

Zum Zwecke der Reduction wurde dieses Product mit concentrirter Salzsäure und Zinngranalien behandelt. Die so erhaltene Lösung wurde ohne weiteres durch Zusatz von Kaliumchlorat auf Chloranil weiter verarbeitet. Da sich gezeigt hatte, dass das Resultat von den angewandten Versuchsbedingungen stark abhängig ist, so haben wir in einer Reihe von Versuchen die günstigsten Verhältnisse festzustellen gesucht. Es hat sich als zweckmässig erwiesen, den Process so zu leiten, dass er energisch verläuft, d. h. in siedend heisser, stark saurer Lösung zu arbeiten und überschüssiges Chlorat in Krystallen zuzugeben. Beispielsweise erhielten wir, als wir die aus 12 g Dichlornitranilin, 300 ccm concentrirter Salzsäure und 13 g Zinn bereitete, kochend heisse Lösung mit 10 g Kaliumchlorat in Krystallen versetzten, eine Ausbeute von 11 g Chloranil vom Schmelzpunkt 268—270°, der nach einmaligem Umkrystallisiren aus Toluol auf 285—286° stieg. Sowohl in dem rohen, wie in dem durch Krystallisation gereinigten Product wurde der Chlorgehalt bestimmt:

Ber. (für Tetrachlorchinon): Cl 57.7.

Gef. (im rohen Product): » 55.5, 55.4.

» (im gereinigten Product): » 57.2, 57.1.

Auf Grund der so festgestellten Bedingungen für einen günstigen Verlauf des Verfahrens sind im hiesigen Laboratorium beträchtliche Mengen von Chloranil zubereitet worden, wobei sich das Verfahren als bequem und rasch zum Ziele führend bewährt hat. Die bei den in grösserem Maassstabe vorgenommenen Operationen erzielten Ausbeuten waren noch besser als bei den orientirenden Vorversuchen und stiegen bis auf 90 pCt. der Theorie.

Technisch-chemisches Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Berlin.

743. W. Sernow: Ueber die α -Jodpropionsäure.

[Universitätslaboratorium in Moskau.]

(Eingegangen am 30. October 1903.)

Die α -jodirten Fettsäuren können direct aus den entsprechenden nichtsubstituirten Säuren durch Jodirung erhalten werden, und sind, wenn man sie auf diesem Wege darstellt, gleich sehr rein und gut krystallisirbar (Sernow¹⁾). Die α -Jodpropionsäure wurde von Wichelhaus aus der entsprechenden Milchsäure mit Phosphorjodid gewonnen²⁾ und ist von ihm als dicker Syrup beschrieben worden. Es

¹⁾ Journ. d. Russ. Phys.-chem. Gesellsch. 32, 804 [1900]; Chem. Centralblatt 1901, I, 665.

²⁾ Ann. d. Chem. 144, 352.

lagen Gründe vor, anzunehmen, dass hierbei die Reaction nicht glatt verlaufen und das Product nicht genügend rein war. Ich versuchte deshalb, eine reinere jodirte Säure zu erhalten, und zwar durch directe Jodirung der Propionsäure.

Die Jodirung verläuft in diesem Falle nicht so glatt, wie bei den höheren Gliedern der Fettreihe. Sobald nämlich die Concentration der gebildeten Jodsäure eine etwas grössere wird, beginnt sich diese mit dem Chlorjod umzusetzen, und das entstehende Product ist mit Chlorderivaten stark verunreinigt. Es gelingt indessen, die gewünschte Säure rein zu erhalten, wenn man unter folgenden Bedingungen arbeitet:

1 Mol.-Gew. Propionsäure, $1\frac{1}{4}$ Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid werden in etwa 2 Mol.-Gew. Chloroform gelöst und auf 65° erwärmt. Hierzu fügt man dann in kleinen Portionen Jodmonochlorid, und zwar so lange, bis sich freies Jod auszuschcheiden beginnt. Dann giesst man die Reactionsflüssigkeit in Eiswasser, schüttelt zunächst mit Sodaauslösung, dann einige Stunden mit Wasser aus, trocknet und verjagt zum Schluss das Chloroform. Es hinterbleibt eine ölige Säure, die im Exsiccator zu Nadeln erstarrt. Aus Petroläther umkrystallisirt, scheidet sie sich in Warzen und sehr kleinen Prismen aus. Sie schmilzt bei $44.5-45.5^{\circ}$.

Die Jodbestimmung gab:

0.2053 g der Stbst., mit Aetznatronlösung gekocht und mit Silbernitrat nach Volhard titrirt, verbrauchten 10.25 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. AgNO_3 -Lösung; dies entspricht 63.33 pCt. J., berechnet für $\text{C}_3\text{H}_5\text{JO}_2$ 63.45 pCt.

