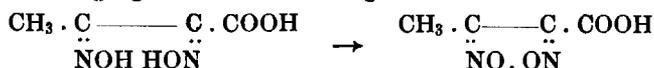


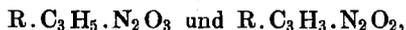
Der Vorgang wird durch die folgenden Formeln versinnlicht:



Durch diese Reaction erhalten ferner die von mir vorgeschlagenen Constitutionsformeln der Hyperoxyde, welche durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Verbindungen $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ entstehen, eine neue Bestätigung.

An dieser Stelle möchte ich noch hinzufügen, dass nach meinen bisherigen Erfahrungen die Fähigkeit ungesättigter Verbindungen, salpetrige Säure zu addiren, durch das Vorhandensein zweier benachbarten Doppelbindungen, $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH}$, begünstigt wird, wovon die eine auch einer geschlossenen Kette angehören kann.

Wie ich im vorigen Jahre gezeigt habe, geben die Propenylderivate der Benzolreihe, $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$, bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali und Essigsäure unter Erwärmung krystallinische Verbindungen der Formeln



während bei gleicher Behandlung die entsprechenden Allylderivate sich nicht erwärmen und zum grössten Theile unverändert bleiben. Wahrscheinlich sind die Verbindungen, welche unter diesen Bedingungen entstehen könnten, sehr unbeständig, und behalte ich mir vor, weitere Versuche anzustellen, um zu sehen, ob auch Körper, die eine einzige Doppelbindung enthalten, unter besonderen Umständen salpetrige Säure addiren können.

Ich habe nämlich gefunden, dass, während Crotonsäure kein Nitrosit liefert, ein solches aus Sorbinsäure, welcher nach Fittig die Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ zukommt, leicht erhalten werden kann. Ueber diese Beziehungen werde ich demnächst ausführlicher berichten.

Bologna, chemisches Laborat. d. Universität den 2. März 1893.

115. Angelo Angeli: Ueber die Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure und die Trijodessigsäure.

(Eingegangen am 8. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit habe ich durch das Studium der Einwirkung von Jodsäure auf Lävulinsäure gezeigt, dass die Anwendung dieses Reagens in der organischen Chemie zu manchem interessanten Resultate führen kann. Ich habe seitdem in dieser Hinsicht verschiedene

Einzelbeobachtungen gemacht und hoffe, dass die weitere Verfolgung derselben die Feststellung der Wirkungsart der Jodsäure auf organische Verbindungen im Allgemeinen ermöglichen wird.

In der vorliegenden Abhandlung möchte ich aber, um die Veröffentlichung der bisher erlangten Resultate nicht allzulange aufzuschieben, über das Verhalten der Malonsäure gegen Jodsäure kurz berichten.

Zur Ausführung dieses Versuches trägt man Malonsäure (5 g) in eine siedende Lösung von Jodsäure (5 g) in Wasser (20 g) ein und erhitzt die Flüssigkeit bis zum Eintreten einer lebhaften Kohlensäureentwicklung. Hierauf wird die rasch abgekühlte Lösung während 2 bis 3 Tagen sich selbst überlassen. Nach einiger Zeit scheiden sich daraus gelbe, glänzende Krystalle ab, welche sofort analysenrein sind. Ueber Schwefelsäure getrocknet, gaben sie Zahlen, welche mit der Formel $C_2J_3HO_2$ übereinstimmen.

Analyse: Ber. Proc.: C 5.47, H 0.22, J 86.85.
Gef. » » 5.44, » 0.30, » 86.64.

Es ist dieses, wie man sieht, die Formel der Trijodessigsäure, und die Eigenschaften der neuen Verbindung lassen über ihre Auffassung als solche keinen Zweifel aufkommen. Sie bildet geruchlose, hochgelbe, glänzende Blättchen, die sich bei 100^0 braun färben und bei 150^0 unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Alle bisher geprüften Lösungsmittel wirken zersetzend auf die neue Säure. Am schönsten gestaltet sich die Spaltung bei Anwendung von Essigsäure; beim schwachen Erwärmen damit erhält man eine durch etwas freies Jod rothgefärbte Lösung, alsbald aber beginnt eine Entwicklung von Kohlensäure, und aus der trübe gewordenen Flüssigkeit scheidet sich beim Abkühlen in grossen Krystallblättern analysenreines Jodoform aus.

Analyse: Ber. für CJ_3H Proc.: J 96.70.
Gef. » » 96.55.

Dieselbe Verbindung erhält man auch beim Behandeln der Trijodessigsäure mit kohlensauren Alkalien.

Neben der Trijodessigsäure entsteht aber durch Einwirkung von Jodsäure auf Malonsäure auch die Dijodessigsäure, und kann man unter geeigneten Bedingungen letztere in vorherrschender Menge erhalten. Zu diesem Zwecke wird das oben erwähnte Reactionsgemisch nach dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung von der ausgeschiedenen Trijodessigsäure abfiltrirt und dann weiter im Sieden erhalten. Beim Abkühlen scheiden sich hellgelbe, bei 110^0 schmelzende Nadeln von Dijodessigsäure aus.

Analyse: Ber. für $C_2J_2O_2H_2$ Proc.: J 81.41.
Gef. » » 81.22.

Diese Verbindung ist von Perkin und Dappa seiner Zeit aus dem Dijodacetessigester erhalten, aber nicht näher untersucht worden, sodass nicht einmal ihr Schmelzpunkt bekannt war. Sie löst sich unter Aufbrausen in den kohlen sauren Alkalien, ohne Zersetzung zu erleiden.

Die Bildung der Dijod- und Trijodessigsäure aus Malonsäure lässt sich am besten unter der Annahme erklären, dass zunächst Dijodmalonsäure, $C_2J_2(COOH)_2$, entsteht, welche im weiteren Verlaufe der Reaction, in Folge ihrer Unbeständigkeit, entweder Kohlensäure verliert oder durch fortgesetzte Einwirkung der Jodsäure in der Kälte in Trijodessigsäure verwandelt wird. Aus fertig gebildeter Dijodessigsäure lässt sich nach meinen Beobachtungen keine Trijodessigsäure erhalten.

Zum Schluss möchte ich die wichtigsten Eigenschaften der Jodessigsäuren zusammenstellen:

	Farbe	Schmelzpunkt
Monojodessigsäure . . .	Farblos	84°.
Dijodessigsäure	Hellgelb	110°.
Trijodessigsäure	Tiefgelb	150°.

Die Trijodessigsäure ist unter allen halogenirten Derivaten der Essigsäure die wenigst beständige Verbindung und dies erklärt auch, weshalb man bisher nicht ihrer habhaft werden konnte. Ihre Auf findung lässt daher die Entdeckung anderer interessanter Jodderivate durch die von mir angewandte Reaction vorhersehen.

Bologna, Chemisches Laboratorium der Universität, den 4. März 1893.

116. Paul Fritsch: Ueber die Chlorirung des Acetons¹⁾.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 4. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor einiger Zeit gelangte Tscherniac²⁾ zu dem Ergebniss: »dass das Monochloraceton, wie es nach Barbaglia erhalten wird, dem Verfahren, welches für die Darstellung grösserer Mengen allein in Betracht gezogen werden kann, der allgemeinen Meinung entgegen keine einheitliche Substanz, sondern ein ziemlich complicirtes Gemisch sei.«

¹⁾ Das Verfahren zur Darstellung von Monochloraceton ist zum Patent angemeldet worden.

²⁾ Diese Berichte 25, 2331.