das Silbersalz einen fast unlöslichen, amorphen, allmählig krystallinisch werdenden Niederschlag.

Die Analyse der Säure ergab

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	62.18	62.16
H	5.70	6.07
N	7.25	7.20.

Das Silbersalz gab

	Berechnet	Gefunden
Ag	36.00	35.92.

Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich die Säure leicht in Phenylessigsäure und Glycocoll. Ihre Formel ist demnach

Die Phenacetursäure ist, wie man sieht, isomer mit der von Kraut erhaltenen Tolursäure. Hippursäure fand sich neben der Phenacetursäure in sehr geringer Menge, anscheinend nicht über die Norm vermehrt. Die Verschiedenheit in dem Verhalten der Phenylessigsäure und der Phenylpropionsäure im Organismus ist jedenfalls sehr bemerkenswerth; sie zeigt übrigens, dass der von Graebe und Schultzen auf Grund ihrer Untersuchungen gezogene Schluss, dass die carboxylhaltigen Seitenketten der einbasischen aromatischen Säuren im Organismus stets zur Carboxylgruppe oxydirt werden, in dieser Allgemeinheit nicht gültig ist.

Berlin, Chem. Laboratorium des pathologischen Institutes.

Münster i. W., Chem. Laboratorium der Akademie.

175. W. Z. Bennett und H. B. Hill: Ueber Dichloracrylsäure aus Mucochlorsäure.

(Eingegangen am 12. April.)

Vor einigen Monaten hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. R. Jackson die aus der Mucobromsäure durch die Einwirkung von Baryhydrat entstehende Dibromacrylsäure beschrieben¹⁾. Es schien uns wünschenswerth, auch aus der Mucochlorsäure die entsprechende Dichloracrylsäure darzustellen, um sie mit der von Wallach entdeckten²⁾, und von Wallach und Hunäus näher untersuchten³⁾ Dichloracrylsäure vergleichen zu können.

Die Mucochlorsäure, von Schmelz und Beilstein entdeckt⁴⁾, wurde von ihnen nicht weiter verfolgt, da sie ihre Darstellung „lätig

¹⁾ Diese Berichte XI, 1671.

²⁾ Diese Berichte VIII, 1580.

³⁾ Diese Berichte X, 567; Ann. Chem. und Pharm. CXCH, 7.

⁴⁾ Ann. Chem. und Pharm. III. Suppl., 280.

und sehr zeitraubend“ fanden. — Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns gelungen, durch eine einfache Modification ihrer Darstellungsweise, welche nur darin besteht, dass man während des Einleitens des Chlors auf 0° abkühlt eine befriedigende Ausbeute zu erhalten. — Nach vollständigem Sättigen der Flüssigkeit mit Chlor erhitzt man zum Sieden, kühlt wieder ab, leitet von neuem Chlor ein, und fährt so fort, bis eine reichliche Ausscheidung von Mucochlorsäure beim Abkühlen erfolgt. Uebrigens haben wir die Darstellung durch Zusatz von ein wenig Jod etwas erleichtert gefunden. Nach dieser Methode haben wir etwa 40 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten können.

Die auf diese Weise erhaltene Mucochlorsäure krystallisirt in schönen, rhombischen Blättchen, deren Schmelzpunkt wir, übereinstimmend mit der Angabe von Schmelz und Beilstein, bei 125° liegend fanden. In Alkohol und Aether ist sie leicht, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Von heissem Benzol und Chloroform wird sie leicht aufgenommen, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist sie fast unlöslich. — Die Analyse der von uns benutzten Säure ergab:

	Berechnet	Gefunden	
C	28.40	28.06	28.13
H	1.18	1.25	1.25
Cl	42.01	42.16	42.10.

Durch die Einwirkung von wässerigen Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur spaltet sich die Mucochlorsäure glatt in Ameisensäure und Dichloracrylsäure, indem keine bedeutende Abspaltung von Chlorwasserstoff stattfindet. Beim Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether erhält man leicht etwa 85—90 pCt. der berechneten Menge Dichloracrylsäure. Die aus Wasser umkrystallisirte, über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

	Berechnet	Gefunden	
C	25.54	25.28	25.25
H	1.42	1.52	1.45
Cl	50.36	50.62	50.10.

Diese Dichloracrylsäure krystallisirt in kleinen, rhombischen Prismen, die sich an der Luft rasch verflüchtigen. Sie schmilzt bei 85—86°, rasch zum Erstarren gebracht, schmilzt sie wieder bei derselben Temperatur. Die β -Dichloracrylsäure von Wallach schmilzt bei 76—77° und die geschmolzene, rasch zur Erstarrung gebrachte Substanz erniedrigt ihren Schmelzpunkt auf 63—64°. In Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist diese Säure sehr leicht löslich, schwer in kaltem, leicht in siedendem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. In Chloroform gelöst nimmt sie wenigstens unter 100° kein Brom auf; über ihr Verhalten gegen Brom bei höherer

Temperatur haben wir bis jetzt keine Versuche angestellt¹⁾. Gegen siedendes Barytwasser verhält sie sich genau wie die entsprechende Dibromacrylsäure.

Das Barytsalz krystallisirt in rhombischen Blättchen, die in etwa 16 Theile kaltem, viel leichter in heissem Wasser löslich sind, und bei 80° ein Molekül Wasser verlieren.

	Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden		
Ba	31.49	31.53	31.59	31.34
H ₂ O	4.14	4.31	4.02	—

Beim Zusatz von salpetersaurem Silber auch zu einer verdünnten Lösung der freien Säure fällt das Silbersalz in Gestalt feiner, verfilzter Nadeln nieder, die sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren lassen.

	Berechnet	Gefunden	
C	14.52	14.03	14.12
H	0.40	0.61	0.58
Cl	28.63	28.65	28.56
Ag	43.54	43.49	43.55

Das Calciumsalz bildet concentrisch gruppirte, sehr leicht lösliche, luftbeständige Nadeln, die über Schwefelsäure langsam verwittern und bei 80° 3 Moleküle Wasser verlieren.

	Berechnet für $\text{Ca}(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	Gefunden		
Ca	10.69	10.73	10.54	10.58
H ₂ O	14.43	14.20	14.23	—

Das Kalisalz krystallisirt in verfilzten, wasserfreien Nadeln.

	Berechnet	Gefunden	
K	21.84	22.03	22.06

Den entsprechenden Baryt- und Kalisalzen der β -Dichloracrylsäure von Wallach kommen die Formeln $\text{Ba}(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ca}(\text{C}_3\text{HCl}_2\text{O}_2)_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ zu, und das Kalisalz stellt starke, lichtbrechende Tafeln dar.

In jeder Beziehung ist also diese aus Mucochlorsäure entstehende Dichloracrylsäure von der aus Chloralid dargestellten β -Dichloracrylsäure von Wallach verschieden. Sie kann also vorläufig als die α -Dichloracrylsäure bezeichnet werden.

Cambridge, Harvard College, 24. März 1879.

¹⁾ Dieses mit den Beobachtungen von Wallach übereinstimmende Verhalten ist nur deshalb bemerkenswerth, weil die entsprechende Dibromacrylsäure 1 Molekül Brom mit Leichtigkeit aufnimmt.