Die Säure ist in allen organischen Lösungsmitteln äusserst leicht, etwas schwerer in Petroläther und schwer in Wasser löslich.

Eine Jodsäure, die aus α -Jodpropionsäureester (aus α -Brompropionsäureester und Kaliumjodid) durch Verseifen mit kaltem Barytwasser und Zerlegen des Baryumsalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt wurde, erwies sich mit der eben beschriebenen identisch.

Die Salze der α -Jodpropionsäure sind meistens in Wasser äusserst leicht löslich.

Lithiumsalz, $\text{LiC}_3\text{H}_4\text{JO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, wurde durch Neutralisation der wässrigen Säurelösung mit Lithiumcarbonat erhalten. Die wässrige Salzlösung, bis zur Syrupconsistenz im Exsiccator verdampft, erstarrt allmählich zu kleinen, nadelförmigen Krystallen. Abgepresstes und lufttrocknes Salz gab bei der Analyse:

0.6463 g verloren im Vacuum und zuletzt im Wasserbade 0.0583 g, d. h. 9.02 pCt. H_2O , für die Formel berechn. 8.04 pCt. H_2O . Der Rest im Tiegel gab mit concentrirter H_2SO_4 geglüht Li_2SO_4 0.1586 g, d. h. Li 3.13 pCt. (für wasserhaltiges Salz), berechn. 3.14 pCt. Li.

Magnesiumsalz, $\text{Mg}(\text{C}_3\text{H}_4\text{JO}_2)_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Die wässrige Säurelösung wurde mit Magnesiumcarbonat neutralisirt; die im Ex-

siccator verdampfte Lösung lässt das Salz als nadelförmige Krystallmasse zurück. Dasselbe gab, in Alkohol gelöst, zur Trockne verdampft und nochmals aus Wasser auskrystallisirt, bei der Analyse:

0.5599 g lufttrocknes Salz verloren im Vacuum, dann bei 100° 0.0883 g d. h. 15.77 pCt. H₂O, für die Formel berechnet 16.11 pCt. H₂O; Mg₃P₂O₇ aus wässriger Lösung erhalten 0.1235g, d. h. für wasserhaltiges Salz Mg 4.82 pCt., für die Formel berechn. Mg 4.84 pCt.

Das Baryumsalz, Ba(C₃H₄O₂J)₂, wurde beim Titriren der Säure mit Barytwasser erhalten. Gummiähnliche Masse.

Das Kupfersalz, Cu(C₃H₄O₂J)₂, fällt beim Mischen wässriger Lösungen eines der beschriebenen Salze und eines Kupfersalzes in harzigen Flocken aus; der Niederschlag wird beim Aufbewahren krystallinisch; aus starkem Alkohol scheiden sich grüne Nadeln ab.

0.3532 g Salz, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben Cu₂S 0.0620 g, d. h. 14.01 pCt. Cu, berechn. 13.78 pCt. Cu.

Bei 100° fängt das Salz an, sich zu zersetzen; es ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich; aus ätherischen Lösungen scheiden sich harzige Tropfen aus.

Moskau, Chem. Universitätslaboratorium.

744. Carl Renz: Berichtigung.

(Eingegangen am 9. December 1903.)

In einer vorläufigen Publication »Ueber Indium« (Diese Berichte 34, S. 2763) habe ich bei der Beschreibung eines Indiummolybdates mitgetheilt, dass dasselbe sich zu einer Trennung des Indiums vom Zink benutzen lasse.

Bei Versuchen zur Reindarstellung des Indiums behufs einer Atomgewichtsbestimmung, an der ich zur Zeit arbeite, und bei einer genaueren Untersuchung dieses Körpers, zeigte es sich jedoch, dass diese Reaction sich nicht hierzu verwenden lässt.

Die Schwierigkeiten, die sich der Reinigung des Metalls entgegenstellen, sind jedoch inzwischen durch andere Methoden, die ich demnächst mittheilen werde, überwunden worden.

In derselben Publication sind noch einige Druckfehler zu berichtigen:

Jahrg. 34, Heft 12, S. 2764, Zeile 25 v. o. statt »Magnesiumchlorid« lies: »Magnesiumoxyd«.

Jahrg. 34, Heft 12, S. 2764, Zeile 32 v. o. »3 H₂O« fällt aus.

» 34, » 12, » 2765, » 20 »Natriumuranat« fällt aus.

» 35, » 5, » 1114 u. 1115 letzte bzw. erste Zeile statt »Thalliumoxyd« lies: »ein brauner Niederschlag«.