Die Methode dürfte der bislang angewandten und bekannten Methode der Darstellung der Propionsäure aus Propionitril (Zerlegung des Nitril durch Kalilauge u. s. w.) schon wegen der Schnelligkeit, mit welcher sie zum Ziele führt, entschieden vorzuziehen sein. Sie wird sich ohne Zweifel auch für die Darstellung anderer Säuren aus ihren entsprechenden Nitrilen verwenden lassen und vielleicht auch die Gewinnung solcher Säuren aus ihren Nitrilen ermöglichen, welche in alkalischer Flüssigkeit nicht bestehen können. Wir erinnern daran, dass wir mittelst dieser Methode das α -Dichlorpropionitril in die entsprechende Dichlorpropionsäure übergeführt haben, eine Verbindung, die durch Alkalien leicht in Monochloracrylsäure und weiter abliegende Zersetzungsprodukte übergeführt wird¹⁾.

71. H. Beckurts und R. Otto: Zur Kenntniss des festen Dichlorpropionitril.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum) zu Braunschweig.

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Einwirkung von Chlor auf Propionitril bildet sich ausser dem flüssigen α -Dichlorpropionitril je nach den Umständen in grösserer oder geringerer Menge ein gleich zusammengesetztes festes Substitutionsprodukt, welches aus Weingeist in rhombischen Tafeln oder Säulen krystallisirt, die bei 73° 5 schmelzen. Es ist in dem nach der Destillation des flüssigen Disubstitutes bleibenden Rückstande in mehr oder weniger reinem Zustande enthalten und lässt sich durch Umkrystallisiren desselben aus siedendem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle isoliren und reinigen. Schon im Jahre 1860 hat der Eine von uns die Vermuthung ausgesprochen, dass diese Verbindung eine polymere Modification des flüssigen der α -Dichlorpropionsäure entsprechenden Substitutionsproduktes sei²⁾. Die folgenden Thatsachen machen diese Annahme, die sich durch Bestimmung der Dampfdichte nicht beweisen lässt, weil die Verbindung beim Erhitzen sich partiell zersetzt, in hohem Grade wahrscheinlich.

Kocht man das feste Dichlorpropionitril mit einem Gemische aus Schwefelsäure und Wasser, so wird es unter Abspaltung von wenig Salzsäure und Bildung geringer Mengen schwarzer humusartiger Körper in dieselbe bei 185—190° siedende α -Dichlorpropionsäure:

¹⁾ Vergl. diese Berichte IX, 1598 und 1876.

²⁾ Vergleiche R. Otto: Ueber die Einwirkung des Chlors auf Cyanäthyl, Annal. der Chem. und Pharm. 116, 195 und 132, 181 und H. Beckurts und R. Otto: Zur Constitution des aus Propionitril durch Behandlung mit Chlor entstehenden flüssigen Dichlorpropionitril, diese Ber. IX, 1598.

übergeführt, welche wir aus dem flüssigen Dichlorpropionitril durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt haben. Das Calciumsalz der Säure entsprach der Formel:

und durch Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung lieferte sie einen Aether, welcher bei 156—157° siedete und sich durch Ammoniak leicht in bei 115—116° schmelzendes Amid überführen liess, also identisch ist mit dem von uns beschriebenen Aether der α -Dichlorpropionsäure¹⁾. Dieser Aether entsteht auch direct und fast glatt aus dem festen Dichlorpropionitril durch Kochen desselben mit einem Gemische aus Alkohol und Schwefelsäure und das Amid, wenn man alkoholisches Ammoniak unter Druck auf das Disubstitut einwirken lässt. Ueber die näheren Bedingungen der einzelnen Reactionen werden wir an einem anderen Orte berichten.

Eine weitere Stütze für die Annahme, dass das feste Dichlorpropionitril mit dem flüssigen polymer ist, finden wir in der Thatsache, dass jenes sich in um so grösserer Menge aus dem Propionitril bildet, je niedriger die Temperatur ist, bei welcher man das Chlor einwirken lässt und umgekehrt.

So lieferten je 200 Grm. Propionitril, bei Siedhitze mit Chlor behandelt, nur 5 Grm. reines festes Dichlorpropionitril, im Sommer ohne Zufuhr von Wärme mit Chlor behandelt 34 Grm. und in kalter Jahreszeit unter sonst gleichen Verhältnissen 75 Grm. derselben Verbindung, während die Ausbeute aus 50 Grm. Propionitril, die in Eis der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wurden, 39 Grm. des festen Disubstitutes betrug. Das Rohprodukt war in diesem Falle weiss und fast chemisch rein, in den anderen Fällen mehr oder weniger braun durch harzige Stoffe verunreinigt und dieses um so mehr, je höher die Temperatur, bei welcher es entstand, war.

Wir versuchen jetzt durch Darstellung von Verbindungen des festen Dichlorpropionitril mit Metallchloriden Anhaltspunkte zur Feststellung der Molekulargrösse der Verbindung zu gewinnen.

72. H. Beckurts und R. Otto: Ueberführung der α -Dichlorpropionsäure in Monochloracrylsäure und Pyrotraubensäure.

Aus dem Laboratorium des Polytechnikum (Collegium Carolinum)
zu Braunschweig.

(Eingegangen am 12. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wir haben vor Kurzem der Gesellschaft mitgetheilt²⁾, dass das Silbersalz der α -Dichlorpropionsäure in siedendem Wasser sehr leicht

¹⁾ Vergl. diese Ber. IX, 1594 und 1876.

²⁾ Vergl. diese Berichte IX, 1876.