

38. Heinrich Beckurts und Robert Otto: Studien über das Verhalten der Silbersalze von halogensubstituirten Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ beim Erhitzen mit Wasser und für sich.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]
(Eingegangen am 24. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

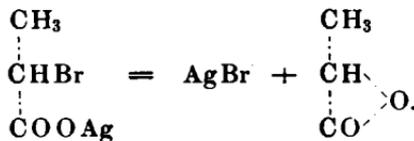
Nachdem wir vor längerer Zeit (diese Berichte XVI, 576) Mittheilungen über das Verhalten der Silbersalze der Halogensubstitute der Essigsäure beim Erhitzen für sich und in Wasser gemacht haben und bei dieser Gelegenheit analoge Versuche mit den Silbersalzen der Halogensubstitute der Propionsäure uns vorbehielten, sind wir nunmehr nach Abschluss des grösseren Theiles derselben in der Lage, über deren Ergebniss zu berichten.

Verhalten der Silbersalze von Halogensubstituten der Propionsäure.

α -Brompropionsäure.

Die Säure wurde nach der von Friedel und Machuca angegebenen Methode¹⁾, durch mehrstündiges Erhitzen von Propionsäure (1 Mol.) und Brom (2 Mol.) im geschlossenen Rohre auf 180° dargestellt. Der bei weitem grössere Theil des auf diese Weise erhaltenen Produktes siedete zwischen 190 und 210° und enthielt nach Beseitigung der Bromwasserstoffsäure, durch Verweilen über Aetzkalk, 52.5 pCt. Brom, während die Formel $C_3H_5BrO_2$ 52.3 pCt. Brom verlangt.

Das Silbersalz der α -Brompropionsäure konnte weder durch Fällung der wässrigen, mit Ammoniak oder Natriumcarbonat neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat, noch durch Neutralisation der freien Säure mit Silbercarbonat in Wasser, rein, d. h. frei von Bromsilber erhalten werden, weshalb auf eine Untersuchung des Verhaltens des trocknen Silberbrompropionates beim Erhitzen verzichtet werden musste. Eventuell und falls das Salz sich analog dem chlor-essigsäuren Silber, welches beim Erhitzen für sich im Wesentlichen in Chlorsilber und Glycolid zerfällt, verhielte, würde es sich dabei unter gleichen Bedingungen in Bromsilber und Lactid zerlegt haben:



¹⁾ Ueber die Umwandlung der Propionsäure zu Milchsäure. Ann. Chem. Pharm. CXX, 285.

Um die beim Erhitzen des Silberbrompropionats in Wasser entstehenden Produkte kennen zu lernen, wurden 30 g α -Brompropionsäure (2 Mol.) nach dem Verdünnen mit einer reichlichen Menge Wasser mit 28 g Silberoxyd (1 Mol.) neutralisirt und nun im Wasserbade erwärmt. Schon nach kurzer Zeit war in der über dem sich sehr schnell bildenden Bromsilber stehenden Flüssigkeit kein Silber mehr enthalten: das Filtrat vom Bromsilber enthielt nur noch Aethylidenmilchsäure, welche beim Eindunsten der Lösung als farblose syrupöse Flüssigkeit zurückblieb. Das daraus hergestellte Zinksalz bildete, übereinstimmend mit dem Zinksalze der durch Gährung entstehenden Aethylidenmilchsäure, kleine weisse, glänzende, zu Krusten vereinigte Nadeln, welche 3 Moleküle Krystallwasser enthielten und in Wasser schwer löslich waren.

0.519 g lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0.095 g = 18.3 pCt. H_2O und gaben 0.142 g ZnO = 27.2 pCt. ZnO .

Die Formel $(C_3H_5O_3)_2Zn, 3H_2O$ verlangt 18.1 pCt. H_2O und 27.2 pCt. ZnO .

Die Menge des bei dem in Rede stehenden Versuche abgechiedenen, von metallischem Silber freien Bromsilbers betrug 37 g. Die Zersetzung des brompropionsauren Silbers war also glatt nach Gleichung:



vor sich gegangen, wonach 36.8 g Bromsilber hätten entstehen müssen.

Die Unmöglichkeit der Darstellung des Silbersalzes der α -Brompropionsäure veranlasste uns, den Versuch der Darstellung einiger anderen Salze der Säure zu machen.

Kaliumsalz. Aus der durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure mittelst Kaliumcarbonat unter möglichster Vermeidung von Temperaturerhöhung erhaltenen neutralen Flüssigkeit schieden sich beim Verweilen über Aetzkalk bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle von Chlorkalium aus, während die Lösung mehr und mehr saure Reaktion annahm; der Verdunstungsrückstand bestand schliesslich aus einem dicken Syrup, Milchsäure, in welchem Krystalle von Bromkalium eingebettet waren. Aether nahm daraus die Säure auf mit Hinterlassung des Salzes.

Bei einem zweiten Versuche wurde die alkoholische Lösung der α -Brompropionsäure vorsichtig mit Kaliumcarbonat genau neutralisirt. Auch hier schieden sich beim Stehen über Schwefelsäure aus der bald syrupförmig und sauer werdenden Salzlösung Krystalle von Bromkalium ab. Als nun nach einiger Zeit die saure Reaktion durch Zusatz einer neuen Menge von Kaliumcarbonat aufgehoben wurde, trat bald beim Stehen im Exsiccator wieder saure Reaktion ein und so wiederholte sich nach erneuertem Zusatz von Carbonat bis zur neutralen Reaktion die Erscheinung, bis schliesslich alles α -Brom-

propriionsäuresalz in milchsaures Salz und Kaliumbromid verwandelt war. Dem Salzgemeinge wurde, nachdem es in -Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt war, durch Schütteln mit Aether die Milchsäure entzogen, welche durch die Analyse ihres Zinksalzes wiederum als mit der durch Gährung entstehenden Aethylidenmilchsäure identisch erkannt wurde.

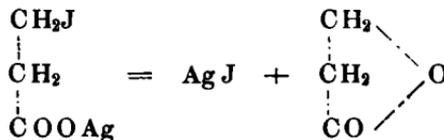
0.1907 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 120° 0.0342 g = 17.9 pCt. H₂O. (C₃H₅O₃)₂Zn, 3 H₂O verlangt 18.2 pCt. H₂O.

