

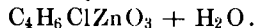
486. P. Melikoff: Ueber die Addition der unterchlorigen Säure zu β -Crotonsäure (Isocrotonsäure).

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Oktober.)

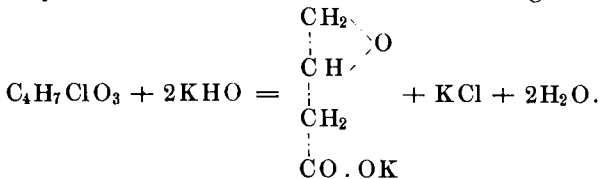
Das zweite Glied in der homologen Reihe der Glycidsäure müsste die Ephydrincarbonensäure sein, die von Pазscheke¹⁾ erhalten und von Hartenstein²⁾ näher untersucht ist. Die Eigenschaften dieser letzteren Säure sind so abweichend von denen der Glycidsäure, dass es wahrscheinlich erschien, dieselbe als eine Polymerisation betrachten zu dürfen, wie dies Erlenmeyer³⁾ auch ausgesprochen hat. Diese Umstände bewogen mich, das zweite Glied der Glycidsäure zu erhalten und zu untersuchen. Obwohl meine Arbeit noch lange nicht zu Ende gebracht ist, hoffe ich doch, dass die Ergebnisse meiner Untersuchungen einiges Interesse bieten, und erlaube mir, darüber der Gesellschaft zu berichten.

β -Crotonsäure, sowie Acrylsäure, besitzt die Fähigkeit, die Elemente der unterchlorigen Säure leicht zu binden, indem sie dabei in die Chloroxybuttersäure übergeht. Zur wässrigen Lösung der β -Crotonsäure wird die ebenfalls wässrige Lösung der unterchlorigen Säure allmählich zugegossen. Die Reaktion geht leicht von Statten und ist mit Wärmeentwicklung begleitet. Der Ueberschuss der unterchlorigen Säure färbt die Lösung gelblich, wodurch das Ende der Reaktion gekennzeichnet wird. Das Additionsprodukt bleibt nach dem Abduusten der ätherischen Lösung als eine dicke, saure Flüssigkeit, die auch beim längeren Stehen nicht krystallisirt. Das aus dieser Säure dargestellte Zinksalz ist eine krystallinische Masse, die von einem gummösen Salze stark durchtränkt ist. Das lufttrockene, krystallinische Salz verliert bei 100° C. ein Molekül Wasser, bei 120° C. verbreitet es einen brenzlichen Geruch. Die Analyse führt zu der Formel:



Die aus diesem Salze ausgeschiedene Säure krystallisirt in Prismen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Da mich hauptsächlich die Butylglycidsäure interessirte, so bemühte ich mich, dieselbe zu erhalten. Auf die alkoholische Lösung der Chloroxybuttersäure liess ich alkoholische Kalilösung einwirken.



1) Journ. f. prakt. Chem. N. F. Bd. I., 97.

2) Ibid. Bd. VII, 295.

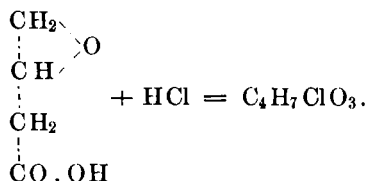
3) Diese Berichte XIII, 460.

Dabei scheidet sich Chlorkalium ab und das Kalisalz der gebildeten Butylglycidsäure bleibt in der alkoholischen Lösung. Der Ueberschuss von Kali wird mit Kohlensäure abgeschieden und das butylglycidsaure Kali wird durch Aether als ölige Tropfen gefällt.

Die freie Butylglycidsäure stellt eine bewegliche Flüssigkeit dar, die den Geruch der fetten Säuren besitzt und beim Erwärmen erstickende Dämpfe verbreitet. Baryt- und Zinksalze werden aus der concentrirten, wässerigen Lösung als klebrige Masse durch Aetheralkohol abgeschieden.

