

559. P. Melikoff: Ueber die Einwirkung von Unterchlorigsäure auf Acrylsäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 24. Novbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Einwirkung von Salzsäure auf die Glycerinsäure ist es A. Werigo und mir gelungen, die Chlormilchsäure darzustellen, deren Eigenschaften und Derivate von uns beschrieben wurden (diese Berichte XII, 178). Zur näheren Untersuchung der Chlormilchsäure wählte ich eine andere Methode, nämlich die Einwirkung der Unterchlorigsäure auf die Acrylsäure; letztere wurde nach Tollens und Caspary (Ann. Chem. Pharm. 167, 24) aus β -Bibrompropionsäure dargestellt. Die Unterchlorigsäure wirkt sehr energisch unter Wärmeentwicklung auf die Acrylsäure und wenn beide Säuren nicht stark mit Wasser verdünnt sind, so findet Oxydation statt und es entwickelt sich viel Kohlensäure. Die Unterchlorigsäure habe ich in geringem Ueberschusse zugesetzt und diese Mischung 24 Stunden an einem kühlen, dunklen Orte stehen lassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft und das gebildete Additionsprodukt mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine durchsichtige, dicke, saure Flüssigkeit zurück, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löste. Da mir die Eigenschaften des Barytsalzes der Chlormilchsäure aus Glycerinsäure bekannt waren, so stellte ich zunächst das Barytsalz der entstandenen Säure dar. Dieses Barytsalz habe ich auf folgende Weise erhalten. Die Säure wurde mit ungefähr 2 Vol. Wasser gemengt und mit Bariumcarbonat unter geringem Erwärmen gesättigt, vom Ueberschusse des Bariumcarbonats abfiltrirt und aus dem Filtrat das Salz mit Alkohol ausgefällt. Nach dem Alkoholzusatz bildet das Salz eine klebrige Masse, welche nach dem Reiben unter Alkohol nach und nach trocken und amorph wird. An der Luft zieht dieses Salz Wasser an, geht in eine durchsichtige, glasartige Masse über und giebt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende, der Theorie ziemlich nahe kommende Zahlen:

	Gefunden	Theorie
C	19.09 pCt.	18.75 pCt.
H	2.40 -	2.08 -
Cl	18.01 -	18.49 -

Das Zinnsalz sowie das Kalksalz sind gummiartig; beide sind nach dem Trocknen über Schwefelsäure amorph und krystallisiren nicht.

Um genauer den Charakter dieser Chlormilchsäuren (aus Glycerinsäure und Acrylsäure) zu studiren, habe ich die Amidoderivate beider Säuren verglichen und fand dieselben identisch. Durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether der Chlormilchsäure in zugeschmolzenen

Röhren bei 120° während einiger Stunden und durch Abdampfen des überschüssigen Ammoniaks erhielt ich die Amidomilchsäure. Das Produkt wurde nun mit Bleioxyd bis zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht, und das dabei gebildete, in Wasser leicht lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei engte ich das Filtrat ein und erhielt lange, dünne Prismen, welche unter warmem Wasser zu vierseitigen Tafeln zerfallen. Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Gefunden	Theorie
C	34.02 pCt.	34.28 pCt.
H	6.38 -	6.66 - ,

welche mit den von der Formel des Serins verlangten übereinstimmen. Wie Serin giebt diese Amidosäure eine Verbindung mit Salzsäure, die in zu Büscheln vereinigten Nadeln krystallisirt. Die Lösung des Kupfersalzes ist tiefblau und krystallisirt in Nadeln. Die Löslichkeit beider Amidosäuren (aus Glycerinsäure und Acrylsäure) ist dieselbe, und zwar löst sich 1 Th. der Amidosäuren in 56 Th. Wasser bei 20°. Die Angaben über die Löslichkeit des Serins (aus Seide) weichen von meinen Resultaten erheblich ab; 1 Th. Serin soll sich in 24 Th. Wasser bei 20° lösen. Weitere Versuche müssen die Ursache dieser Differenz klarstellen.

Im Augenblick bin ich mit der ferneren Untersuchung dieser Chlormilchsäure beschäftigt und will nur noch bemerken, dass die Chlor- und Brommilchsäuren sich gleichfalls durch Einwirkung des Wassers auf β -Bichlor- und β -Bibrompropionsäure bilden.

Odessa im November 1879.

560. Oskar Widmann: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin- α -sulfonchlorid und über γ -Trichlornaphtalin.

(Eingegangen am 24. November; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Mittheilung habe ich über die Einwirkung des Chlors auf Naphtalin- β -sulfonchlorid berichtet ¹⁾.

Genau in der angegebenen Weise habe ich nun auch die Einwirkung des Chlors auf das α -Sulfonchlorid studirt und vollkommen analoge Resultate erhalten. Auch hier erhielt ich ein Tetrachlorid des Sulfonchlorids und von diesem eine Dichlornaphtalinsulfonsäure, deren Chlorid mittelst Phosphorpentachlorid in ein Trichlornaphtalin

¹⁾ Diese Berichte XII, 959.