

alkylieren Sulfaminsäuren. Und zwar ist es hierbei gleichgiltig, ob man es mit einer primären, sekundären oder tertiären Base zu thun hat. Immer erfolgt die Anlagerung des Schwefelsäureanhydrids an den Stickstoff und nie an den Kohlenstoff der Base. Damit lernen wir ein neues und sehr scharfes Unterscheidungsmittel kennen zwischen den Basen der Fettreihe und jenen der aromatischen Reihe.

St. Petersburg, technisches Institut.

247. P. Melikoff: Ueber die Derivate der isomeren Crotonsäuren.

(Eingegangen am 22. Mai.)

In einer im XV. Band dieser Berichte¹⁾ erschienenen vorläufigen Mittheilung beabsichtigte ich noch ein Beispiel der Eigenschaften hervorzuheben, die Aethylenoxydgruppe enthaltenden Verbindungen zu charakterisiren — ich meine die Additionsfähigkeit. In der vorliegenden Notiz möchte ich dem von mir früher Mitgetheilten noch einige neue Thatsachen hinzufügen.

Wie ich schon früher gezeigt habe, bildet die Isocrotonsäure nach der Addition der unterchlorigen Säure mit kohlensaurem Zink gesättigt zweierlei Salze der Chloroxybuttersäure — ein krystallinisches und ein gummöses. Das krystallinische Salz der Chloroxybuttersäure stellt rhombische Tafeln dar, welche in kaltem Wasser schwerer, in warmem dagegen leichter löslich sind.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet f. $(C_4H_6ClO_3)_2Zn + 2H_2O$
H ₂ O	9.31	9.57 pCt.
C	25.45	25.53 »
H	4.46	4.25 »
Cl	18.62	18.88 »
Zn	17.29	17.28 »

Die freie aus diesem Zinksalze erhaltene Säure krystallisirt in langen, nadelförmigen Prismen und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 82° C.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7ClO_3$
C	34.39	34.66 pCt.
H	5.00	5.05 »

¹⁾ Diese Berichte XV, 2586.

Das Calciumsalz, $(C_4H_6ClO_3)_2Ca + 4H_2O$, besteht aus mikroskopischen, zu kleinen Körnchen gruppirten Krystallen. Es ist in kaltem Wasser leicht löslich, verwittert langsam an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, im Vacuum über Schwefelsäure verliert es sein Krystallisationswasser und ebenso bei $75^\circ C$.

Die Analyse gab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	18.07	18.61 pCt.
Ca	10.40	10.03 »

Bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung auf Chloroxybuttersäure spaltet sich Chlorkalium ab und es entsteht Butylglycidsäure. Diese letzte Säure stellt ihrer Untersuchung grosse Schwierigkeit entgegen, da sie sehr unbeständig ist und keine charakteristischen Salze bildet.

Die Additionsprodukte der Salzsäure zur Butylglycidsäure stellen dagegen sehr beständige Verbindungen dar. Die bei dieser Reaktion entstehende Chloroxybuttersäure krystallisirt in Prismen, deren Schmelzpunkt bei $82-83^\circ C$. liegt¹⁾.

Nach Eigenschaften der freien Säure und ihrer Salze erweist sie sich als mit der oben beschriebenen Chloroxybuttersäure identisch.

In Bezug auf die Derivate der Isocrotonsäure werde ich mich einstweilen mit diesen kurzen Bemerkungen begnügen und gehe nunmehr zur Beschreibung der α -Crotonsäurederivate über.

Die Additionsprodukte der unterchlorigen Säure zur α -Crotonsäure bildeten schon den Gegenstand der Untersuchungen von Erlenmeyer und C. Müller²⁾. Da ich bei meinen Studien zu Resultaten gelangt bin, welche von denen der eben genannten Forscher etwas abweichen, so halte ich es für zweckmässig, von den von mir beobachteten Reaktionen einen kurzen Bericht zu erstatten.

Die α -Crotonsäure löste ich in kaltem Wasser auf und setzte dann eine kalte, wässrige Lösung der unterchlorigen Säure zu. Die Reaktion ist von ziemlicher Wärmeentwicklung begleitet und ist es daher nöthig, die Mischung zu kühlen, um die Oxydation zu vermeiden. Das Ende der Reaktion ist dadurch zu erkennen, dass schon ein kleiner Ueberschuss der unterchlorigen Säure die Lösung gelb färbt. Aus der eingedampften wässrigen Lösung wurde die entstandene Chloroxybuttersäure mit Aether ausgezogen und in Zinksalz übergeführt. Dieses Salz bekam ich durch Verdunsten seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Form der tafelförmig gruppirten Krystalle.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit muss ich bemerken, dass in meiner früheren Mittheilung durch ein Versehen der Schmelzpunkt dieser Säure bei $98-99^\circ C$. angegeben wurde.