0.1565 g wasserfreien Salzes geben 0.0520 g ZnO = 26.7 pCt. Zn; (C₃H₅O₃)₂Zn verlangt 26.7 pCt. Zn.

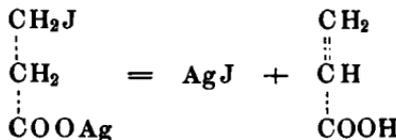
Bariumsalz. In eine wässrige Lösung von α-Brompropionsäure wurde Bariumcarbonat in kleinen Antheilen so lange eingetragen, als sich noch Kohlensäure entwickelte und bis eine kleine Menge des Salzes ungelöst blieb, worauf filtrirt und das Filtrat, welches deutlich sauer reagierte, über Schwefelsäure gestellt wurde. Es hinterblieb eine terpentinarartige, amorphe Masse, welche, nachdem sie in dünner Schicht bei gewöhnlicher Temperatur fast eingetrocknet war, sich in kaltem absolutem Alkohol leicht und völlig auflöste. Die alkoholische Lösung gab beim Eindunsten einen spröden, leichtzerreiblichen, theils weissen porzellanartigen, theils durchsichtigen, glasartigen Rückstand, der zerrieben ein weisses Pulver gab, welches in wässriger Lösung nur sehr schwach saure Reaktion zeigte¹⁾.

β-Jodpropionsäure.

Um zu entscheiden, ob sich trockenes β-jodpropionsaures Silber beim Erhitzen, analog dem Silbersalz der Chloressigsäure, nach Gleichung:



in Jodsilber und einen dem Lactid isomeren anhydridartigen Körper oder vielleicht in Jodsilber und Akrylsäure, gemäss der Gleichung:



zerlege, versuchten wir die Darstellung des in Rede stehenden Salzes,

¹⁾ Das Salz wurde bislang nicht analysirt; sollte es das Bariumsalz der Brompropionsäure sein, so werden wir sein Verhalten bei trockner Destillation untersuchen, um zu entscheiden, ob dabei Lactid sich bildet.

aber leider ohne Erfolg. Wird die Lösung der β -Jodpropionsäure, die wir nach dem von Beilstein angegebenen Verfahren¹⁾ darstellten, mit Silbernitratlösung versetzt, so fällt sofort ein reichliche Menge von Jodsilber enthaltender Niederschlag nieder und ebenso schied sich auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässrigen mit Ammoniak oder Natriumcarbonat genau neutralisirten Lösung der Säure oder beim Eintragen von Silbercarbonat in die wässrige Lösung der freien Säure sogleich Jodsilber neben dem Silbersalze der Jodpropionsäure ab. Da hiernach das Halogen derselben noch leichter sich abspaltet, als das Brom der α -Brompropionsäure, so musste auf den beabsichtigten Versuch verzichtet werden.

Um nun zu entscheiden, wie sich das Silbersalz beim Erhitzen in Wasser verhält, versetzten wir eine wässrige Lösung von 40 g β -Jodpropionsäure (2 Mol.) mit 28 g (1 Mol.) Silbercarbonat und erwärmten gelinde. Nach kurzer Zeit bestand der Niederschlag in der Flüssigkeit nur noch aus Jodsilber. Nachdem dieses abfiltrirt war, wurde die saure Lösung verdunstet; sie hinterliess einen syrupartigen aus Hydrakrylsäure bestehenden Rückstand. Das aus dieser Säure dargestellte, in Wasser sehr leicht lösliche Calciumsalz bildete, übereinstimmend mit dem Calciumsalze der Hydrakrylsäure, rhombische Prismen, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthielten, die bei 100° austraten. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. Krystallisation.

0.471 g lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0.068 g H₂O = 14.3 pCt. H₂O.

0.397 g wasserfreien Salzes geben 0.254 g CaSO₄ = 18.2 pCt. Ca.

2. Krystallisation.

0.283 g lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0.041 g H₂O = 14.4 pCt. H₂O und gaben 0.145 g CaSO₄ = 15.1 pCt. Ca.

Die Formel (CH₂OH---CH₂---COO)₂Ca verlangt 18.3-pCt. Ca; die Formel (CH₂OH---CH₂---COO)₂Ca, 2H₂O 14.5 pCt. H₂O und 15.7 pCt. Ca.

Das in Wasser ebenfalls leicht lösliche und sehr unbeständige Silbersalz derselben Säure war wasserfrei und bestand aus kleinen, weissen Warzen.

0.737 g des lufttrockenen Salzes geben 0.3985 g Ag = 54.1 pCt. Ag.

Die Formel CH₂OH---CH₂---COOAg verlangt 54.8 pCt. Ag.

Bei einem zweiten mit derselben Menge β -Jodpropionsäure und Silbercarbonat angestellten Versuche wurde die Flüssigkeit bei ge-

¹⁾ Ueber die Einwirkung von Jodphosphor auf Glycerinsäure. Ann. Chem. Pharm. CXX, 226.

wöhnlicher Temperatur so lange unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, bis in der über dem Jodsilber stehenden Lösung kein Silber mehr nachgewiesen werden konnte, was nach ungefähr 1—2 Stunden der Fall war. Auch unter diesen Umständen hatte sich das β -jodpropionsaure Silber gemäss der Gleichung:

$$\text{CH}_2\text{Jd} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOAg} + \text{H}_2\text{O} = \text{AgJ} + \text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH}$$

in Jodsilber und Hydrakrylsäure zersetzt.

0.248 g des aus der so resultirenden Hydrakrylsäure dargestellten lufttrocknen Calciumsalzes gaben 0.098 g $\text{CaSO}_4 = 15.8$ pCt. Ca.

Die Formel $(\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COO})_2\text{Ca}$, $2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 15.7 pCt. Ca.

β -Chlorpropionsäure.

