

Raffinose nach Creydt's Schleimsäure-Methode in Melassen und dergleichen Producten würde durch einen grösseren Gehalt derselben an γ -Galactan ungenau werden. Jedenfalls aber ist die Existenz dieses Körpers in der Rübe ein neuer Beweis dafür, dass nur die Alkohol-Extraction, eventuell die Sickel'sche Alkohol-Polarisation, irgend verlässliche Anhaltspunkte über den Zuckergehalt derselben zu ertheilen vermag.

214. Johannes Wislicenus: Ueber Chlorderivate der Krotensäuren.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Im letzten Hefte des Journals für praktische Chemie (Bd. 35, 257) berichten A. Michael und G. M. Browne unter dem Titel: »Ueber Alloisomerie in der Krotensäurereihe«, dass es ihnen gelungen sei, durch Addition von Bromwasserstoff an die Tetrolsäure die wirkliche β -Chlorkrotensäure darzustellen. Die früher dafür gehaltene Säure von 90—92° Schmelzp. wird damit zur »alloisomeren« α -Bromkrotensäure. Die entsprechende »Allo- β -Bromkrotensäure« konnten sie bis dahin nicht erhalten; sie hoffen indess, die noch fehlende Allo- α -Chlorkrotensäure durch Einwirkung von Alkalien auf α - β -Dichlorbuttersäure zu gewinnen und behalten sich den betreffenden Versuch vor.

Geleitet durch bestimmte theoretische Ansichten über die räumliche Lagerung der Atome in organischen Molekülen, welche als nächstes Heft der Abhandlungen der königl. sächs. Gesellschaft der Wissenschaften in Kürze erscheinen werden, habe ich diese vierte Chlorkrotensäure bereits vor einigen Monaten dargestellt und erlaube mir in Kürze Folgendes darüber mitzutheilen:

Wird in eine Schwefelkohlenstofflösung der festen Krotensäure ein kräftiger Chlorstrom eingeleitet, so findet unter merkbarer Wärmenentwicklung die Bildung von α - β -Dichlorbuttersäure statt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein Krystallbrei, welcher auf dem Saugfilter die feste α - β -Dichlorbuttersäure hinterlässt. Die abfiltrirten Oele enthalten von derselben noch gewisse Mengen in Lösung, scheinen aber hauptsächlich aus der geometrisch isomeren und einer zweiten flüssigen Verbindung zu bestehen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Aether, in welchem sie ausserordentlich leicht löslich ist, und Abpressen wird die feste α - β -Dichlor-

buttersäure in grossen, flächenreichen, stark glänzenden, farblosen Prismen erhalten, welche bei $62.5-63^{\circ}$ schmelzen. Dieselben ergaben 30.32 pCt. Kohlenstoff, 3.92 pCt. Wasserstoff und 45.21 pCt. Chlor. während die Formel $C_4H_5Cl_2O_2$ 30.57 pCt. Kohlenstoff, 3.82 pCt. Wasserstoff und 45.32 pCt. Chlor verlangt.

Wird die Säure mit Natronlauge neutralisirt und darauf noch die doppelte Menge der letzteren zugegeben, so vollzieht sich in kurzer Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur die der Gleichung



entsprechende Spaltung. Die angesäuerte Flüssigkeit giebt an Aether die neue α -Chlorisokrotonsäure ab. Ist die Zersetzung in heisser Lösung vor sich gegangen, so ist dieser etwas der schon bekannten α -Chlorkrotonsäure beigemengt. Beide lassen sich dann in Form ihrer Kaliumsalze leicht trennen, indem dasjenige der letzteren selbst in heissem absolutem Alkohol kaum löslich ist, während das der neuen Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich aufgenommen wird.

Die neue α -Chlorisokrotonsäure schmilzt in reinem Zustande bei $66.2-66.5^{\circ}$. Sie krystallisirt aus Wasser in zarten Nadeln und ist die in Wasser weitaus löslichste der vier Chlorkrotonsäuren. Bei der Analyse ergab sie 39.59 pCt. Kohlenstoff, 4.13 pCt. Wasserstoff und 29.62 pCt. Chlor gegen bezüglich 39.83 — 4.15 — 29.46 pCt. der berechneten Werthe für die Formel $C_4H_3ClO_2$. Ihr Kaliumsalz krystallisirt aus genügend concentrirter, absolut alkoholischer Lösung beim Erkalten in zarten, concentrisch vereinigten, schwach seidenglänzenden Nadelchen, in denen 24.55 pCt. Metall und 22.50 pCt. Chlor anstatt 24.61 pCt. Kalium und 22.40 pCt. Chlor der Theorie gefunden wurden.

