salz beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Beim Erwärmen der wässrigen Lösung, besonders bei Gegenwart von freier Basis, verwandelt es sich in glycerinsaures Salz.

Es ist hiernach wohl kein Zweifel, dass wir das Natronsalz derselben Säure unter Händen hatten, welche Melikoff als Oxyacrylsäure bezeichnet hat, welche aber wohl richtiger Oxypropionsäure zu nennen ist.

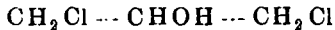
Da einerseits phenyloxypropionsaures Salz beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure Phenyläthylaldehyd liefert und andererseits aus β -Chlormilchsäure, wie ich schon mitgetheilt habe, beim Erhitzen mit Wasser Aethylaldehyd entsteht, so dachte ich, würde auch beim Destilliren des oxypropionsauren Natrons mit verdünnter Schwefelsäure Aethylaldehyd gebildet werden. Verfäht man in derselben Weise wie beim phenyloxypropionsauren Salz, so erhält man nur Spuren von Aldehyd, die Hauptmasse der Säure geht in Glycerinsäure über.

Die Bildung des Aldehyds aus der Chlormilchsäure beim Erhitzen mit Wasser scheint demnach in der Weise zu verlaufen, dass zunächst unter Chlorwasserstoffabspaltung das unbeständige Lacton



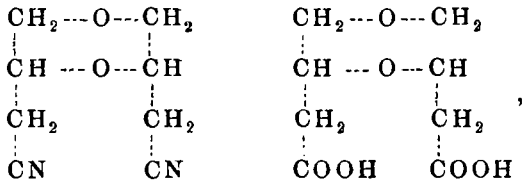
entsteht, dass dann in Kohlensäure und Vinylalkohol zerfällt, welcher letztere sich in Aethylaldehyd umlagert.

Der leichte Uebergang der Oxypropionsäure in β -Chlormilchsäure durch Addition von Salzsäure stellt jene Säure an die Seite des Epichlorhydrins, das bekanntlich bei Zufuhr von Salzsäure auch den Sauerstoff an dem mittleren Kohlenstoffatom festhält und



bildet, (gleichgültig, ob man jenes aus dem symmetrischen oder dem unsymmetrischen Dichlorhydrin dargestellt hat).

Da nun das Epicyanhydrin von Pazschke ¹⁾ und von Hartenstein ²⁾ und die daraus erhaltene Epihydrincarbonsäure das Vermögen verloren haben Salzsäure zu addiren, so glaube ich, dass hier eine Polymerisation zu Grunde liegt, und habe desshalb Hr. v. Hörmann veranlasst, diese Verbindungen einer neuen Untersuchung zu unterwerfen. Vielleicht sind sie so constituirte:



oder ihre Molekularformel ist noch grösser. Für eine derartige Polymerisation sprechen auch die unverhältnissmässig hohen Schmelzpunkte der beiden Verbindungen, welche Hr. v. Hörmann bereits mit den Angaben von Pazschke und von Hartenstein übereinstimmend gefunden hat. Gegen die Annahme einer Kohlenstoffverkuppelung spricht das Verhalten der Säure, beim Erhitzen mit Jodwasserstoff Normalbuttersäure zu bilden.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass die β -Chlormilchsäure beim Erhitzen mit Ammoniak neben Salmiak eine in 72 Th. kaltem Wasser lösliche, leicht krystallisirbare Verbindung liefert, mit deren Untersuchung Hr. Kinkelin noch beschäftigt ist.

München, den 29. Februar 1880.

122. H. Hübner und E. Lellmann: Ueber einen Dijodpropylalkohol und einen Monojodallylalkohol.

[Mittheilung aus dem Göttinger Universitätslaborat. von Hrn. H. Hübner.]
(Eingegangen am 1. März 1880; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wird käuflicher Allylalkohol mit dem drei- bis vierfachen Volumen Chloroform verdünnt, mit Chlorcalcium getrocknet, die klare Flüssigkeit vom auskrystallisirten Chlorcalcium abgossen und nun zu dieser

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] 1, 82.

²⁾ Daselbst [2] 7, 297.