Aus dem polymeren Essigsäure-Epichlorhydrinäther wurde in gleicher Weise durch Verseifen mit Aetznatron eine bei 250°—255° siedende Flüssigkeit erhalten, die sich mit dem schon mehrfach dargestellten Diglycid ($C_3H_5O.OH$)₂ als identisch erwies.

0,3350 Grm. gaben 0,5869 Grm. CO₂ und 0,0214 Grm. H₂O, entsprechend 47,7% C und 8,6% H.

Berechnet für ($C_3H_5O.OH$)_n 48,6% C und 8,1% H.

Die Condensation der Epichlorhydrin-Gruppe entspricht ganz der mittelst des Bromides bewirkten Umwandlung von Aethylenoxyd in Diäthylenoxyd.

Einwirkung von Salpetersäure auf Epichlorhydrin;

von V. v. Richter.

Das Epichlorhydrin ist isomer mit dem Monochloraceton und mit einem Körper C_3H_5ClO , den Barbaglia durch Einwirkung von Chlor auf Isobutylaldehyd erhielt.¹⁾ Aus diesem Chlorproduct stellte Barbaglia durch Kochen mit Salpetersäure eine interessante krystallinische Substanz dar, von der empirischen Zusammensetzung $C_3H_4ClNO_2$, welche nach ihm möglicher Weise als eine Nitrosoverbindung aufzufassen ist.

Es erschien von Interesse, zu versuchen, ob nicht aus dem isomeren Epichlorhydrin eine ähnliche Substanz erhalten werden kann. Es ergab sich, dass, während in der Kälte das von Henry beschriebene²⁾ Chlornitro- und Chlordinitrohydrin ($C_3H_5Cl(O.NO_2)_2$) gebildet wird, beim Kochen mit Salpetersäure ausschliesslich eine Monochlormilchsäure entsteht:

Zur Gewinnung dieser schön krystallisirenden Chlormilchsäure empfiehlt sich folgendes Verfahren. Je 5 Gr. Epichlorhydrin werden in 3—4 Th. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,38 gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Es

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. 6, 321.

²⁾ Das. 3, 347.

tritt eine heftige Reaction unter Entwicklung von Nitrodämpfen ein, nach deren Beendigung man noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Geruch von Chlorpikrin auftritt. Das Product wird dann in Wasser gegossen und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers resultirt eine dicke Flüssigkeit, die noch immer Chlornitrohydrin enthält und daher in Wasser sich nur theilweise löst. Die wässrige Lösung, abermals mit Aether ausgeschüttelt, giebt einen dicken Syrup, der über Schwefelsäure bald krystallinisch erstarrt.

Die so gewonnene rohe Monochlormilchsäure enthält in geringer Menge Oxalsäure beigemengt, von welcher sie durch Behandeln mit Calciumcarbonat getrennt wird; das lösliche Calciumsalz wird dann mit Schwefelsäure übersättigt, und die Lösung mit Aether extrahirt etc. Die so gereinigte Säure erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse; beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt sie in schön ausgebildeten grossen flachen Prismen. Die Säure ist an der Luft etwas zerfliesslich und sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Sie schmilzt bei 77—78°. Die Elementaranalyse bestätigte die Substanz als eine Monochlormilchsäure.

1) 0,4020 Grm. Substanz, über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,4325 Grm. CO_2 und 0,1500 Grm. H_2O .

2) 0,4012 Grm. gaben 0,4560 Grm. AgCl = 0,1122 Grm. Cl.

Berechnet für			Gefunden.	
$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}_3$.			1.	2.
C ₃	36	28,9 %	29,2	—
H ₅	5	4,0 „	4,1	—
Cl	35,5	28,4 „	—	27,9

Die Entstehung der Monochlormilchsäure aus Epichlorhydrin lässt es nicht zweifelhaft, dass ihr die Structurformel $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zukommt.

Das Calciumsalz der Säure wurde mittelst Calciumcarbonat dargestellt und bildet nach dem Eindampfen der Lösung einen dicken, nicht krystallisirbaren Gummi, der sich in Wasser und Alkohol sehr leicht löst. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten das Salz in weissen Flocken ab. Es erwies sich indessen als Calcium-

chlorid-haltig, indem beim Eindampfen des Calciumsalzes eine theilweise Zersetzung eintrat.

Eine Chlormilchsäure von vielleicht derselben Structur ist vor Kurzem von Werigo und Melikoff¹⁾ durch Erhitzen von Glycerinsäure mit Chlorwasserstoffsäure als ein dicker Syrup erhalten worden. Auch sie fanden, dass das Bariumsalz leicht Zersetzung erleidet.

5. Zur Synthese der Ketonsäuren;

von P. Hofferichter.

Nachstehende Untersuchung, schon vor längerer Zeit begonnen und abgeschlossen, wurde in der Absicht unternommen, durch Vermittelung der Säurecyanide zur Synthese von Ketonsäuren zu gelangen²⁾. Von Gesichtspunkten ausgehend, die damals dargelegt worden, bezweckten sie speciell die Darstellung der Trichloracetylcarbonsäure $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ aus der Trichloressigsäure. Seitdem ist von Claisen auf demselben Wege die Benzoylcarbonsäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ und die Acetylcarbonsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die sich mit der bekannten Brenztraubensäure identisch erwies, dargestellt worden, und kann daher die Gewinnung der Trichloracetylcarbonsäure nur als eine weitere Bestätigung der zuerst von Claisen effectuirtten schönen Synthesen dienen.

Darstellung des Trichloracetylcyanides $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$. Dieselbe wurde zuerst mittelst des Trichloracetylchlorides auszuführen versucht; es erwies sich aber, dass das Chlorid nur äusserst schwierig reagirt. Es wurde mit Cyansilber, Cyanquecksilber und mit den Doppelcyaniden, ohne und mit Verdünnungsmitteln (Aether, Benzol) bei Temperaturen bis zu 250° operirt, — stets aber resultirten nur

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **12**, 178.

²⁾ Das. **10**, 682.

³⁾ Vergl. Gal, Ann. Chem. Pharm. **129**, 54.