Die zu den Versuchen erforderliche Säure wurde einmal nach der von v. Richter angegebenen Vorschrift¹⁾, durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von β -Jodpropionsäure erhalten, dann aber auch weit leichter und sofort im Zustande fast völliger Reinheit, nach Analogie der für die Ueberführung der Glycerinsäure in Dichlorpropionsäure von Werigo und Melikoff gefundenen Reaktion²⁾, durch mehrstündiges Erhitzen von Hydrakrylsäure mit rauchender wässriger Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 120° dargestellt:

$$\text{CH}_2\text{OH} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH} + \text{HCl} = \text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH} + \text{H}_2\text{O}.$$

Der erkaltete Röhreninhalt bildete eine dichte weisse Krystallmasse; er wurde auf eine Filter gegeben, abgepresst und aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Säure stellte weisse, fettglänzende Blättchen dar, die in Wasser und auch in Alkohol ungemein leicht löslich waren und bei 41.5° schmolzen. v. Richter (a. a. O.) giebt den Schmelzpunkt zu 58° , Krestownikow³⁾ zu 35.5 — 41° an.

0.235 g unserer Säure geben 0.2826 g CO_2 und 0.1405 g $\text{H}_2\text{O} = 32.8$ pCt. C und 4.9 pCt. H. Die Formel $\text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH}$ verlangt 32.2 pCt. C und 4.6 pCt. H.

Das Silbersalz dieser Säure war eben so wenig frei von Chlorsilber darstellbar, wie die Silbersalze der oben erwähnten Monohalogen-substitute der Propionsäure und ebenso zersetzten sich das Kalium- und Natriumsalz der β -Chlorpropionsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Chlormetall.

¹⁾ Ueber die Constitution der Isojodpropionsäure; Zeitschr. f. Chem. 1868, 451.

²⁾ Ueber Monochlormilchsäure und Bichlorpropionsäure aus Glycerinsäure; diese Berichte XII, 178.

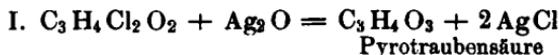
³⁾ Die Säure wurde durch Oxydation von salzsaurem Akrolein mit Salpetersäure erhalten. Journ. d. russ. chem. Ges. XI, 248.

β -Brompropionsäure.

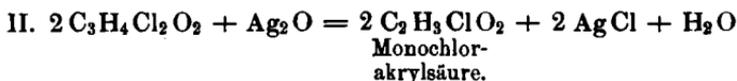
Die Säure lässt sich leicht nach Analogie der β -Chlorpropionsäure durch Erhitzen von Hydrakrylsäure mit wässriger Bromwasserstoffsäure (p. s. 1.49) im geschlossenen Rohre darstellen. Sie bildete in Wasser leicht lösliche kleine, glänzende Blättchen, die bei 61—62° schmolzen. Weder das Silbersalz, noch das Kalium- und Natriumsalz der Säure konnten frei vom Bromid erhalten werden.

 α -Dichlorpropionsäure.

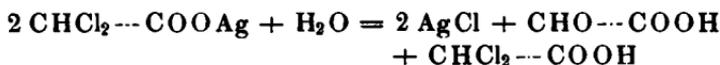
Wir haben früher behauptet¹⁾, dass sich die dem flüssigen, bei 103—107° siedenden Dichlorpropionitril entsprechende α -Dichlorpropionsäure: $\text{CH}_3\text{---CCl}_2\text{---COOH}$ durch Einwirkung von Silberoxyd oder Silbercarbonat je nach den Versuchsbedingungen in Pyrotraubensäure oder eine Säure von der Zusammensetzung einer Monochlorakrylsäure überführen liess:



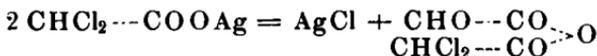
und



Die Annahme der Bildung von Monochlorakrylsäure durch Zersetzung des dichlorpropionsauren Silbers bei Gegenwart von Wasser nach Gleichung II, musste nun durch den von uns, wie wir glauben, einwurffrei gelieferten Nachweis einigermaassen erschüttert werden, dass sich das Silbersalz der Dichloressigsäure beim Erhitzen in Wasser im Wesentlichen gemäss der Gleichung:



unter Abspaltung von Chlorsilber in gleiche Moleküle Glyoxylsäure und Dichloressigsäure, bei Ausschluss von Wasser aber nach Gleichung:



in Chlorsilber und Glyoxylsäuredichloressigsäureanhydrid zerlegt²⁾.

Das hieraus sich ergebende völlig abweichende und deshalb räthselhafte Verhalten der Silbersalze der beiden in Rede stehenden Säuren unter gleichen Bedingungen, dann aber auch schwer wiegende Bedenken anderer Art, daraus hervorgehend, dass, die Richtigkeit der von uns behaupteten Entstehung einer Monochlorakrylsäure aus der α -Dichlorpropionsäure, sowie die Richtigkeit unserer Angaben in

1) Diese Berichte IX, 1876; X. 264 und 1948.

2) Diese Berichte XIV, 576.

Betreff der Eigenschaften dieser Chlorakrylsäure vorausgesetzt, im Widerspruche mit den geltenden theoretischen Anschauungen drei verschiedene Monochlorakrylsäuren existiren würden¹⁾ — alles dieses liess es angezeigt erscheinen, das Verhalten des Silbersalzes der α -Dichlorpropionsäure unter jenen Bedingungen noch einmal genau zu studiren.

Verhalten des Silberdichlorpropionates beim Erhitzen in Wasser.

Wiederholt wurden je 30 g mit dem mehrfachen Volumen Wasser vermischter α -Dichlorpropionsäure (1 Mol.) mit 29 g Silbercarbonat ($\frac{1}{2}$ Mol.) neutralisirt; nachdem etwa 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt war, konnte in der stark sauren wässerigen Lösung kein Silber mehr nachgewiesen werden, hatte sich alles Silber als Chlorsilber abgeschieden. Das wasserhelle Filtrat von diesem hinterliess beim Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure eine dickliche, schwach gelbliche, stark saure Flüssigkeit, die weder beim Abkühlen noch beim längeren Verweilen über wasserentziehenden Substanzen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Obgleich nun der Chlorgehalt dieses Produktes annähernd dem einer Monochlorakrylsäure gleich war (siehe unten), so sprachen doch gegen seine einheitliche Natur gewichtige Thatsachen. Es war nämlich nicht möglich, aus dem Produkte, welches etwa zwischen 160 und 190° übergang, durch fraktionirte Destillation einen Körper von constantem Siedepunkte abzuscheiden, wie auch die einzelnen Fraktionen, namentlich hinsichtlich ihres Chlorgehaltes, Abweichungen von einander zeigten, die viel zu bedeutende waren, um auf eine durch die Destillation eingetretene Zersetzung zurückgeführt werden zu können²⁾.