²⁾ Diese Berichte XV, 49.

Dieses Salz, $(C_4H_6ClO_3)_2Zn$, löst sich ausserordentlich leicht in kaltem Wasser. Die Analyse über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

	Gefunden	Berechnet
Zn	19.15	19.11 pCt.

Das Calciumsalz, $(C_4H_6ClO_3)_2Ca$, bildet ein amorphes, weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver.

	Gefunden	Berechnet
Ca	12.65	12.69 pCt.

Die freie Säure krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, ist in Wasser leicht löslich, beim Stehen an der Luft zerfliesst sie. Schmelzpunkt liegt bei 62—63° C. Die Zerfliesslichkeit der Säure erklärt vielleicht den Unterschied meiner Angabe über den Schmelzpunkt von denen der Hrn. Erlenmeyer und Müller.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7ClO_3$
C	34.31	34.66 pCt.
H	4.96	5.05 »
Cl	25.44	25.63 »

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf diese Chloroxybuttersäure spaltet sich Chlorkalium ab und es entsteht ein mit Butylglycidsäure isomerer Körper, den ich vorläufig Propylenoxycarbonsäure nenne. Die Reaktion geht unter folgenden Umständen vor sich. Zu der alkoholischen Lösung der Chloroxybuttersäure wird die alkoholische Kalilösung bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Der Ueberschuss an Aetzkali wird mit Kohlensäure gesättigt, filtrirt und aus dem Filtrate durch Aether das Kaliumsalz der Propylenoxycarbonsäure als krystallinische Masse gefällt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man dieses Salz in durchsichtigen Körnern. Das trockene Salz stellt ein weisses, perlmutterglänzendes Pulver dar, ist sehr hygroskopisch, beim Erhitzen auf dem freien Feuer verpufft sie, einen brenzlichen Geruch verbreitend. Bei 75° C. verliert das Salz $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
H ₂ O	6.51	6.71 pCt.
C	32.49	32.21 »
H	3.93	4.02 »
K	26.36	26.17 »

Die Analyse führte zu der Formel $C_4H_5KO_3 + \frac{1}{2}H_2O$.

Das Silbersalz, $C_4H_5AgO_3$, ist durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes mit Silbernitrat erhalten. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, ist schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser,

wobei metallisches Silber abgeschieden wird. Aus der kochenden wässrigen Lösung setzt sich das Salz beim Erkalten in Form von schiefen Prismen mit zugespitzten Endflächen ab.

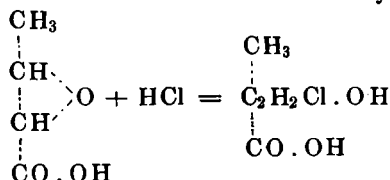
	Gefunden	Berechnet
Ag	51.46	51.38 pCt.

Die freie Propylenoxycarbonsäure, $\text{CH}_3\text{---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{H---}\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{H---COOH}$, lässt sich aus dem Kalisalze durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether bekommen. Die Säure stellt deutliche rhombische Prismen dar, die in Wasser, Alkohol, Aether leicht löslich sind und bei 84° C. schmelzen. Sie besitzt den Geruch der fetten Säuren; ihre Dämpfe sind erstickend und greifen die Schleimhaut an.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$
C	46.98	47.05 pCt.
H	6.12	5.88 »

Bei 0° gesättigte Chlorwasserstoffsäure addirt sich energisch zur Propylenoxycarbonsäure und bildet dabei Chloroxybuttersäure,



Diese Chloroxybuttersäure krystallisirt in grossen Prismen oder in dünnen, durchsichtigen, anhydridähnlichen Tafeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 85° C. Die freie Säure bildet mit alkoholischer Kalilösung wieder die Propylenoxycarbonsäure, indem sich Chlorkalium abspaltet.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
Cl	26.88	26.63 pCt.

Das Zinksalz scheidet sich aus der heissen, wässrigen Lösung in durchsichtigen, rhombischen Prismen ab. Bei 100° C. verliert es 2 Mol. Krystallisationswasser.

	Gefunden	Berechnet
H_2O	9.35	9.57 pCt.
Zn	17.36	17.28 »

Gegenwärtig bin ich mit der Untersuchung der Additionsprodukte der Ammoniak- und Wasserelemente zur Propylenoxycarbonsäure beschäftigt.

Odessa.