

Die Jodfumarsäure bildet feine, glasglänzende, in Wasser, Weingeist und Aether sehr leicht lösliche Krystalle; schmilzt bei 182—184°, wobei Zersetzung unter Abgabe von Joddämpfen erfolgt. Von den Salzen wurden untersucht:

Das saure Kalisalz, C_4KHJO_4 , bildet kleine, gut ausgebildete, in Wasser wenig lösliche Krystalle.

	Gefunden	C_4KHJO_4 verlangt
K	13.76	13.96 pCt.

Das Bleisalz, $C_4HJO_4Pb + 2H_2O$, wird durch Bleizucker als anfangs amorpher, in überschüssiger Säure löslicher Niederschlag gefällt, der jedoch bald gut krystallinisch wird.

	Gefunden	$C_4HJO_4Pb + 2H_2O$ verlangt
Pb	42.10	42.48 pCt.

Das Salz wird schon bei 100° zersetzt.

Das Silbersalz, $C_4HJO_4Ag_2$, fällt aus neutraler Lösung als anfangs amorpher, flockiger, später krystallinisch werdender Niederschlag.

	Gefunden	$C_4HJO_4Ag_2$ verlangt
Ag	47.05	47.41 pCt.

Es wurden zuletzt einige Versuche über das Verhalten der Acetylendicarbonsäure gegen unterchlorige Säure angestellt. Die Reaktion verläuft rasch. Es entweichen Gase (Chlor und Kohlensäureanhydrid wurden erkannt) und die Flüssigkeit erwärmt sich sehr bedeutend. Nach dem Erkalten wurde dieselbe mit Aether behandelt; im ätherischen Auszuge befand sich vorwiegend Acetylendicarbonsäure neben äusserst geringen Mengen eines weissen, körnigen, wenig in Wasser löslichen Körpers. Es scheint demnach, dass die Acetylendicarbonsäure zum grössten Theile verbrannt worden ist.

Krakau, im Oktober 1882.

Analytisches Laboratorium der K. K. gewerblich-technischen Akademie.

501. E. Baudrowski: Ueber Propargylsäure ($C_3H_2O_2$).

[Im Auszuge aus den Sitzungsberichten der K. K. Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 16. November.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich das Verhalten des sauren Kalisalzes der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen mit Wasser besprochen. Als ein recht interessantes Produkt erscheint dabei das Kalisalz der Propargylsäure, dessen Formel $C_3KHO_2 + H_2O$ durch mehrfache Analysen und durch seine sonstige Eigenschaften sicher

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2340.

gestellt wurde. Als nächstliegende Aufgabe erschien natürlich die Darstellung der bis jetzt unbekanntem Propargylsäure $C_3H_2O_2$, des ersten Gliedes in der homologen Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$.

Da die Reindarstellung grösserer Mengen Kaliumpropargylats, wegen seiner grossen Löslichkeit in Wasser, mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden und dabei zu kostspielig ist, andererseits, wie es unten erörtert wird, das Kalisalz der Propargylsäure wahrscheinlich die einzige Uebergangsform zwischen dem Salz C_4KHO_4 und dem Endprodukte Kaliumcarbonat bildet, so wurde versucht, die Säure aus den bis zur neutralen Reaktion zersetzten Lösungen des Salzes C_4KHO_4 zu bekommen.

Zu dem Zwecke wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt; nach einigen Stunden wurden die ätherischen Schichten abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt im Wasserbade der Aether abdestillirt. Es blieb eine hellbraune, stark saure, nach Eisessig und Kren riechende Flüssigkeit, welche bei weiterer Destillation sich folgenderweise verhielt:

I. Bis 100° ging überhaupt sehr wenig über; das Destillat bestand vorwiegend aus Aether; von 60° angefangen roch dasselbe stark nach Kren.

II. Der von $100-125^{\circ}$ destillirende, ziemlich geringe Antheil bildete eine wasserhelle, äusserst schwach saure, stark nach Kren riechende mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit.

III. Von 125° stieg das Thermometer stetig bis 154° . Zwischen $140-150^{\circ}$ ging das meiste über. Das Destillat bildete eine wasserklare, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare, stark saure, nach Eisessig riechende Flüssigkeit.

IV. Bei etwa 154° begann im Kolben eine Zersetzung. Es entwichen beträchtliche Mengen von Gasen, zuletzt blieb eine schwammige Kohle. Die Zersetzung konnte jedoch vermieden werden, sobald die Destillation gerade bei 154° abgebrochen wurde. Sodann befand sich im Kolben eine dunkelbraune, stark saure Flüssigkeit, die beim Erkalten zum geringern Theile erstarrte.