Endlich und hauptsächlich besaßen die aus der nicht destillirten Säure dargestellten Salze in ihren einzelnen Fraktionen ein so verschiedenes Aeussere und differirten namentlich auch in ihrer Zusammensetzung derartig von einander, dass nur die Annahme übrig blieb, dass ein Gemisch zweier verschiedener Säuren, einer chlorhaltigen und einer chlorfreien, vorlag. Während nämlich die ersten Krystallisationen einen weit höheren Chlorgehalt zeigten, als die entsprechenden Salze der Chlorakrylsäure, die mittleren mehrfach den

¹⁾ Vergl. unsere folgende Abhandlung: Zur Kenntniss der Monohalogen-substitute der Akrylsäure, in diesen Berichten.

²⁾ Es enthielt z. B. die bei einmaliger Destillation des Produktes erhaltene Fraktion 160—175° 19.7 pCt. Cl, die Fraktion 175—181° 28.99 pCt. Cl, die Fraktion 181—188° 43.7 pCt. Die bei einem anderen Versuche resultirende Fraktion 162—176° wies 26.6 pCt., die Fraktion 176—189° dagegen 35.7 pCt. Chlor auf.

Chlorgehalt von chlorakrylsauren Salzen aufwiesen, waren die späteren Fraktionen ärmer an Chlor, die letzten nicht selten fast chlorfrei. Es lag nahe, im Hinblick darauf, dass sich bei der Zersetzung des dichloressigsäuren Silbers ein Gemisch von Dichloressigsäure und Glyoxylsäure bildet, anzunehmen, dass das aus dem α -dichlorpropionsäuren Silber erhaltene Produkt ein Gemisch von Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure repräsentirte und waren wir demnach vor die Aufgabe der Isolirung der Componenten gestellt. Nachdem wir zunächst vergeblich die α -Dichlorpropionsäure durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure aus dem Gemische abzuschneiden versucht hatten¹⁾, haben wir endlich nach vielen anderen missglückten Versuchen, von deren Aufzählung wir Abstand nehmen können, in der verschiedenen Löslichkeit der Zinksalze ein einfaches und sicheres Mittel zur Trennung der beiden Säuren und zum Nachweis derselben gefunden.

Sättigt man nämlich die beim Erhitzen des α -dichlorpropionsäuren Silbers in Wasser sich ergebende saure, eventuell angemessen verdünnte Flüssigkeit, nach Entfernung des Chlorsilbers, mit Zinkcarbonat in der Kälte, filtrirt schnell etwa ungelöstes Carbonat ab, so scheidet sich schon nach Verlauf weniger Minuten ein weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver ab, dessen Menge sich rasch vermehrt. Aus der Mutterlauge von diesem Salze — pyrotraubensaurem Zink — wurde beim Eindunsten bei gewöhnlicher Temperatur (event. nach Beseitigung von dabei ausfallenden Resten des pyrotraubensauren Salzes) ein in platten Nadeln krystallisirendes, in Wasser ungemein leicht lösliches Salz erhalten, welches in seiner Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften dem Zinksalze der α -Dichlorpropionsäure völlig glich. Verdunstet man das Filtrat vom pyrotraubensauren Zink in der Wärme, so zersetzt sich das dichlorpropionsäure Salz in Chlorzink und nicht näher untersuchte syropöse Produkte.

Pyrotraubensaures Zink.

Weisses, glanzloses, krystallinisches in Wasser schwer lösliches Pulver. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:



¹⁾ Es ist wohl interessant genug, um Erwähnung zu verdienen, dass α -Dichlorpropionsäure, welche aus wässriger Lösung durch Schwefelsäure völlig abgeschieden wird, sich bei Gegenwart von Pyrotraubensäure dadurch nicht abscheiden lässt. Als Unterschied zwischen α -Dichlorpropionsäure und unserer vermeintlichen Chlorakrylsäure haben wir die Nichtabscheidbarkeit dieser mittelst Schwefelsäure angegeben (diese Berichte X, 1948). Diese Angabe würde, da jene Chlorakrylsäure ein Gemisch von Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure gewesen ist, wie bewiesen werden wird, räthselhaft erscheinen, wenn nicht die erwähnten Thatsachen die Angabe rechtfertigen.

0.3255 g lufttrockenen Salzes gaben bei 120° 0.059 g = 18.4 pCt. H₂O und 0.090 g = 27.6 pCt. ZnO.

Die Formel (C₃H₃O₃)₂Zn, 3 H₂O verlangt 18.4 pCt. H₂O und 27.6 pCt. ZnO.

Das aus unzweifelhafter Pyrotraubensäure, welche nach Erlenmeyer's Vorschrift (diese Berichte XIV, 320) durch Destillation aus Weinsäure unter Zusatz von saurem Kaliumsulfat mit bestem Erfolge gewonnen werden konnte, dargestellte Zinksalz glich durchaus dem aus Dichlorpropionsäure erhaltenen Salze; es lieferte in lufttrockenem Zustande 27.5 pCt. ZnO statt 27.6 pCt., welche die Formel (C₃H₃O₃)Zn, 3 H₂O verlangt.

Aus dem pyrotraubensauren Zink — aus α-Dichlorpropionsäure — wurde durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Wasser die Säure abgeschieden und aus der wässrigen Lösung derselben nach Entfernung des Schwefelzinks ein Silbersalz mit allen Eigenschaften des pyrotraubensauren Silbers erhalten. Dasselbe enthielt 55.3 pCt. Ag. Die Formel C₃H₃AgO₃ verlangt 55.4 pCt. Ag.

α-Dichlorpropionsaures Zink.

Durchscheinende, dem Zinkvitriol ähnliche Nadeln, deren Zusammensetzung der Formel (C₃H₃Cl₂O₂)₂Zn, H₂O entsprach. Bei 60—80° schon verloren sie ihr Krystallwasser unter Zersetzung, wie bereits früher beobachtet wurde.¹⁾

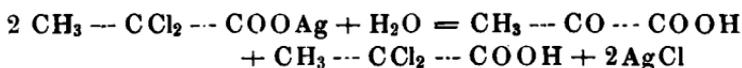
0.184 g lufttrockenen Salzes gaben 0.043 g ZnO = 18.6 pCt. Zn.

