

480. Charles F. Mabery und Albert W. Smith: Ueber einige substituirte Akryl- und Propiolsäuren.

(Eingegangen am 7. August.)

Wenn $\alpha\beta$ -Dichlorakrylsäure in Schwefelkohlenstoff gelöst und trockenes Chlor durch die Lösung im Sonnenlichte geleitet wird, entstehen in 3—4 Stunden Krystalle eines Additionsproductes und in 5 Stunden ist die Reaction vollendet. Der krystallinische Körper wird leicht durch Pressen zwischen Filtrirpapier und durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform gereinigt. Er ist weniger löslich in kaltem als in heissem Schwefelkohlenstoff und Chloroform und ziemlich löslich in Wasser. Nach wiederholter Krystallisation aus Chloroform blieb der Schmelzpunkt constant bei 76° . Wenn langsam aus einer Lösung krystallisirt, erhält man grosse rhombische Krystalle.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_3Cl_4O_2H_2$	Gefunden
C	16.98	17.34 pCt.
H	0.94	1.11 >
Cl	66.98	66.86 >

Die Zusammensetzung wurde noch weiter durch die Darstellung folgender Salze festgestellt:

Tetrachlorpropionsaures Baryum. Dieses Salz wurde durch Neutralisation einer kalten wässrigen Lösung der Säure und Verdunsten derselben bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Das Salz bildet längliche wasserfreie Prismen und zersetzt sich beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung.

Das lufttrockne Salz bleibt constant über Schwefelsäure.

	Ber. für $Ba(C_3HCl_4O_2)_2$	Gefunden.
Ba	24.51	24.42 pCt.

Tetrachlorpropionsaurer Kalk. Dieses Salz wurde durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure und Verdunsten der filtrirten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Es krystallisirt in wasserfreien Nadeln.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab:

	Ber. für $Ca(C_3HCl_4O_2)_2$	Gefunden
Ca	8.66	8.25—8.73 pCt.

Tetrachlorpropionsaures Silber. Das Silbersalz ist so leicht zersetzbar, dass, wenn eine wässrige Lösung desselben erhitzt wird, es sich unter der Bildung von Silberchlorid zersetzt. Dasselbe wird

hergestellt, indem man salpetersaures Silber einer wässrigen Lösung der Säure hinzufügt. Das Trocknen des Salzes muss im Dunkeln geschehen.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{Ag}(\text{C}_3\text{HCl}_4\text{O}_2)$	Gefunden
Ag 33.86	33.35 pCt.

Tetrachlorpropionsaures Kalium. Dieses Salz bildet tafelförmige Krystalle.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

Ber. für $\text{Ka}(\text{C}_3\text{HCl}_4\text{O}_2)$	Gefunden
Ka 15.62	14.86 pCt.

Bromdichlorpropionsäure ¹⁾. Wenn $\alpha\beta$ -Dichlorakrylsäure einige Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre mit rauchender Bromwasserstoffsäure (60 pCt. Bromwasserstoff) auf 110—120° erhitzt wird, entsteht unter theilweiser Zersetzung ein Additionsproduct.

Das Product wird abfiltrirt und durch Pressen mit Filtrirpapier und Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. Mit Wasser, in welchem es beim Erhitzen ziemlich löslich ist, giebt es eine ölige Substanz; in heissem Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, aber nur wenig bei 0°. Es bildet schiefe Prismen, die bei 75—76° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{BrO}_2$	Gefunden
C 16.21	16.18 pCt.
H 1.30	1.06 >
Br + Cl 68.01	67.70 >

Chlorbromoxyakrylsäure. Diese Säure bildet sich, wenn man Brompropionsäure in einer wässrigen Lösung von unterchloriger Säure löst und die Lösung längere Zeit im Dunkeln stehen lässt. Das Additionsproduct scheidet sich als ein Oel ab, welches, wenn es vom Wasser getrennt wird, erstarrt. Manchmal erhält man die Säure als einen festen Körper. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisiert aus der Lösung wenn dieselbe auf 0° abgekühlt wird. Die reine Säure schmilzt bei 104—105°. Mit salpetersaurem Silber giebt sie ein Silbersalz, das in Salpetersäure löslich ist und sich leicht beim Erhitzen in einer wässrigen Lösung zersetzt.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_3\text{H}_2\text{BrClO}_3$	Gefunden
Br + Cl 54.83	55.39 pCt.

Diese Säure werden wir noch weiter untersuchen.

¹⁾ Die Salze dieser Säure wurden nicht untersucht.