Somit liessen sich schon bei der ersten Destillation drei verschiedene Partien erkennen und zwar von $100-125^{\circ}$, $125-154^{\circ}$ und der krystallinische Rückstand im Kolben.

Partie von $100-125^{\circ}$.

Das Destillat wurde mehrere Male mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Nach mehrmaliger Fraktionirung liess sich eine Flüssigkeit gewinnen, die genau bei $117-119^{\circ}$ überging. Es war Propargylsäureester $C_3H_2O_2(C_2H_5)$ (v. u.)

Partie von 125—154°.

Trotz mehrmaliger Fraktionierung gelang es nicht, einen constanten Siedepunkt zu treffen. Jede neue Destillation verlief in derselben, oben geschilderten Weise. Die Flüssigkeit fing an bei 130° zu sieden; bei 140—145° ging das meiste über, bei 154° stellte sich eine Zersetzung ein: dieselbe blieb, wie bei der ersten Destillation, aus, sobald das Feuer rechtzeitig zurückgezogen wurde, doch der Rückstand krystallisirte nicht mehr beim Erkalten. Dies Verhalten beweist, dass die Zersetzung schon weit unter 154° anfängt, dass also diese Partie überhaupt nicht ohne Zersetzung destillirt, und deshalb auch ein fester Siedepunkt nicht zu erwarten war. Es blieb mir deshalb nichts übrig, als einzelne Fraktionen gesondert zu analysiren, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

	I (Sdp. 140—145°)	II (Sdp. 145—150°)	III (Sdp. 150—154°)	Mittel
C	51.51	50.55	50.36	50.81 pCt.
H	2.85	3.25	3.24	3.11 -
	C ₃ H ₂ O ₂ verlangt		C ₃ H ₄ O ₂ (Acrylsäure) verlangt	
C	51.43		50.00 pCt.	
H	2.86		5.55 -	

Obige Zahlen beweisen zur Genüge, dass ich Propargylsäure unter Händen hatte, womit auch alle Eigenschaften — von denen weiter unten — stimmen.

Der krystallinische Rückstand.

Derselbe konnte von der zähen Flüssigkeit leicht durch Chloroform, in welchem er unlöslich, getrennt werden. Die Kryställchen wurden sogar einige Male aus Aether umkrystallisirt. Sie schmolzen schon bei + 40°, lösten sich in Wasser, Weingeist und Aether. Wegen geringer Mengen konnten sie nur als Bleisalz analysirt werden. Dasselbe bildete einen faserigen, seideglänzenden Niederschlag.

Erhalten:

C	13.97	13.98 pCt.
H	0.90	0.94 -

Die Zahlen stimmen auffallend mit denen für das Bleisalz der Acetylendicarbonensäure.

C	14.24	H	0.62 pCt.
---	-------	---	-----------

Ich bin auch geneigt, hauptsächlich in Erwägung der zu Ende der Abhandlung angeführten Gründe, den krystallinischen Rückstand als wasserfreie Acetylendicarbonensäure zu betrachten. Die ungewöhnlich grosse Schmelzpunktdifferenz, wasserfreie Acetylendicarbonensäure schmilzt bei 175°, mag wohl von einer Verunreinigung, die bei geringer Menge des Rückstandes nicht entfernt werden konnte, herühren.

Propargylsäure und Derivate.

Propargylsäure (Propiol oder Acetylcabonsäure) bildet eine wasserhelle Flüssigkeit; erstarrt bei etwa 4° zu laugen, seideglänzenden Kryställchen, welche schon bei 6° wieder schmelzen. Der Siedepunkt lässt sich, da die Säure unter Zersetzung destillirt, nicht genau angeben, doch scheint derselbe bei 144° zu liegen. Die Säure riecht nach Eisessig, jedoch stärker; löst sich in Wasser, Weingeist, Aether und Chloroform; bräunt sich an der Luft wahrscheinlich vermöge einer Oxydation (wie Säuren der Reihe $C_nH_{2n-2}O_2$). Ammoniakalische Silbernitratlösung bewirkt in einer wässrigen, sogar äusserst verdünnten Säurelösung einen schuppig krystallinischen, feinen, seideglänzenden Niederschlag, welcher bald gelb wird, beim Erwärmen oder Schlagen explodirt. Aus einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung fällt Propargylsäure einen anfangs grünen, bald jedoch braunen, immer amorphen Niederschlag; derselbe explodirt beim Erwärmen und zersetzt sich an der Luft.

In einer Quecksilberchloridlösung verursacht die Säure einen vorerst weissen, amorphen Niederschlag; derselbe schwärzt sich jedoch bald, und nach längerem Kochen findet man am Boden des Reagenzglases reies Quecksilber in Gestalt eines grauen Niederschlages.