0.242 g desselben Salzes gaben 0.3775 g AgCl = 38.6 pCt. Cl.

Die Formel (C₃H₃Cl₂O₂)₂Zn, H₂O verlangt 17.8 pCt. Zn und 38.6 pCt. Cl.

Aus diesem Salze wurden des Vergleichs halber einige bekannte Derivate der α-Dichlorpropionsäure dargestellt. So z. B. der bei 160° siedende α-Dichlorpropionsäureäthyläther und hieraus das bei 117° schmelzende Amid der Säure.

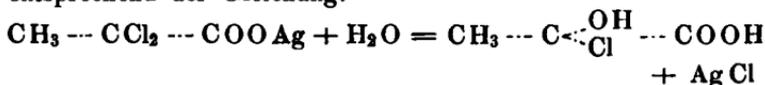
Hiernach kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das α-dichlorpropionsaure Silber sich beim Erwärmen in Wasser analog dem Silbersalze der Dichloressigsäure verhält, d. h. gemäss der Gleichung:



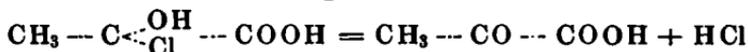
in Pyrotraubensäure, Dichlorpropionsäure und Chlorsilber, verwandelt wird. Was nun den Verlauf der Reaktion anbelangt, so darf man annehmen, dass, indem zunächst ein Molekül

¹⁾ Diese Berichte IX, 1876.

des Silbersalzes mit einem Molekül Wasser in Wechselwirkung tritt, sich entsprechend der Gleichung:



Chlorsilber und eine Monochloräthylidenmilchsäure bilden, dass letztere aber sich sofort nach Gleichung:



in Pyrotraubensäure und Salzsäure spalte, wovon dann die Salzsäure ein neues Molekül dichlorpropionsauren Silbers in Chlorsilber und freie Dichlorpropionsäure überführt. So begreift es sich, dass bei der in Rede stehenden Zersetzung gleiche Moleküle Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure sich bilden müssen. Dieses wird nun dadurch bewiesen, dass der Chlorgehalt des wasserfreien Produktes der Einwirkung von Silberoxyd und Dichlorpropionsäure, von dem oben die Rede war, 30.6 pCt. betrug, gegenüber 30.7 pCt., welche ein Gemisch gleicher Moleküle jener beiden Säuren fordert.

Dass wir nun (a. a. O.) das Gemisch von Pyrotraubensäure und α -Dichlorpropionsäure, welches sich bei Wechselwirkung von 2 Molekülen α -Dichlorpropionsäure und 1 Molekül Silberoxyd in Wasser bildet, für Chlorakrylsäure halten und dafür sogar analytische Belege beibringen konnten, dürfte ganz ungezwungen aus folgenden Thatsachen und Erwägungen seine Erklärung finden.

Pyrotraubensäure siedet bei 165°, α -Dichlorpropionsäure bei 185° — beide Verbindungen erleiden bei der Destillation geringe Zersetzung. Ein Gemisch der Säuren wird sich begreiflich nur dann durch fractionirte Destillation in seine Componenten zerlegen lassen, wenn eine hinreichende Menge desselben zur Verfügung steht. Wir haben den aus einem solchen Gemische erhaltenen zwischen 176 und 181° siedenden Antheil u. A. auf Grund seines Chlorgehaltes, der zu 33.4 pCt., bei einem anderen Versuche zu 33.2 pCt. gefunden wurde, als Chlorakrylsäure, welche 33.3 pCt. Chlor fordert, angesprochen.¹⁾ Da nun ein Gemisch gleicher Moleküle α -Dichlorpropionsäure und Pyrotrauben-

¹⁾ Wir entnehmen aus unseren Tagebüchern, dass wir mehrfach bei unseren damaligen Versuchen sogar Produkte erhalten haben, deren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt zu der Annahme völlig resp. sehr annähernd stimmte. So gaben z. B. 0.249 g eines zwischen 176—181° siedenden Produktes 0.3091 g CO₂ und 0.0653 g H₂O = 33.9 pCt. C und 2.9 pCt. H und 0.3409 g eines bei einem anderen Versuche erhaltenen zwischen denselben Intervallen übergegangenen Produktes lieferten 0.436 g CO₂ und 0.092 g H₂O = 34.9 pCt. C und 3.0 pCt. H. Monochlorakrylsäure enthält 33.8 pCt. C und 2.9 pCt. H.

säure 30.7 pCt. Chlor enthält, so begreift sich, dass das Verhältniss zwischen beiden Säuren nur etwas zu Gunsten der ersteren verändert zu werden braucht, und dieses ist auf dem Wege der Destillation wohl denkbar, damit ein Produkt von dem Chlorgehalte der Chlorakrylsäure entstehe. Ebenso enthalten die Salze der Chlorakrylsäure, begreiflich namentlich die mit Metallen niedriger Atomgewichte, nahezu so viel Metall, als ein Gemisch äquivalenter Mengen der entsprechenden Salze der Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure. Es enthält z. B.:

akrylsaures Kalium 26.9 pCt. Ka, das Gemisch der Kaliumsalze jener Säuren 25.4 pCt. Kalium,
 akrylsaures Natrium 17.9 pCt. Na, das Gemisch der Natriumsalze jener Säuren 16.7 pCt. Natrium,
 akrylsaures Calcium 15.8 pCt. Ca., das Gemisch der Calciumsalze jener Säuren 14.8 pCt. Calcium,
 akrylsaures Baryum 39.3 pCt. Ba., das Gemisch der Baryumsalze jener Säuren 37.4 pCt. Baryum,

so dass bei geeigneter Veränderung des Mischungsverhältnisses Salze resultiren konnten, deren Metallgehalt zu dem chlorakrylsaurer Salze stimmte.