Das Silbersalz wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol in weissen Flocken gefällt, die sehr bald in eine klebrige Masse übergehen.

Die Analysen dieser Salze gaben nicht befriedigende Resultate, weil sie leicht die Elemente des Wassers fixiren und theilweise in die Butylglycerinsäure übergehen. Die charakteristische Eigenschaft der Anhydridsäuren ist die Fähigkeit, Additionsprodukte mit Wasser, Chlorwasserstoff und Ammoniak zu geben. Butylglycidsäure addirt sich Chlorwasserstoff und geht dabei in Chloroxybuttersäure über.



Die Reaktion geht sehr leicht bei gewöhnlicher Temperatur und mit Wärmeentwicklung begleitet vor sich. Die dabei entstehende Chloroxybuttersäure krystallisirt in Prismen, deren Schmelzpunkt bei 98—99° C. liegt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	34.46	34.65 pCt.
H	5.32	5.05 »
Cl	25.78	25.63 »

Das Zinksalz krystallisirt in rhombischen Tafeln. Die Analyse führt zur Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{ZnClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Butylglycidsäure addirt sich beim Stehen in der Kälte allmählich, beim Erwärmen momentan, die Elemente des Wassers, und geht in Butylglycerinsäure über. Diese Butylglycerinsäure ist in ihren Eigenschaften identisch mit der von Hanriot¹⁾ erhaltenen. Sie ist eine dicke Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist.

¹⁾ Annal. de chim. et phys. 5. Serie, 17 T., p. 104.

Das Natronsalz krystallisirt in kleinen Prismen, löslich in Alkohol.

Das Kalisalz ist ebenfalls krystallinisch und in Alkohol löslich.

Das Barytsalz fällt aus der wässerigen Lösung als gummöse Masse beim Hinzufügen von Alkohol.

	Gefunden	Berechnet
Ba	35.89	36.51 pCt.

Das Zinksalz fällt ebenso durch Alkohol nicht krystallinisch.

	Gefunden	Berechnet
Zn	21.1	21.4 pCt.

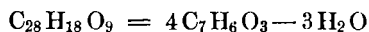
Odessa, $\frac{13.}{25.}$ Oktober 1882.

487. Hugo Schiff: Ueber Protocatechugerbsäure und über Anhydride aromatischer Oxycarbonsäuren.

(Eingegangen am 1. November).

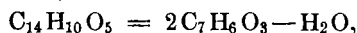
Im Verfolge früherer Studien über die Beziehungen zwischen Gerbsäure und Gallussäure und über die Wirkungsweise des Phosphoroxychlorids auf aromatische Oxysäuren habe ich dessen Einwirkung auf Protocatechusäure eingehender studirt, während das Verhalten des Oxychlorids zu anderen aromatischen Oxysäuren im hiesigen Laboratorium mehrfach geprüft wurde.

G. Puliti hat eine Verbindung näher untersucht, welche ich bereits vor längerer Zeit aus Paraoxybenzoësäure erhalten hatte, (Ann. Chem. Pharm. 172, 360) und hat bestätigt, dass hierbei fast nur Tetraparaoxybenzoïd



entsteht, sobald bei der Reaktion die Temperatur etwa 50° nicht übersteigt. Es ist ein weisses, den meisten Lösungsmitteln widerstehendes Pulver, welches sich beim Erhitzen zersetzt ohne zu schmelzen und bei der Zersetzung mit Kali wieder Paraoxybenzoësäure liefert.

G. Pellizzari hat mit Metaoxybenzoësäure bei 40—50° zwei durch Weingeist trennbare Verbindungen erhalten; ein in kochendem Weingeist lösliches, nur bei starker Vergrösserung krystallinisch erscheinendes Dimetaoxybenzoïd



welches oberhalb 100° zu erweichen anfängt, aber erst bei 130—135° wirklich geschmolzen erscheint, und ein in kochendem Weingeist fast unlösliches Oktometaoxybenzoïd