Gegen wässrige Silbernitratlösung verhält sich freie Propargylsäure, wie Ameisensäure; es bildet sich zuerst ein weisser, amorpher Niederschlag, der bald gelb, zuletzt grau wird; nach schwachem Erwärmen findet man an den Wänden des Gefässes einen spiegelnden Ueberzug von metallischem Silber.

Auch Platinsalze werden durch Propargylsäure reducirt. Aus Platinchlorid wurde nach kurzem Erhitzen ein schwammiger Niederschlag von metallischem Platin erhalten.

Von den Salzen der Propargylsäure wurden ausser dem Kaliumsalz noch das Ammon-, Natrium-, Calcium-, Strontium-, Baryum- und Zinksalz auf gewöhnliche Weise (aus Carbonaten) dargestellt. Dieselben bilden durchweg krystallinische, in Wasser äusserst lösliche Körper; über Schwefelsäure verwittern dieselben, enthalten also Krystallwasser. Sie zersetzen sich sehr leicht. Die bisherigen Analysen ergaben nicht am besten stimmende Zahlen, weshalb Näheres über ihre Zusammensetzung einer späteren Mittheilung vorbehalten bleiben mag.

Dagegen wurde der Aethylester näher untersucht. Derselbe wurde auf übliche Weise durch Erwärmen der freien Propargylsäure mit wasserfreiem Alkohol und Schwefelsäure erhalten. Nach dem nöthigen Auswaschen und Trocknen destillirte derselbe constant bei $117-119^{\circ}$.

	Erhalten	$C_3HO_2(C_2H_5)$ verlangt
C	60.49	61.21 pCt.
H	6.02	6.12 »

Die Dampfdichte (im Hofmann'schen Apparate) wurde zu 3.47 bestimmt, wogegen obige Formel 3.39 verlangt.

Propargylsäureester bildet eine wasserklare, stark nach Kreuz riechende und dabei die Augen angreifende Flüssigkeit; siedet bei 117—119°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist, Aether und Chloroform, absorbiert Brom. In einer ammoniakalischen Kupfernitratlösung bewirkt der Ester einen weissen krystallinischen, dagegen in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen zu regulären Oktaedern gestalteten, grüngelben Niederschlag, beide zersetzen sich leicht, namentlich beim Erwärmen.

Reduktion der Propargylsäure.

Wässrige Säurelösung wurde mit Natriumamalgam im Ueberschusse versetzt. Nach beendeter Reaktion wurde die filtrirte Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, so lange das Uebergewicht sauer reagirte. Das Destillat mit Baryumcarbonat neutralisirt lieferte beim langsamen Abdampfen schön ausgebildete Krystalle des Baryumpropionats.

	Erhalten		$(C_3H_3O_2)_2Ba + H_2O$	$(C_3H_3O_2)_2Ba$	
	I.	II.	verlangt		
	getrocknet				
H ₂ O	5.85	—	5.98	—	pCt.
Ba	45.59	49.10	45.15	48.43	»

Einwirkung von Haloïdsäuren.

Propargylsäure verbindet sich äusserst leicht mit Haloïdsäuren, wobei Haloïdacrylsäuren $C_3H_3RO_2$ gebildet werden. Die Einwirkung ist überhaupt sehr energisch, namentlich mit Brom und Jodwasserstoffsäure, und es ist zweckmässig wässrige Lösungen der Propargylsäure anzuwenden. Mit Chlorwasserstoff wurde die Chloracrylsäure vom Schmelzp. 84° mit allen sonstigen von Wallach¹⁾ angegebenen Eigenschaften erhalten.

	Gefunden	$C_3H_3ClO_2$ verlangt
C	33.60	33.80 pCt.
H	2.82	2.82 »

Aus Bromwasserstoff und Propargylsäure wurde eine in Nadeln krystallisirende bei + 53° schmelzende in Wasser, Weingeist und Aether leicht lösliche Bromacrylsäure erhalten.

	Gefunden	$C_3H_3BrO_4$ verlangt
C	23.76	23.80 pCt.
H	1.89	1.99 »

Die Säure verhielt sich der Wallach'schen Bromacrylsäure vom Schmelzp. 115° ähnlich. Sie zersetzte sich nicht an der Luft, wie es mit der Tollens'schen Bromacrylsäure der Fall ist.²⁾

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 193, 28, 57.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 171, 33.

Es wurde zuletzt auch eine Jodacrylsäure $C_3H_3JO_4$ dargestellt. Dieselbe bildet ziemlich grosse, blättrige Krystalle vom Schmelzpt. 139 bis 140° ; löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether.

	Erhalten		$C_3H_3JO_4$ verlangt
C	18.13	—	18.23 pCt.
H	1.64	—	1.51 »
J	63.06	63.32	64.11 »

Das Bleisalz mit Bleiacetat gefällt, bildet einen weissen krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Körper:

	Gefunden	$(C_3H_3JO_2)_2Pb$ verlangt
Pb	33.99	34.42 pCt.

Das Silbersalz fällt aus mit Ammoniak, neutralisirter Lösung als weisser, krystallinischer, in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung löslicher Niederschlag.

Verhalten der Propargylsäure gegen Brom.

Brom wird von Propargylsäure rasch absorbirt; die Säure geräth dabei in Sieden, und Bromwasserstoff wird in nicht geringen Mengen abgegeben. Nach dem Erkalten bleibt eine schwere, farblose, ölige Flüssigkeit, die selbst bei 0° nicht zum Erstarren gebracht werden konnte; in kaltem Wasser ist sie unlöslich, dagegen leicht löslich in heissem, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder ölig aus. Bei etwa 180° siedet die Flüssigkeit unter, wie es scheint, totaler Zersetzung; neben Strömen von Bromwasserstoff, freiem Brom und Wasser destillirt eine ölige, farblose Flüssigkeit, welche langsam zu prächtigen Krystallen der Dibromacrylsäure erstarrt. Zuletzt soll auch erwähnt werden, dass die ursprüngliche ölige Flüssigkeit beim längeren Verweilen an der Luft zersetzt wird; an den Wänden des Gefässes wittert ein weisser, aus winzigen, nadelförmigen Kryställchen zusammengesetzter, wolliger Körper aus, während die zurückgebliebene Flüssigkeit rothbraun wird. Der krystallinische Körper schmolz bei etwa $+30^{\circ}$; seine Analyse ergab keine brauchbaren Zahlen.

Die Einwirkung von Brom auf Propargylsäure ist viel gemässiger, wenn wässrige Lösungen angewendet werden. Am Boden des Gefässes findet man zuletzt eine ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen vollständig erstarrt.

	Gefunden	$C_3H_2Br_2O_2$ verlangt
C	15.34	15.65 pCt.
H	1.02	0.87 »

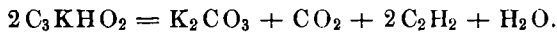
Die erhaltene Dibromacrylsäure schmolz bei $85-86^{\circ}$ 1).

1) Ann. Chem. Pharm. 195, 70.

In meiner oben citirten Abhandlung bemerkte ich, dass sowohl die freie Acetylendicarbonsäure, als auch das saure Kalisalz C_4KHO_4 nur zum grössten Theil gemäss der Gleichung



zerlegt werden. (CO_2 wurde durchschnittlich um 2 pCt. zu wenig gefunden.) Diese Ansicht schien auch anderweitige Begründung zu finden insofern, als a) bei der Zersetzung der freien Säure ausser Propargylsäure und Kohlensäureanhydrid auch ein krystallinischer Rückstand vom Schmelzpunkt 154^0 , b) neben Kaliumpropargylat auch andere kohlenstoffärmere, aber kaliumreichere Salze gebildet werden, c) neben Kohlensäureanhydrid stets beträchtliche Mengen von Acetylen entstehen. Nun bemerkte ich später, dass Acetylen reichlicher gegen Ende der Zersetzung auftritt, was anzudeuten schien, dass auch das Kaliumpropargylat beim Kochen mit Wasser zersetzt wird, wahrscheinlich nach der Gleichung:



Das Experiment bestätigte die Vermuthung. Reines Kaliumpropargylat wurde lange Zeit mit Wasser gekocht; es entwichen stetig Kohlensäureanhydrid und Acetylen; in der Lösung befanden sich beträchtliche Mengen von Kaliumcarbonat.

Dieses Verhalten erklärt die ganze Zersetzungsweise der Acetylendicarbonsäure und ihrer Salze. Vorerst bildet sich Kaliumpropargylat, welches langsam weiter zersetzt wird. Wenn die Lösung neutrale Reaktion angenommen — und nur so lange wurde erwärmt —, enthält sie vorwiegend Kaliumpropargylat neben kleinen Mengen vom unzersetzten Kalisalz der Acetylendicarbonsäure und Kaliumcarbonat, welche sich gegenseitig neutralisiren. Somit wäre ich geneigt, den Rückstand vom Schmelzpunkt 154^0 (aus Acetylendicarbonsäure) und vom Schmelzpunkt $+40^0$ (als Bleisalz analysirt) als noch unzersetzte Acetylendicarbonsäure zu betrachten.

Weitere Untersuchungen — namentlich betreffs einiger physikalischen Constanten der Propargylsäure und Derivate — sind im Gange.

Krakau, Oktober 1882.

Analyt. Laboratorium der K. K. gewerblichen techn. Akademie.