Dass sich bei Einwirkung gleicher Moleküle α -Dichlorpropionsäure und Silberoxyd aufeinander, entsprechend unserer früheren Behauptung, glatt Pyrotraubensäure bildet (siehe oben Gleichung I), haben wir zum Ueberfluss durch neue Versuche constatirt. Wenn hiernach eine Abweichung im Verhalten der α -Dichlorpropionsäure von dem der Dichloressigsäure, welche unter gleichen Versuchsbedingungen Glyoxylsäure und Kohlensäure liefert, stattfindet, indem ein Theil der Dichloressigsäure intakt bleibt, so erklärt sich diese wohl ganz ungezwungen durch die weit grössere Stabilität der Pyrotraubensäure gegenüber der unter der Einwirkung des Silberoxyds weiter, unter Bildung von Kohlensäure, zersetzt werdenden Glyoxylsäure. Mit dieser Annahme steht durchaus im Einklange, dass bei der in Rede stehenden Reaktion grosse Mengen von metallischem Silber sich bilden.

Verhalten des α -dichlorpropionsauren Silbers beim Erhitzen für sich.

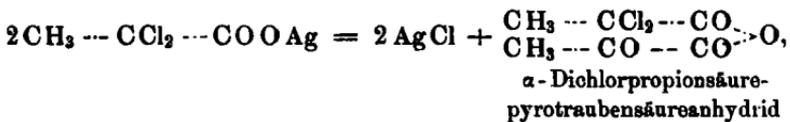
Bei den Versuchen, das Verhalten des trockenen Silbersalzes der α -Dichlorpropionsäure beim Erhitzen für sich kennen zu lernen, stiessen wir auf eine eigenthümliche Schwierigkeit, welche darin liegt, dass das Salz, welches sich leicht durch Zusammenbringen einer wässrigen Lösung von Dichlorpropionsäure mit der äquivalenten Menge Silbercarbonat darstellen und in einem Filter mittelst einer Wasserpumpe

ebenso leicht und sicher von der grössten Menge Wasser befreien lässt, wenn man es, um es vollständig zu trocknen, auf Papier oder poröses Porzellan und dann über Schwefelsäure in den Exsikkator legt, nicht selten und unter Umständen, die wir nicht näher angeben können, kurz bevor es völlig trocken ist, sich spontan zersetzt, dabei sein Volumen bedeutend verringert und in ein Gemisch gleicher Moleküle Chlorsilber, Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure übergeht.¹⁾

Eine ähnliche Zersetzung erfährt das trockene Salz regelmässig beim Aufbewahren, nur dass dann, wie aus späteren Angaben sich ergeben wird, ein gemischtes Säureanhydrid entsteht; das Salz erscheint dann feucht, zu einer stechend riechenden Masse zusammengeschrumpft. Laugt man diese mit Wasser aus, so resultirt, indem Chlorsilber zurückbleibt, eine Lösung von α -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure, die sich leicht auf dem angegebenen Wege, mittelst ihrer Zinksalze, von einander trennen und nachweisen lassen.

Bei dieser ausgeprägten Neigung des dichlorpropionsauren Silbers sich von selbst zu zersetzen, hatte es begreiflich seine Schwierigkeiten, eine hinreichende Menge der trockenen Verbindung für den beabsichtigten Versuch zu erhalten.

Bei etwa 60° zerlegt sich nun das sorgfältig getrocknete Dichlorpropionat mit explosionsartiger Heftigkeit unter Bildung geringer Mengen von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, (letzteres durch Palladiumchlorür nachgewiesen) im Wesentlichen in Chlorsilber und das gemischte Anhydrid der α -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure nach Gleichung:



verhält sich also analog dem Silbersalz der Dichloressigsäure, welches unter gleichen Bedingungen in Chlorsilber und Dichloressigsäureglyoxylsäureanhydrid gespalten wird.

Trägt man eine kleine Menge des dichlorpropionsauren Silbers in eine relativ grosse Retorte mit angefügter Vorlage ein, erwärmt bis zur Zersetzung, die bei ungefähr 60° eintritt, lässt dann unter die Zersetzungstemperatur erkalten, bringt hierauf eine neue Menge des Salzes in die Retorte u. s. w., so gelingt es leicht, eine grössere Menge des Anhydrides zu gewinnen. Die nicht von selbst bei der Reaktion übergegangenem Antheile des Anhydrids trennt man dann von dem Chlorsilber auf dem Wege der Destillation.

¹⁾ Wiederholt beobachteten wir, dass die Zersetzung plötzlich, ähnlich einer Explosion vor sich ging.

Das α -Dichlorpropionsäure-Pyrotraubensäureanhydrid bildet eine dickliche gelbliche, ungemein stechend, an Phosphorchlorid erinnernd riechende Flüssigkeit, die unzersetzt zwischen 160 und 170° siedet.

0.219 g des Anhydrids gaben 0.300 g $\text{AgCl} = 33.9$ pCt. Cl.

0.2455 g des Anhydrids von einem [anderen Versuche gaben 0.3435 g $\text{AgCl} = 34.2$ pCt. Cl.

Die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{C Cl}_2 \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}_3 \text{---} \text{CO} \text{---} \text{CO} \end{array} \text{---} \text{O}$ verlangt 33.3 pCt. Chlor.

Die Verbindung ist ausserordentlich geneigt unter Aufnahme von Wasser in ein Gemisch gleicher Moleküle α -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure überzugehen.

0.306 g eines Präparates, welches nur eine Stunde an der Luft gestanden hatte, gaben 0.385 g AgCl , entsprechend 31.1 pCt. Cl. Ein Gemisch gleicher Moleküle jener Säuren verlangt 30.7 pCt. Chlor.

Tröpfelt man das Anhydrid in Wasser, so erscheint es Anfangs ölig auf der Oberfläche desselben, löst sich aber bald auf, indem Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure entstehen. Diese Säuren wurden auf oben angegebene Weise mittelst ihrer Zinksalze getrennt.

0.3382 g des so erhaltenen, schwerlöslichen, lufttrockenen pyrotraubensauren Zinks gaben 0.0917 g = 27.2 pCt. ZnO .

Die Formel $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2 \text{Zn}_3\text{H}_2\text{O}$ verlangt 27.6 pCt. ZnO .

0.231 g des aus der Mutterlange vom pyrotraubensauren Zink dargestellten, leicht löslichen Zinksalzes der α -Dichlorpropionsäure gaben im lufttrockenen Zustande 0.0525 g $\text{ZnO} = 18.2$ pCt. Zn.