Das Kaliumsalz der aus Butyrylchloral dargestellten α -Chlorkrotonsäure krystallisirt ganz anders, und zwar in prachtvoll perlgänzenden Blättchen und Tafeln, wenn man es aus siedendem, 80—90 procentigem Alkohol durch Erkalten sich abscheiden lässt. Die aus dem wiederholt umkrystallisirten Salze abgeschiedene α -Chlorkrotonsäure schmilzt im Zustande vollkommener Reinheit bei $99-99.5^{\circ}$, also etwa 2° höher, als Kahlbaum (diese Berichte XII, 2338) angab.

Auch die flüssige Isokrotonsäure verbindet sich direct mit Chlor und liefert ein flüssiges Additionsproduct, aus welchem sich in der Kälte stets geringe, aber je nach den bei der Entstehung obwaltenden Umständen verschiedene Mengen der festen α - β -Dichlorbuttersäure abscheiden. Auch die flüssige Iso- α - β -Dichlorbuttersäure wird durch überschüssiges Alkali nach oben gegebener Gleichung schon in der Kälte leicht zersetzt und geht dabei in die bei $99-99.5^{\circ}$ schmelzende α -Chlorkrotonsäure über. Neben dieser bilden sich aus der nicht ganz zu beseitigenden Beimengung von fester α - β -Dichlorbuttersäure stets geringe Mengen der α -Chlorisokrotonsäure und etwas

mehr einer syrupförmigen Säure, welche wahrscheinlich eine Chloroxysäure ist.

Wie mich meine theoretischen Anschauungen voraussetzen liessen, habe ich ferner aus der festen α - β -Dichlorbuttersäure durch Erhitzen der wässerigen Lösung ihrer neutralen Alkalisalze nach der Gleichung



ein neues, dem bei 35–36° siedenden, bekannten α -Chlorpropylen geometrisch Isomeres, das α -Chlorisopropylen gewonnen. Dasselbe ähnelt dem bekannten durchaus, siedet aber constant zwischen 33.2 und 33.5°. Die Analyse ergab Kohlenstoff 46.95 pCt., Wasserstoff 6.59 pCt. und Chlor 46.62 pCt., wogegen die Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ verlangt bezw. 47.06 — 6.54 und 46.40 pCt.

Die Reaction ist eine träge und in ihr verlaufen Nebenprocesse, bei welchen die α -Chlorkrotonsäuren und die erwähnte syrupförmige Säure entstehen. Zugleich tritt leicht etwas Propylaldehyd auf. Die aus Isokrotonsäure gebildete flüssige α - β -Dichlorbuttersäure giebt in analoger Weise etwas des gewöhnlichen, zwischen 35 und 36° destillirenden α -Chlorpropylen.

Mit einer Untersuchung der Nebenproducte dieser Zersetzungen und der Bedingungen, unter welchen Aenderungen der geometrischen Constitution der Hauptproducte stattfinden, noch beschäftigt, behalte ich mir weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand und die isomeren α - β -Dibrombuttersäuren vor, von welchen die feste, nach den Beobachtungen des Herrn Langbein, bei der Alkalispaltung die bei 90° schmelzende α -Isobromkrotonsäure, die flüssige dagegen die bei 106.5° schmelzende α -Bromkrotonsäure liefert.

Leipzig im März 1887.

215. Nicolaus Zelinsky: Ueber Phtalsäurechloridäthylester und seine Umsetzung mit Natriummalonsäureester.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nach mündlicher Mittheilung von Herrn Professor Wislicenus erhält man durch Vermischen einer warm gesättigten Lösung von Phtalsäureanhydrid in absolutem Alkohol mit einer Natriumäthylatlösung schnell und in fast quantitativer Ausbeute das Natriumäthylphtalat $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{ONa} \end{smallmatrix}$ als weisse Krystallmasse, aus deren wässe-