

506. P. Melikoff: Ueber die Bildung der α - und β -Chlormilchsäuren.

(Eingegangen am 18. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Notiz „über die Constitution der flüssigen Chlormilchsäure“ habe ich nachgewiesen, dass bei der Reduktion der flüssigen Chlormilchsäure eine Säure entsteht, welche, mit Jodwasserstoff erwärmt, β -Jodpropionsäure giebt. Auf Grund dieser Thatsache konnte ich die Annahme für berechtigt halten, dass die flüssige Chlormilchsäure Chlorhydracrylsäure, d. h. α -Chlormilchsäure ist.¹⁾

Nachträgliche Untersuchungen haben mich aber zu folgenden Resultaten geführt. Bei der Darstellung des Zinksalzes der flüssigen Chlormilchsäure, bemerkte ich die Bildung zweier Salze, welche sich durch ihre Eigenschaften von einander scharf unterscheiden. Diese Zinksalze wurden folgendermaassen dargestellt: Die flüssige Chlormilchsäure wurde mit Wasser verdünnt und mit Zinkcarbonat gesättigt. Die vom überschüssigen Zinkcarbonat abfiltrirte Lösung wurde über Schwefelsäure in das Vacuum gestellt. Nach einigen Tagen erschienen in der dick gewordenen Flüssigkeit ziemlich grosse, rhombische Tafeln und Prismen. Die Krystalle wurden immer grösser und die dicke Flüssigkeit ging in eine gummiartige, durchsichtige Masse über. Durch die starke Löslichkeit des gummiartigen Salzes in Alkohol wurde ich in den Stand gesetzt, die beiden Salze von einander zu trennen. Hierbei blieben die Krystalle ungelöst. Um mich zu überzeugen, dass das krystallinische Salz in die Lösung gar nicht überging, liess ich den Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, löste das gummiartige Salz wieder in Wasser auf und liess die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum stehen. Bei der Concentration der Lösung bildeten sich keine Krystalle mehr.

Das krystallinische Zinksalz verliert bei 100° C. sein Krystallwasser. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	14.35.	14.75 pCt.
Zn	17.60.	17.76 -
Cl	19.58.	19.29 - .

Die Analyse führt zu der Formel: $(C_3H_4ClO_3)_2 Zn + 3H_2O$.

Nach der Zersetzung des krystallinischen Zinksalzes mit Schwefelsäure und dem Ausziehen der freien Säure mit Aether erhielt ich lange, nadelförmige, prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 78° C. lag. Aus wässriger Lösung krystallisirt diese Säure in ziemlich grossen, durchsichtigen Tafeln.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 956.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Berechnet für $C_3H_5ClO_3$	Gefunden
C	28.99.	28.91 pCt.
H	4.17.	4.01 -
Cl	28.26.	28.5 -

Diese krystallinische Säure ist ihren Eigenschaften nach mit β -Chlormilchsäure identisch. Zu demselben Resultate hat mich auch die Vergleichung des Zinksalzes der durch Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Glycidsäure dargestellten β -Chlormilchsäure mit dem oben beschriebenen, krystallinischen Salze der flüssigen Chlormilchsäure geführt.

Die Analyse des ersteren der erwähnten Salze:

	Gefunden	Berechnet nach der Formel $(C_3H_4ClO_3)_2Zn + 3H_2O$
H_2O	14.76.	14.75 pCt.
Zn	17.69.	17.76 - .

Das gummiartige Zinksalz der flüssigen Chlormilchsäure wurde mit Schwefelsäure zersetzt, und die freie Säure mit Aether ausgezogen. Diese Säure zeigte keine Neigung zum Krystallisiren, verwandelte sich aber in eine dicke, syrupartige Flüssigkeit.

Bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Aetzkali auf die eben erwähnte Säure, erhielt ich das Kalisalz der Glycidsäure.