Die Formel $(\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COO})_2 \text{Zn}, \text{H}_2\text{O}$ verlangt 17.8 pCt. Zn.

Auch beim Zusammentreffen mit Alkohol verhält sich das Produkt der Zersetzung des trockenen dichlorpropionsauren Silbers wie das gemischte Anhydrid der α -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure.

Vermischt man dasselbe mit Alkohol und lässt nur kurze Zeit stehen, so scheidet Wasser aus der alkoholischen Lösung bei 160° siedenden α -Dichlorpropionsäureäthyläther ab, welcher beim Schütteln mit Ammoniak in bei 117° schmelzendes α -Dichlorpropionsäureamid übergeführt wurde und entsprechend der Formel: $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2\text{ONH}_2$ 50 pCt. Chlor enthielt.

Die vom Dichlorpropionsäureäthyläther getrennte Flüssigkeit enthielt Pyrotraubensäure; aus ihr wurden durch Neutralisation mit Zink- resp. Silbercarbonat das Zink- resp. Silbersalz der Säure mit allen charakteristischen Eigenschaften dargestellt.

0.38 g des so erhaltenen lufttrockenen Zinksalzes gaben 0.1056 g = 27.8 pCt. ZnO . Die Formel $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2 \text{Zn}, 3\text{H}_2\text{O}$ verlangt 27.6 pCt. ZnO .

0.3353 g des Silbersalzes lieferten 0.1856 g $\text{Ag} = 55.3$ pCt. Ag.

Die Formel $\text{C}_3\text{H}_3\text{AgO}_3$ verlangt 55.5 pCt. Ag.

Die Synthese des gemischten Anhydrids der α -Dichlorpropionsäure und Pyrotraubensäure aus dem Chlorid der Dichlorpropionsäure und pyrotraubensaurem Silber ist uns nicht gelungen; wir vermuthen, weil das Silber des letzteren Salzes auch mit dem direkt am Kohlenstoff lagernden Chlor der anderen Verbindung in Wechselwirkung tritt.

α -Dibrompropionsäure.

Die Säure wurde nach der von Friedel und Machuca¹⁾ gegebenen Vorschrift dargestellt. Gleiche Moleküle Propionsäure und Brom wurden 24 Stunden in geschlossenen Röhren auf etwa 200° erhitzt, dann wurde vorsichtig geöffnet, die Bromwasserstoffsäure entweichen gelassen, nochmals 1 Molekül Brom zugefügt und abermals 24 Stunden im geschlossenen Rohre auf 200° erhitzt. Nach dem Abblasen des Bromwasserstoffs erstarrte der Rohrinhalt meistens krystallinisch. Beim Verweilen der auf einem Trichter gesammelten Krystalle neben einer Schale mit Wasser unter einer Glasglocke zerflossen die der Säure beigemengten Verunreinigungen und tropften ab; reine oder nahezu reine α -Dibrompropionsäure blieb auf dem Trichter zurück. Der Schmelzpunkt derselben lag übereinstimmend mit früheren Angaben bei 61° C.

Das Verhalten des Silbersalzes dieser Säure ist dem des gleichen Salzes der α -Dichlorpropionsäure analog, jedoch konnte, bei noch grösserer Unbeständigkeit, das Salz lufttrocken nicht unzersetzt erhalten werden, weshalb wir uns damit begnügen mussten, sein Verhalten, beim Erhitzen in wässriger Lösung zu studiren.

Bei einem Versuche wurden 23.2 g α -Dibrompropionsäure (1 Mol.) mit 13.8 g Silbercarbonat ($\frac{1}{2}$ Mol.) in Wasser neutralisirt und 20 bis 30 Minuten im Wasserbade erwärmt, worauf alles Silber als Bromid abgeschieden war. Das Filtrat hinterliess beim Eindampfen eine stark saure syrupöse Flüssigkeit, ein Gemenge von α -Dibrompropionsäure und Pyrotraubensäure, welche wiederum mittelst der Zinksalze leicht getrennt werden konnten.

Das zunächst sich ausscheidende pyrotraubensaure Salz war weiss pulverig, klein krystallinisch.

0.427 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.1160 g = 27.2 pCt. ZnO.

Berechnet für $(C_3H_3O_3)_2Zn, 3H_2O$: 27.9 pCt. ZnO.

¹⁾ Ueber Dibrombutterssäure, Dibrompropionsäure und einen neuen, dem Glykocoll homologen Körper. Ann. Chem. Pharm. Suppl. II, 70. Vergl. auch Tollens und Philippi: Ueber die α -Dibrompropionsäure ebend. CLXXI, 313.

Das aus der Mutterlauge in zarten, fettglänzenden Blättchen anschliessende, sehr leicht lösliche Zinksalz besass die der Formel $2[(C_3H_3Br_2O_2)_2Zn]$, $3H_2O$ entsprechende Zusammensetzung.

0.5 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.023 g = 4.6 pCt. H_2O .

$((C_3H_3Br_2O_2)_2Zn)$, $3H_2O$ verlangt 4.8 pCt. H_2O .

0.477 g des bei 65° getrockneten Salzes gaben 0.0715 g = 14.99 pCt. ZnO . Berechnet für $(C_3H_3Br_2O_2)_2Zn$: 14.6 pCt. ZnO .

Bei Einwirkung von gleichen Molekülen α -Dibrompropionsäure und Silbercarbonat in Wasser unter gelindem Erwärmen resultirte bald eine Lösung von Pyrotraubensäure unter Abscheidung des Silbers als Chlorsilber, wiederum ganz analog dem Verhalten der α -Dichlorpropionsäure unter denselben Bedingungen.

Die so erhaltene Lösung von Pyrotraubensäure wurde mit Silbercarbonat neutralisirt und das dabei sich abscheidende Silbersalz durch Umkrystallisiren aus der eben hinreichenden Menge siedenden Wassers gereinigt. Es besass die Eigenschaften und die Zusammensetzung des pyrotraubensauren Silbers.

0.679 g gaben beim Glühen 0.3755 g Ag = 55.3 pCt.

Berechnet für $C_3H_3O_3Ag$ = 55.3 pCt. Ag .

α - β -Dibrompropionsäure.

Diese Säure wurde nach der von Tollens und Münder genau beschriebenen Methode dargestellt ¹⁾. Die Säure ist von ihnen als β -Dibrompropionsäure beschrieben worden; doch wird sie wohl richtiger als α - β -Dibrompropionsäure bezeichnet, zum Unterschiede von der allerdings noch nicht bekannten, wirklichen β -Dibrompropionsäure, deren Constitution in der Formel



ihren Ausdruck findet.

Das Silbersalz der α - β -Dibrompropionsäure ist in lufttrockenem Zustande nicht existenzfähig, weshalb sich leider unsere Versuche auf das Verhalten desselben in wässriger Lösung beschränken mussten.

8.8 g α - β -Dibrompropionsäure (1 Mol.) wurden in wässriger Lösung mit 5.2 g Silbercarbonat ($\frac{1}{2}$ Mol.) neutralisirt, $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und dann filtrirt. Das Filtrat, in dem sich kein Silber befand, wurde im Wasserbade eingeengt, dann im Exsikkator über Schwefelsäure stehen gelassen. Es blieb ein gelblich gefärbter, nicht krystallisirender saurer Syrup, leicht löslich in Wasser und auch in Alkohol, der aus Brommilchsäure bestand.

Die Salze dieser Säure sind ebenso schwer wie die Salze der von Melikoff dargestellten Monochlormilchsäure (s. u.) rein d. h. frei

¹⁾ Ueber die β -Bibrompropionsäure: Ann. Chem. Pharm. CLXVII, 222.

von Chlormetall zu erhalten. Das Zinksalz wurde durch Neutralisation der wässerigen Lösung der Säure mit Zinkcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur und Fällung des Filtrates vom überschüssigen Carbonat mit Alkohol als eine gallertartige nach dem Trocknen zu einem weissen Pulver zerreibliche Masse erhalten. Das Salz war frei von Krystallwasser und entsprach der Formel: $(C_3H_3ClO_3)_2Zn$.

0.222 g lufttrocknen Salzes gaben 0.451 g $ZnO = 16.1$ pCt. Zn (Theorie 16.2 pCt. Zn).

Die Constitution dieser Monobrommilchsäure dürfte zweifelsohne der Formel



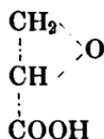
entsprechen, wonach die Säure als α -Bromäthylenmilchsäure zu bezeichnen wäre. Für diese Annahme lassen sich die folgenden Argumente beibringen. Wird in der α - β -Dibrompropionsäure



das eine ihrer Bromatome durch Hydroxyl ersetzt, so sind nur 2 Fälle möglich, es kann entweder eine Säure von der Formel $CH_2OH---CHBr---COOH$, das α -Bromsubstitut der Aethylenmilchsäure, oder eine Säure von der Formel $CH_2Br---CHOH---COOH$, das β -Bromsubstitut der Aethylidenmilchsäure entstehen, die beiden auch aus anderem Grunde nicht existenzfähigen Verbindungen, welche Br und OH an ein Kohlenstoffatom gebunden enthielten:



β -Bromäthylenmilchsäure und $CH_3---CBrOH---COOH$, α -Bromäthylidenmilchsäure sind ausgeschlossen. Nun hat die bereits bekannte von der unsrigen, aus α - β -Dibrompropionsäure entstehenden, differente Brommilchsäure, welche von Melikoff¹⁾ durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Oxyakrylsäure



erhalten wurde und bei 89—90° schmelzende Krystalle darstellt, unzweifelhaft die der Formel



entsprechende Constitution, ist also β -Bromäthylidenmilchsäure.

Letzteres ergibt sich daraus, dass aus Chlorwasserstoff und Oxyakrylsäure β -Chloräthylidenmilchsäure entsteht, die schon durch ihre äusseren Eigenschaften — sie stellt »unregelmässige Blättchen« dar — sich ganz wesentlich von der flüssigen Säure gleicher Zusammen-

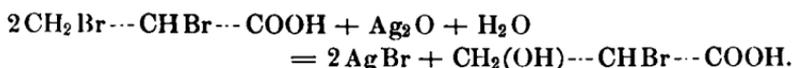
¹⁾ Diese Berichte XIII, 958.

setzung unterscheidet, welche aus Glycerinsäure und Salzsäure von Melikoff erhalten¹⁾, ohne Zweifel die durch die Formel

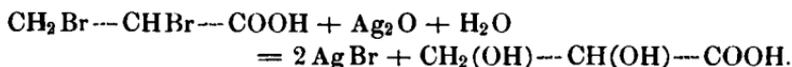


ausgedrückte Constitution deshalb haben muss, weil aus ihr bei Behandlung mit Wasserstoff in conditione nascendi Hydrakrylsäure, d. i. Aethylenmilchsäure entsteht, was nur dann möglich erscheint, wenn die Säure α -Chloräthylenmilchsäure ist.

Hiernach findet die in Rede stehende Wechselwirkung von α - β -Dibrompropionsäure und Silberoxyd ihren Ausdruck in der Gleichung:



Lässt man in Wasser gleiche Moleküle α - β -Dibrompropionsäure und Silberoxyd bei Wasserbadwärme auf einander reagieren, so entsteht bald unter völliger Abspaltung des Broms als Bromsilber eine Lösung von Glycerinsäure, gemäss der Gleichung:



Aus der wässrigen Lösung resultirte beim Stehen über Schwefelsäure ein stark sauer reagirender Syrup, aus welchem durch Neutralisation mit Bleicarbonat ein Salz dargestellt wurde, welches die Eigenschaften und die Zusammensetzung des glycerinsäuren Bleies besass.

0.2760 g lufttrocknen Salzes gaben 0.202 g $\text{PbSO}_4 = 49.6$ pCt. Pb.

Die Formel des glycerinsäuren Bleies verlangt 49.7 pCt. Pb.

Wir beabsichtigen diese Versuche auf die Halogensubstitute höherer Glieder der aliphatischen Reihe, sowie ungesättigter Säuren auszudehnen.

¹⁾ Ueber Monochlormilchsäure und Dichlorpropionsäure aus Glycerinsäure, diese Berichte XII, 178.