Diese aus dem gummiartigen Salze erhaltene Säure habe ich mit der äquivalenten Menge von 3procentigem Natriumamalgam reducirt, die flüchtige Säure mit Wasserdampf abdestillirt und das zurückgebliebene Reduktionsprodukt mit Jodwasserstoff in einer zugeschmolzenen Röhre bis $120^{\circ}C$. erhitzt. Es erschien der Inhalt der Röhre mit Jod gefärbt, welcher durch schweflige Säure entfernt wurde. Nach dem Auszug des zurückgebliebenen Produktes durch Aether und nach der Verdunstung der ätherischen Lösung, blieben krystallinische Blättchen von charakterischem Geruch zurück, deren Schmelzpunkt bei $82^{\circ}C$. lag. Es war dies β -Jodpropionsäure.

Auf Grund der von mir oben mitgetheilten Thatsachen komme ich zur Ansicht, dass bei der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Acrylsäure sich zwei isomere Säuren bilden, von denen eine β -Chlormilchsäure, die andere, deren Reduktionsprodukt mit Jodwasserstoff β -Jodpropionsäure giebt, α -Chlormilchsäure ist.

Das Zinksalz der α -Chlormilchsäure ist, wie erwähnt, gummiartig, hygroskopisch, in Wasser und Alkohol löslich; bei $70^{\circ}C$. fängt es an sich zu zersetzen (ich konnte es darum in trockenem Zustande nicht erhalten).

Die Analyse ergab folgende annähernd stimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet aus der Formel $C_3 H_4 Cl O_3)_2 Zn$
Cl	22.06.	22.75 pCt.
Zn	20.19.	20.83 -

Odessa, Universitätslaboratorium.

507. Aug. Laubenheimer: Ueber das bei Einwirkung von Cyanquecksilber auf Diphenylsulfoharnstoff entstehende Hydrocyancarbodi-phenylimid.

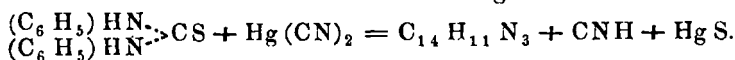
(Eingegangen am 19. November; verlesen in der Sitzung v. Hrn. A. Pinner.)

Schon vor längerer Zeit machte ich die Beobachtung, dass beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Diphenylsulfoharnstoff mit Cyanquecksilber neben Schwefelquecksilber und Blausäure ein in schönen Prismen krystallisirender Körper entsteht. Auf meine Veranlassung hat Herr Rob. Göring das Studium dieser Reaktion aufgenommen und es hat diese Untersuchung zu folgenden Ergebnissen geführt.

Zur Darstellung der erwähnten Verbindung kocht man Diphenylsulfoharnstoff (1 Mol.) in alkoholischer Lösung mit Cyanquecksilber (1 Mol.) am Rückflusskühler, bis eine abfiltrirte Probe bei weiterem Kochen Schwefelquecksilber nicht mehr abscheidet, was bei Anwendung von 200 g Diphenylsulfoharnstoff nach 8 bis 10 tägigem Kochen der Fall ist. Aus der vom Schwefelquecksilber heiss abfiltrirten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten bräunlich gefärbte Krystalle aus, von denen man durch theilweises Abdestilliren der Mutterlauge noch mehr erhält. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle erhält man den Körper rein. Die Analyse, welche wegen der Schwerverbrennlichkeit der Substanz anfangs ungenügende Resultate lieferte, ergab der Formel $C_{14} H_{11} N_3$ entsprechende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden		
C_{14}	168	76.02	75.79	76.16	—
H_{11}	11	4.98	5.44	5.34	—
N_3	42	19.00	—	—	19.17.
	221	100.00			

Die Reaction zwischen Diphenylsulfoharnstoff und Cyanquecksilber verläuft danach im Sinne der Gleichung:



Es erschien nun wahrscheinlich, dass dabei zunächst Carbodi-phenylimid gebildet werde: