

empfangen die Nährstoffe in den Speisen des Menschen und im Futter der Thiere die Fähigkeit, zur Unterhaltung der organischen Processe zu dienen, und sie sollten demnach stets bei der Erklärung derselben mit in Rechnung gezogen werden.

Bei dem Umfang, den diese Abhandlungen bereits genommen haben, würde aber ein näheres Eingehen auf die chemischen Beziehungen der Salze zu den organischen Processen weitaus das mir gesteckte Ziel überschreiten, und ich muß mir darum vorbehalten, bei einer späteren Gelegenheit darauf zurückzukommen.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan.

I. Ueber die Abhängigkeit der verschiedenen Vertretbarkeit des Radicalwasserstoffs in den isomeren Buttersäuren;

von Prof. Dr. *W. Markownikoff*.

a) Ueber die Oxyisobuttersäure.

Vor einiger Zeit habe ich in einer vorläufigen Mittheilung über die Oxyisobuttersäure *) und später in einer Abhandlung über die Acetonsäure **) nachzuweisen gesucht, daß die beiden genannten Säuren mit der Dimethoxalsäure identisch sind. Weitere Untersuchungen der Oxyisobuttersäure

*) Zeitschrift für Chemie 1866, 502.

**) Diese Annalen CXLVI, 339.

zeigen, daß sie auch mit der Butylolactinsäure von Wurtz identisch ist. Diese Identität der vier Säuren verschiedenen Ursprungs steht auch in vollständigem Einklange mit den jetzt herrschenden theoretischen Ansichten. Ich will nun meine Untersuchungen in dieser Richtung etwas ausführlicher beschreiben. Bevor ich jedoch zu diesem Gegenstande übergehe, muß ich einige Worte über die Bromisobuttersäure, eine Substanz, welche mir zu der Darstellung der Oxysäure diente, sagen.

Bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° bemerkt man keine Reaction zwischen Brom und Isobuttersäure. Erhitzt man aber beide Substanzen in einem zugeschmolzenen Rohre bis 140° , so tritt sogleich die Einwirkung ein. Nach 7 bis 8stündigem Erhitzen einer Mischung beider Substanzen nach äquivalenten Mengen wurde das Rohr abgekühlt, geöffnet, um den Bromwasserstoff entweichen zu lassen, und wieder so lange erhitzt, bis der Inhalt des Rohres nur noch schwach durch Brom gefärbt war. Nach beendigter Reaction erstarrt bisweilen der Inhalt des Rohres nach dem Entweichen des Bromwasserstoffs, beim Abkühlen, zu einer Menge platter Krystalle, die von einer Flüssigkeit durchtränkt sind. Man gießt jetzt das Ganze in ein Kölbchen und erhitzt dasselbe in einem Wasserbade, während man trockene Kohlensäure durch die Flüssigkeit strömen läßt. Man erhält auf diese Weise eine schwach gefärbte gelbe Flüssigkeit, welche beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Um die Säure rein zu erhalten, muß man die zerriebenen Krystalle einige Zeit über Aetzkalk stehen lassen und nachher zwischen Fließpapier abpressen.

0,1920 Grm. der Substanz gaben 0,2195 AgBr = 48,64 pC. Br. —
 $C_4H_7BrO_2$ enthält 47,90 pC. Br.

Die folgenden Analysen sind mit einer Säure von anderer Bereitung ausgeführt.

- I. 0,2115 Grm. gaben 0,2165 CO₂ und 0,0770 H₂O.
 II. 0,2245 Grm. gaben 0,2347 CO₂ und 0,0820 H₂O.
 III. 0,31125 Grm. gaben 0,3520 AgBr.

Dies entspricht in Procenten :

	gefunden			berechnet	
	I.	II.	III.		
C	27,91	28,59	—	C ₄	28,74
H	4,04	4,05	—	H ₇	4,19
Br	—	—	48,12	Br	47,90
				O ₂	19,16.

Die angeführten Zahlen zeigen, dass die analysirte Säure nicht vollständig rein war. Sie enthält etwas mehr Brom und etwas weniger Kohlenstoff und Wasserstoff, was die Anwesenheit von bromreicheren Substanzen anzeigt. Man beobachtete wirklich beim Schmelzen dieser Säure, dass sie eine kleine Menge eines krystallinischen Körpers enthielt, welcher nur bei weit höherer Temperatur schmilzt.

Bromisobuttersäure ist eine weisse krystallinische Substanz, die bei etwa 45° schmilzt und wieder bei 37° erstarrt. Ihr Geruch erinnert etwas an Brom im verdünnten Zustande. Sie ist nicht ohne Zersetzung destillirbar und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Mit Wasser gemischt verwandelt sie sich in eine ölartige Flüssigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur nur in grosser Quantität Wasser löslich ist, beim Erhitzen aber sich mit demselben nach allen Proportionen mischt. Die wässrige Säure sowie auch die alkoholische Lösung erstarrt über Schwefelsäure im Vacuum zu einer weissen strahlig-krystallinischen Masse.

Durch diese äusseren Eigenschaften unterscheidet sich diese Säure bedeutend von der mit ihr isomeren Brombuttersäure, welche letztere von allen Forschern als Flüssigkeit beschrieben wurde. In ihrem chemischen Verhalten zeigen aber beide Säuren eine grosse Analogie.

Wird die Bromisobuttersäure mit Barytwasser neutralisirt

einige Zeit gekocht, so reagirt die Flüssigkeit wieder sauer. Man muß so viel Baryhydrat zusetzen, daß die Lösung nach halbstündigem Kochen noch stark alkalisch reagirt. Nachdem der ganze Baryumgehalt durch Schwefelsäure niedergeschlagen ist, zieht man die abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether aus. Aus dem gesammten Aetherauszug wird der Aether im Wasserbade abdestillirt, und man erhält so eine concentrirte wässerige Lösung der neuen Säure, welche nach einigen Tagen über Schwefelsäure im Vacuum sich in eine trockene Krystallmasse verwandelt. Das Trockenwerden verzögert sich bisweilen, besonders dann, wenn die für die Reaction genommene Bromisobuttersäure nicht hinlänglich rein war. In diesem letzteren Falle ist die Oxysäure von gelblicher Farbe und mit ölartigen Substanzen vermischt, von welchen sie durch Abpressen zwischen Fließpapier befreit werden muß; hat man es aber mit reiner Bromisobuttersäure zu thun, so wird die Oxysäure rein genug, um zur Verbrennung gebraucht zu werden. Die vollständig reine Säure gewinnt man durch Sublimiren trockener Säure; was am Besten in einem Becherglase und einem kleinen Sandbade geschieht, welches nicht über 80° erhitzt werden darf. Als Deckel für das Gefäß dient ein gut passendes Uhrglas, worin etwas Wasser gegossen wird.

Für die zwei folgenden Analysen wurde die unsublimirte Säure von verschiedener Bereitung gebraucht.

- I. 0,1365 Grm. der Säure gaben 0,2275 CO₂ und 0,0965 H₂O.
 II. 0,1510 Grm. der Säure gaben 0,2540 CO₂ und 0,1100 H₂O.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.		
C	45,45	45,89	C ₄	46,15
H	7,83	8,07	H ₉	7,68
			O ₈	46,15.

Eine Verbrennung der sublimirten Säure hat 45,65 pC. Kohlenstoff und 7,95 pC. Wasserstoff gegeben.

Die Oxyisobuttersäure ist ein weißer krystallinischer Körper von eigenthümlichem Geruch, der etwas an Kräuterkäse erinnert. Sie ist sehr leicht in Wasser löslich und krystallisirt aus dieser Lösung über Schwefelsäure in prismatischen Krystallen, welche aus einer ätherischen Lösung sich in sternförmig gruppirtten Nadeln ordnen. Diese letztere Eigenschaft ist sehr characteristisch für die Oxyisobuttersäure, da ganz kleine Quantitäten derselben sich aus Aether immer krystallinisch ausscheiden. Bei raschem und starkem Erhitzen schmilzt sie, ohne zu sublimiren, und zieht sich nur an den Gefäßswänden in die Höhe. Wird sie aber vorsichtig schwach erhitzt, so sublimirt sie schon bei etwa 50° in feinen, etwas biegsamen, zolllangen Nadeln. Die Säure verflüchtigt sich sogar, wenn auch langsam, bei gewöhnlicher Temperatur im luftverdünnten Raume. Die sublimirte Säure schmilzt bei 79° und erstarrt wieder bei 76° ; sie zieht Feuchtigkeit an und zerfließt sogar in mit Wasserdampf stark beladener Atmosphäre. Diese Eigenschaft hat einen bedeutenden Einfluss auf das Verhalten der Säure zur Wärme, indem eine nicht frisch sublimirte Säure gewöhnlich einen niedrigeren Schmelzpunkt, als eine frisch sublimirte hat; sehr feuchte Säure kann nicht sublimiren.

Alle von mir untersuchten Salze der Oxyisobuttersäure, mit Ausnahme des Zinksalzes, characterisiren sich durch mehr oder weniger leichte Löslichkeit in Wasser und Krystallisationsfähigkeit.

Das Ammoniumsalz ist sehr leicht in Wasser löslich. Nach dem Abdampfen bis zur Syrupconsistenz erstarrt die Lösung beim Abkühlen zu einer blätterig-krystallinischen Masse.

Das Calciumsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit Calciumcarbonat dargestellt. Aus concentrirten wässrigen Lösungen krystallisirt es in characteristischen kugelförmigen Aggregaten, die aus feinen seideglänzenden Nadeln

bestehen. Alkohol bringt in einer concentrirten wässerigen Lösung einen gelatinösen Niederschlag hervor, welcher beim Erhitzen sich wieder löst; beim Abkühlen aber verwandelt sich die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von feinen glänzenden Nadeln.

Oxyisobuttersaures Baryumoxyd wurde wie das vorige Salz dargestellt. Es ist noch leichter in Wasser und beim Erhitzen in Alkohol löslich. Es krystallisirt besser aus einer schwachen alkoholischen Lösung in Prismen.

Das *Zinksalz* characterisirt am Besten diese Säure. Es ist sehr schwer in kaltem, sowie in kochendem Wasser löslich. Es scheidet sich beim Eindampfen in mikroskopischen sechsseitigen Blättchen aus; beim freiwilligen Verdunsten bilden sich bisweilen gut ausgebildete vierseitige Tafeln. Das Salz enthält zwei Molecule Krystallwasser, welche es bei 100° verliert.

Das sehr leicht in Wasser lösliche *Bleisalz* bildet bei dem Eintrocknen seiner Lösung mikroskopische drei-, vier- und sechsseitige Tafeln.

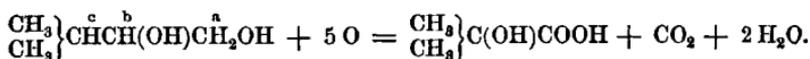
Oxyisobuttersaures Silberoxyd wurde durch doppelte Zersetzung von salpetersaurem Silberoxyd mit oxyisobuttersaurem Ammoniumoxyd, sowie auch durch Sättigen der freien Säure und durch Kochen von Bromisobuttersäure mit Silberoxyd dargestellt. Im ersteren Falle scheidet sich das Salz nach einiger Zeit als krystallinischer Niederschlag aus. Es ist leicht in heissem Wasser löslich und krystallisirt aus der kochenden Lösung, wenn die Säure ganz rein ist, in glänzenden Schüppchen; Verunreinigungen bewirken eine körnigkrystallinische Ausscheidung des Salzes. Bei langsamer Krystallisation bilden sich große platte Prismen. Die Krystalle verändern sich sehr wenig am Lichte; sie werden aber braun, wenn man sie bei 100° trocknet. Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich das Salz in 14 Th. Wasser.

0,2045 Grm. Silbersalz gaben 0,1045 Grm. Silber, was 51,14 pC. Ag entspricht; berechnet für $C_4H_7O_2Ag$: 51,13 pC. Ag.

Außer der Acetonsäure, der Dimethoxalsäure und der Oxyisobuttersäure, welche alle drei nach meinen Untersuchungen als identisch betrachtet werden können, existiren noch vier Säuren von derselben Zusammensetzung wie die Oxyisobuttersäure, aber alle von verschiedener Abkunft, nämlich : die Butylolactinsäure, die Oxybuttersäure, die α Oxybuttersäure und die β Oxybuttersäure.

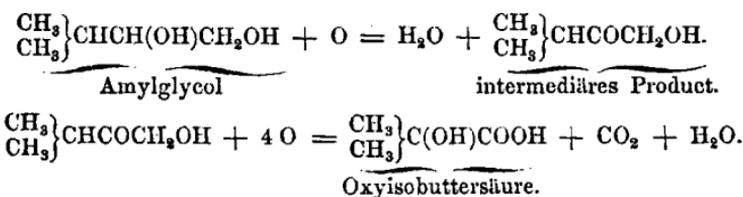
Schon früher wurde von einigen Chemikern die Meinung ausgesprochen, daß die Butylolactinsäure mit der Acetonsäure identisch sei. Die freie Butylolactinsäure*), wie sie von Wurtz beschrieben wurde, war wahrscheinlich nicht vollständig rein; vergleicht man aber die Beschreibung der Zink-, Kalk- und Barytsalze mit den entsprechenden Salzen der Oxyisobuttersäure, so überzeugt man sich leicht, daß beide Säuren wirklich identisch sind. Es bleiben also nur drei Säuren, die, wie unten gezeigt werden wird, mit der Oxyisobuttersäure isomer sind.

Was die Entstehung der Butylmilchsäure bei der Oxydation des Amylglycols anbetrifft, so können wir uns diese Reaction auf diese Weise vorstellen :



Bei dieser Oxydation werden nicht nur die Wasserstoffatome des letzten Kohlenstoffatoms (a) angegriffen, sondern auch das Wasserstoffatom des nachbarschaftlichen Kohlenstoffs (b), welches sich noch mehr als das vorige unter dem Einflusse des Sauerstoffs befindet; es tritt dabei eine Spaltung zwischen beiden Kohlenstoffatomen ein, wie wir das in vielen anderen analogen Fällen sehen, und das letzte Wasserstoffatom des dritten Kohlenstoffs (c) wird durch Hydroxyl ersetzt

*) Diese Annalen CVII, 197.

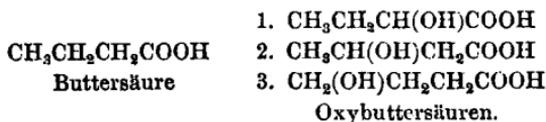


Es entsteht vielleicht dabei, als Product der unvollständigen Oxydation der Gruppe CH₂OH, noch etwas Ameisensäure.

Um über die Identität der drei Säuren noch sicherer zu sein, oxydirte ich die Oxyisobuttersäure mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Die Reaction verläuft bei gewisser Vorsicht ganz regelmässig und es entstehen dabei Kohlensäure, Aceton und Essigsäure. Wenn wir uns erinnern, dass die Dimethoxalsäure nach Frankland und die Acetonsäure nach Städeler beim Schmelzen mit Aetzkali Aceton geben, und dass Chapman bei der Oxydation der Dimethoxalsäure auch Aceton erhalten hat, so kommen wir mit noch gröfserer Sicherheit zu dem Schlusse über die ausgesprochene Identität.

b) Untersuchung über die verschiedenen Oxybuttersäuren.

Es ist schon vor langer Zeit von verschiedenen Forschern gezeigt worden, dass die Brombuttersäure, mit Silberoxyd gekocht, eine entsprechende Oxysäure giebt; aber man hat bis jetzt keine Wichtigkeit darauf gelegt, welches Wasserstoffatom von den drei hydrogenisirten Kohlenstoffatomen durch Hydroxyl resp. durch Brom bei dieser Reaction substituirt wird. Die normale Buttersäure kann drei isomere Oxysäuren liefern :



Für die Theorie der gegenseitigen Einflüsse der Atome ist es von großer Wichtigkeit, zu wissen, welcher Wasserstoff der Buttersäure bei gewissen Umständen durch Brom substituiert wird. Wir haben nur einen analogen Fall in der Brompropionsäure, wo wir mit Bestimmtheit sagen können, daß Brom das Wasserstoffatom des mit Carboxyl unmittelbar verbundenen Kohlenstoffs substituiert. Ob die Reaction mit der Buttersäure in ähnlicher Weise wie mit der Propionsäure vor sich geht, ist eine offene Frage, welche durch das Vergleichen der Eigenschaften der verschiedenen Oxybuttersäuren oder durch die Untersuchung der Umwandlungen der aus Brombuttersäure entstehenden Oxybuttersäure zu entscheiden ist. Ich habe Anfangs den ersten Weg eingeschlagen und bin bis jetzt zu Resultaten gelangt, die, obgleich sie die Frage nicht vollständig lösen, doch die von mir ausgesprochene Meinung *), daß Brom in der Buttersäure denjenigen Wasserstoff substituiert, welcher in dem Molecule sich mehr unter dem Einflusse des Sauerstoffs befindet, noch wahrscheinlicher machen.

Wie ich schon gesagt habe, wollte ich zuerst durch Vergleichen der Eigenschaften der drei theoretisch möglichen isomeren Oxybuttersäuren die Frage entscheiden: welche Formel der jetzt bekannten Oxybuttersäure zukommt.

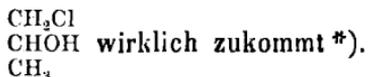
Alle Umwandlungen und chemischen Beziehungen scheinen dafür zu sprechen, daß das Chlorhydrin des Propylen-

glycols folgende Structurformel hat: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CHOH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Substituiert man

in einem solchen Chlorhydrin das Chlor durch das Carboxyl (COOH), so bekommt man die Formel der zweiten isomeren Oxybuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$.

*) Diese Annalen CXLVI, 348.

Durch einen besonderen Versuch habe ich mich davon überzeugt, daß dem von mir benutzten, aus Propylen und unterchloriger Säure dargestellten Chlorhydrin die Formel



Zur Darstellung der Oxybuttersäure wurde das Chlorhydrin mit der entsprechenden Quantität Cyankalium und etwas Alkohol in zugeschmolzenen Röhren vier Tage hindurch im Wasserbade erhitzt. Die dabei entstehende dunkelbraune Masse wurde mit Alkohol ausgezogen, der Auszug mit Wasser verdünnt und mit einer nach und nach zugesetzten Aetzkalklösung so lange gekocht, bis kein Ammoniakgeruch sich mehr entwickelte. Wird jetzt diese Flüssigkeit bis zur Trockne abgedampft, wieder in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether mehrmals geschüttelt, so bekommt man die neue Säure in den ätherischen Auszügen. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird die wässrige Lösung bis zum vollständigen Verschwinden des Ameisensäuregeruches abgedampft. Man hat nun einen bräunlichen Syrup, welcher auch etwas Schwefelsäure enthält. Um die Säure zu entfärben und von der Schwefelsäure zu befreien, habe ich sie mit Bleicarbonat neutralisirt und das so entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Man braucht nur die gelbliche wässrige Lösung der Säure mit Thierkohle zu kochen, um sie farblos zu erhalten. Aus dieser Lösung bekommt man die Säure unter der Glocke einer Luftpumpe als dicke syrupartige Flüssigkeit.

Da die Zinksalze für die Oxybuttersäure aus Monobrombuttersäure und für die Oxyisobuttersäure sehr characteristisch sind, so habe ich die neue Säure durch Sättigung mit Zinkcarbonat in Zinksalz verwandelt. Das letztere erschien mit

*) Vergl. unten die Oxydation des Propylenchlorhydrins.

ganz anderen Eigenschaften. Während die Zinksalze der zwei erstgenannten Säuren sich durch ihre Schwerlöslichkeit auszeichnen, ist das Zinksalz der neuen Säure sehr leicht in Wasser löslich. Es verwandelt sich zuerst in eine dicke durchsichtige Masse, welche nach dem Austrocknen eine kaum bemerkbare krystallinische Structur zeigt.

Das Silbersalz wurde durch Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit frisch gefälltem Silberoxyd bereitet. Die dazu nöthige Säure wurde aus ihrem Zinksalze durch Zersetzen mittelst Schwefelwasserstoff erhalten. Das bei freiwilligem Abdampfen über Schwefelsäure ausgeschiedene Silbersalz ergab einen der Formel $C_3H_5(OH)COOAg$ ziemlich gut entsprechenden Silbergehalt.

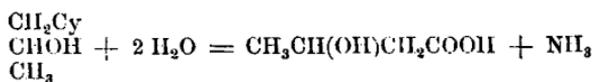
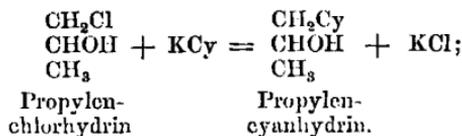
I. 0,2035 Grm. des Salzes gaben 0,1055 Ag.

II. 0,2505 Grm. des Salzes gaben 0,1290 Ag.

Gefunden		Berechnet
I.	II.	
51,81	51,60	51,13.

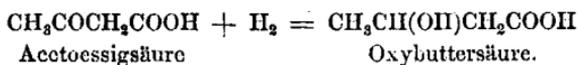
Das Bleisalz ist auch sehr leicht in Wasser löslich und unkrystallisirbar.

Die Unfähigkeit der Säure zu krystallisiren und die Leichtlöslichkeit ihres Zinksalzes unterscheiden sie sehr scharf von den zwei anderen isomeren Säuren : der Oxybuttersäure und der Oxyisobuttersäure. Nach der Entstehung der Säure aus dem Propylenchlorhydrin kann man ihr folgende Formel geben :



neue Säure.

Als ich über die von mir erhaltenen Resultate über die Eigenschaften der neuen Säure kürzlich in der Zeitschrift f. Chemie berichtete, wo ich meine Säure, um sie von der Oxybuttersäure zu unterscheiden, als α Oxybuttersäure bezeichnete, erschien in dem nächsten Hefte derselben Zeitschrift die vorläufige Mittheilung von Wislicenus über eine Säure, welche er durch Reduction mit Natriumamalgam aus Acetoessigsäure erhalten hatte. Die Eigenschaften meiner Säure, sowie auch die der von mir damals untersuchten Salze derselben stimmen vollständig mit den Angaben von Wislicenus überein und man muß beide Säuren als identisch betrachten. Zu Gunsten dessen spricht auch das Entstehen der Säure von Wislicenus aus Acetoessigsäure :



Da Wislicenus damals die Absicht ausgesprochen hatte, seine vollständigen Untersuchungen über diese Säure zu veröffentlichen, was auch bald nachher geschah, so habe ich meine Untersuchung der Säure eingehalten. Die Angaben von Wislicenus lassen keinen Zweifel an der Isomerie der Säure mit Oxybuttersäure mehr übrig, und ich finde sogar, daß der von ihm vorgeschlagene Name β Oxybuttersäure mehr passend ist, während ich die Benennung α Oxybuttersäure für die aus Brombuttersäure dargestellte Säure anwende, vorausgesetzt, daß sie Hydroxyl mit dem ersten, dem Carboxyl näher stehenden hydrogenisirten Kohlenstoff verbunden enthält. Die Darstellung der β Oxybuttersäure aus Chlorhydrin ist sehr mühsam und giebt nur geringe Ausbeute; eben so fruchtlos habe ich statt des Chlorhydrins Brom- und Jodhydrin angewandt.

Aus der Isomerie der α Oxybuttersäure mit der β Oxybuttersäure folgt, daß für die erstere nur zwei mögliche Structurformeln übrig bleiben. Vom Standpunkte der Theorie

der gegenseitigen Einflüsse der Atome aus wäre es interessant zu erfahren, unter welchen Bedingungen ein Haloïd in der Buttersäure verschiedene Wasserstoffe substituiren würde.

Es ist bekannt, dafs die Gegenwart des Jods bisweilen die Richtung, in welcher das Chlor allein substituierend wirkt, verändert, und in den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} tritt Chlor bei Gegenwart von Jod an die Stelle des Wasserstoffs des mehr hydrogenisirten Kohlenstoffatoms ein. Ich habe in dieser Richtung das Verhalten der Buttersäure untersucht. Wenn die Substitution in dem Methyl eingetreten wäre, so könnte man durch die Ueberführung dieser Chlorbuttersäure in die Oxyssäure eine Oxybuttersäure, $CH_2(OH)CH_2CH_2COOH$, erhalten. Die Vergleichung der Eigenschaften dieser Säure mit denen der α und β Oxybuttersäure könnte zur Beantwortung meiner Frage dienen. Die von mir erhaltenen Resultate habe ich schon veröffentlicht *). Für die dabei entstehende krystallinische Säure entspricht der Kohlenstoff- und Chlorgehalt der Formel $C_4H_7ClO_2$; da aber die Ausbeute an Säure bei dieser Reaction sehr gering war, so habe ich mich aus Mangel an Material zu dem Buttersäurechlorid gewandt, wo ein viel günstigeres Resultat zu erwarten war.

In kochendes Buttersäurechlorid, wozu etwas Jod gesetzt war, leitete ich fünf bis sechs Stunden hindurch trockenes Chlorgas ein und destillirte nachher die Flüssigkeit bis 115° ab. Dieses Destillat wurde wieder der Einwirkung von Chlor unterworfen und abermals der flüchtigere Theil abdestillirt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis das, was bis 115° überdestillirte, nur einen kleinen Theil des zu der Reaction genommenen Butyrylchlorids ausmachte.

Bei der Destillation der gesammten gechlorten Producte wurde ein bis zu 150° siedender Theil abgesondert, und

*) Zeitschrift für Chemie 1868.

nach mehrmaliger fractionirter Destillation und Entfärbung durch Quecksilber war die Hauptmenge bei 127 bis 135° übergegangen. Daraus erhält man das *Chlorbutyrylchlorid* mit dem Kochpunkt 129 bis 132°. Es ist eine farblose Flüssigkeit mit einem Geruche, welcher etwas an Phosphorchlorür erinnert. Sein spec. Gew. bei 17° ist 1,257. Mit Wasser zersetzt es sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, aber schnell beim Erhitzen. Mit Alkohol zersetzt sich Chlorbutyrylchlorid augenblicklich und es entsteht chlorbuttersaurer Aethyläther.

Chlorbuttersäure wurde durch Zersetzung des Chlorbutyrylchlorids durch Erhitzen mit Wasser erhalten. Beim Abkühlen schied sich aus der Lösung eine schwere Oelschicht aus, welche nach nochmaliger Lösung in heißem Wasser abgeschieden und einige Tage lang im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurde. Sie zeigte keine Spur von Krystallisation. Sie ist eine dicke Flüssigkeit, welche schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, auch in Alkohol löslich ist. Durch ihre Unfähigkeit, zu krystallisiren, unterscheidet sich diese Chlorbuttersäure von der erwähnten krystallinischen, direct aus Buttersäure erhaltenen Chlorbuttersäure. Ob neben dieser letzteren auch die flüssige Chlorbuttersäure entsteht, habe ich noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Chlorbuttersaurer Aethyläther. — Bei vorsichtigem Zusatz von gechlortem Butyrylchlorid zu, in kleinem Ueberschuss im Verhältniß zur moleculären Quantität genommenem absolutem Alkohol entwickeln sich sogleich Ströme von Chlorwasserstoff und die Flüssigkeit muß dann abgekühlt werden. Nachdem die ganze Quantität des Chlorbutyrylchlorids zugesetzt worden, läßt man die Mischung in einem gut verschlossenen Gefäße einige Zeit stehen, wascht den gebildeten Aether mit Wasser und trocknet ihn dann mit Chlorcalcium. Nach wiederholter fractionirter Destillation wird ein Theil

bei 156 bis 160° gesammelt, welcher die Zusammensetzung des chlorbuttersauren Aethyläthers zeigt. Er ist schwerer als Wasser und hat bei 17°,5 1,063 spec. Gew. Er hat einen angenehmen fruchtartigen Geruch und ist unlöslich in Wasser. Mit concentrirter Barytlösung geschüttelt zersetzt er sich in Alkohol und ein Barytsalz, welches sich beim Kochen mit Wasser in Oxybuttersäure und Baryumchlorid spaltet.

Um die entsprechende Oxysäure darzustellen habe ich gechlortes Butyrylchlorid gewöhnlich zuerst in chlorbuttersauren Aether oder in Chlorbuttersäure umgewandelt. In beiden Fällen wurde die Ueberführung in Oxysäure durch Kochen mit Barytwasser vorgenommen, welches so lange hinzugesetzt wurde bis die Flüssigkeit nach halbstündigem Kochen noch alkalisch reagirte. Das weitere Verfahren war dasselbe, wie es oben bei der Darstellung der Oxyisobuttersäure beschrieben worden ist. Die ersten Aetherauszüge nach dem Abdestilliren des Aethers fangen nur nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum an zu krystallisiren. Sie enthalten noch eine flüssige, nicht näher untersuchte Säure (Crotonsäure?). Obgleich man aus den letzten ätherischen Auszügen eine ziemlich reine Oxysäure erhalten kann, wird doch niemals ein großer Verlust der Säure beim Abpressen umgangen, da die unreine Säure sehr zerfließlich ist. Sie wurde deshalb nach dem Abdestilliren des Aethers direct mit kohlensaurem Zinkoxyd gekocht. Aus einer heifs gesättigten Lösung krystallisirt das Zinksalz sehr characteristisch, und es genügt, es nochmals umzukrystallisiren, um das vollkommen reine Salz zu haben. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der wässerigen Lösung der Säure im Wasserbade und im Vacuum erhält man eine vollkommen weisse Säure, die man aus einer ätherischen Lösung krystallisiren lassen kann.

Da ich einigen Unterschied zwischen den Eigenschaften meiner Säure und denen der α Oxybuttersäure, wie die letztere von verschiedenen Chemikern beschrieben worden ist, bemerkt habe, so bin ich gezwungen gewesen, diese letztere Säure darzustellen, um sie mit der von mir dargestellten genau zu vergleichen. Es war dieß noch deshalb nothwendig, weil die bis jetzt existirenden Beschreibungen dieser Säure sehr oberflächlich und theilweise sich widersprechend sind.

Die Brombuttersäure wurde nach Friedel's Methode dargestellt. Ich bemerkte dabei, daß bei 130° — der Temperatur, welche nicht zu überschreiten vorgeschrieben ist, um ein reines Product zu erhalten — Brom keine Wirkung auf die Buttersäure ausübt. Bei 135° ist die Wirkung sehr schwach und nur bei 145° wird die Reaction in einigen Stunden vollendet. Im Widerspruch mit einigen Angaben habe ich beobachtet, daß die Brombuttersäure nicht ohne Zersetzung destillirbar ist, wie das auch schon Schneider bemerkt hat. Bis ungefähr 200° geht hauptsächlich die Buttersäure über, mit welcher die Brombuttersäure nur mechanisch übergerissen wird. Die unreine Bromsäure wurde in Aethyläther umgewandelt. Ein Theil davon mit dem Siedepunkt 173 bis 178° wurde durch Kochen mit Barytwasser in das Barytsalz der Oxybuttersäure übergeführt. Die vergleichenden Untersuchungen der beiden Säuren im freien Zustande, sowie auch ihrer verschiedenen Salze, zeigten, daß die Oxysäuren aus der Brombuttersäure und aus dem gechlorten Butyrylchlorid identisch sind. Ich kann noch zusetzen, daß ich mich durch einen Versuch überzeugt habe, daß eben dieselbe Oxybuttersäure erhalten wird, wenn man sie aus dem Producte der Einwirkung des Broms auf das Butyrylchlorid darstellt.

α *Oxybuttersäure* in reinem Zustande ist eine weiße krystallinische Substanz, welche an feuchter Luft zerfließt. Aus einer wässrigen Lösung krystallisirt sie über Schwefelsäure in sternförmig gruppirten feinen Nadeln, aus wässrig-ätherischer Lösung in kleinen flachen Prismen. Die Säure sublimirt schon unter 100° und setzt sich an den kalten Wänden des Gefäßes in Tropfen an, welche nach und nach krystallinisch erstarren. Die durch Abpressen gereinigte Säure schmilzt bei 43 bis 44° und bleibt einige Zeit nach dem Abkühlen noch flüssig. Sie beginnt bei 225° unter Zersetzung zu sieden. Das Thermometer steigt fortwährend bis 260° , wobei in dem Destillationsgefäß eine etwas braun gefärbte dicke Flüssigkeit bleibt, die in Wasser unlöslich ist. Die bei der Destillation übergegangene farblose Flüssigkeit krystallisirt sogar beim Abkühlen bis 0° nicht und ist nur theilweise in Wasser löslich. Durch Kochen derselben mit kohlensaurem Zinkoxyd wird sie aber in oxybuttersaures Zink übergeführt.

α *Oxybuttersaures Calciumoxyd*, $2(C_4H_7O_3) \cdot Ca + 6H_2O$, ist leicht in Wasser, besonders in heißem, löslich. Beim freiwilligen Verdampfen der Lösung krystallisirt es in warzenförmigen Massen von undeutlich krystallinischer Structur, aus weingeistiger Lösung in warzenförmigen Aggregaten, die aus feinen seideglänzenden Nadeln bestehen. Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 100° .

0,8900 Grm. an der Luft getrockneten Salzes verloren im Wasserbade 0,2615, was 29,3 pC. entspricht. Berechnet für $C_4H_7O_3$
 $= 30,50$ pC.

Oxybuttersaures Zinkoxyd krystallisirt aus heißer wässriger Lösung in charakteristischen warzenförmigen Aggregaten, die beim Zerreiben unter dem Mikroscope als Bündel erscheinen, welche aus feinen vierseitigen Prismen bestehen. Eben solche Bündel gruppiren sich bisweilen kreuzförmig.

Bei langsamer Krystallisation aus gesättigten Lösungen scheiden sich kleine nadelförmige Krystalle aus. Das krystallisirte Salz löst sich langsam in Wasser. Das bei 130° getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser mehr.

Drei Bestimmungen des Krystallwassers gaben 11,78, 11,81, 12,08 pC. Wasser. Berechnet für die Formel $2(C_4H_7O_2) \cdot Zn + 2H_2O = 11,72$ pC.

0,6955 Grm. des getrockneten Salzes enthielten 0,2108 ZnO; dies entspricht 24,31 pC. Zn. Berechnet 23,98 pC.

Oxybuttersaures Bleioxyd ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt schwer; es erinnert unter dem Mikroscope an das Zinksalz.

Oxybuttersaures Silberoxyd. — Dieses Salz ist ziemlich leicht in Wasser löslich und krystallisirt daraus in Drusen, welche aus vierseitigen flachen Prismen bestehen. Das getrocknete Salz wird nicht vom Lichte verändert.

0,392 Grm. des Salzes gaben 0,2660 AgCl; 0,6410 Grm. des Salzes gaben 0,4340 AgCl. Diesen Bestimmungen entsprechen 51,12 und 50,95 pC. Ag; oxybuttersaures Silberoxyd enthält 51,13 pC. Ag.

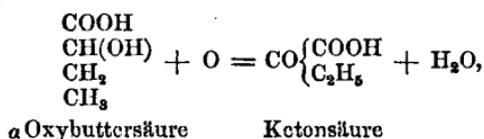
Fassen wir kürzlich Alles zusammen, was von den oben beschriebenen Untersuchungen gesagt wurde, so kommen wir zu den folgenden Resultaten. Die vier unter verschiedenen Namen und von verschiedener Abstammung bekannten Säuren: Butylmilchsäure, Acetonsäure, Dimethoxalsäure und Oxyisobuttersäure sind identisch, und ich will die von mir zuerst gebrauchte Benennung Oxyisobuttersäure für sie beibehalten, da sie mehr der jetzigen rationellen Nomenclatur entspricht, alle für diese Säure bekannten Entstehungsmethoden erklärt und auf mehr vielseitige chemische Beziehungen hinweist.

Die beiden Oxybuttersäuren, die aus der Acetoessigsäure und dem Propylenchlorhydrin entstehen, sind identisch. Ihre Structurformel ist $CH_3CH(OH)CH_2COOH$, und ich nehme für

sie den von Wislicenus vorgeschlagenen Namen β Oxybuttersäure an.

Das in dem Butyrylchlorid bei Gegenwart von Jod durch Chlor ersetzte Wasserstoffatom ist eben dasselbe, welches in der Buttersäure gegen Brom umgetauscht wird, und die aus Chlorbutyrylchlorid entstehende Oxybuttersäure ist aller Wahrscheinlichkeit nach α Oxybuttersäure $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$.

Ich beabsichtige, meine Untersuchungen darüber weiter zu verfolgen und besonders einige Umwandlungsproducte der Oxysäuren zu studiren. Bei der Oxydation z. B. der α Oxybuttersäure könnte man eine Ketonsäure der folgenden Gleichung gemäß erwarten :

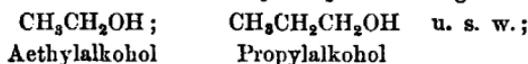


und wenn diese Ketonsäure keine stabile Verbindung wäre, was auch zu erwarten ist, so könnte eine gewisse Regelmäßigkeit in der Spaltung dieser Gruppe der Säuren existiren. Seitdem Kolbe die Oxydationsproducte der secundären Pseudoalkohole scharfsinnig vorausgesagt hat, ist die Oxydation in neuerer Zeit eine der wichtigsten analytischen Reactionen zur Erkennung der chemischen Structur einiger Gruppen organischer Körper geworden. Diese Reaction kann auch, zugleich mit einigen anderen, zur Unterscheidung einzelner Gruppen der großen Classe der Oxysäuren der fetten Reihe dienen. Wenn wir die wichtigsten chemischen Beziehungen dieser Säuren in Betracht nehmen, so kann man sie in drei Gruppen theilen. Die Classification ist auf dieselben Grundprincipien basirt, welche für die Classification der ein- und zweisäurigen Alkohole und fetten Säuren angenommen sind *) und die Gruppierung der Oxysäuren wird

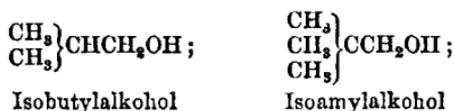
*) Vor einigen Jahren habe ich in meiner Schrift „Ueber die Isomerie

durch die Gruppierung der Glycole bestimmt, zu welchen sie in denselben chemischen Beziehungen stehen, wie die Säuren der fetten Reihen zu den einatomigen Alkoholen. Die Glycole hat Dossios in vier Gruppen vertheilt. Diesen Gruppen entsprechend werden wir nur drei Gruppen der Oxy-säuren haben :

der org. Verbindungen“ (in russischer Sprache) eine Classification der einsäurigen Alkohole vorgeschlagen, welche ich später persönlich auch einigen deutschen Chemikern mitgetheilt habe. Sie wurde von Einigen von ihnen als rational befunden und angenommen. Ich theile die Homologen des Methylalkohols in drei Hauptclassen : 1) normale Alkohole, welche ihr Kohlenwasserstoff-radical nach der Formel CH_3nCH_2 zusammengesetzt haben, z. B.

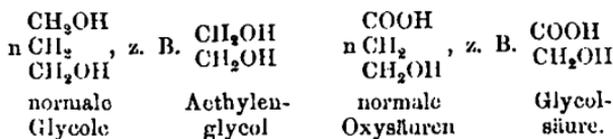


2) Isoalkohole, deren Radical neben der Gruppe (CH_2OH) eine Kohlenwasserstoffgruppe von verschiedenen Verkettungen enthalten können, z. B.

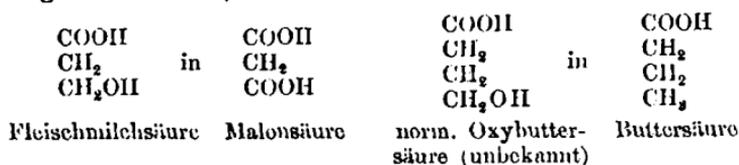


und 3) Pseudoalkohole. Diese unterscheiden sich von den zwei ersteren hauptsächlich dadurch, daß sie ihr Hydroxyl nicht mit CH_2 verbunden enthalten, sondern mit CH oder C. Es gehören hierher alle secundären und tertiären Alkohole nach der Classification von Kolbe. Meine Gruppierung dient hauptsächlich dazu, um kurz gefaßt die Haupteigenschaften der Alkohole, von welchen man spricht, in's Auge zu fassen. Man sagt gewöhnlich Isopropyl- oder Pseudopropylalkohol, Isobutylalkohol, indem man unter dem analogen Namen die Substanzen versteht, welche in ihrem chemischen Verhalten einen großen Unterschied zeigen. Ich nenne Isoalkohole die Verbindungen, welche alle Haupteigenschaften der Alkohole haben, z. B. Isobutylalkohol (Gährungsbutylalkohol), Isoamylalkohol (gewöhnlicher Amylalkohol) u. s. w., und verstehe unter Pseudoalkoholen diejenigen Verbindungen, welche nur theilweise die Eigenschaften der Alkohole haben, wie Pseudopropylalkohol aus Glycerin, Amylenhydrate u. s. w., und die der Haupteigenschaften : bei der Oxydation in die entsprechenden Aldehyde und Säuren überzugehen, ermangeln.

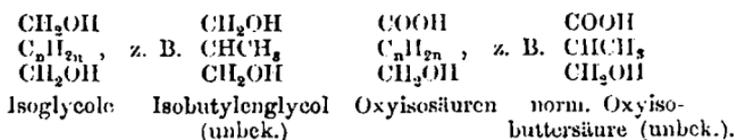
I. Gruppe :



Zu dieser Gruppe gehören nur zwei von den bis jetzt bekannten Säuren, und zwar die Glycolsäure und die Fleischmilchsäure. Diese Säuren werden dadurch characterisirt, dafs sie bei der Oxydation in die entsprechende zweibasische Säure und bei der Reduction in die normale fette Säure übergehen können, z. B.



II. Gruppe :



Diese Gruppen von Glycolen und Oxysäuren haben noch keine Repräsentanten. Die hierher gehörigen Oxysäuren werden bei der Oxydation in die zweibasische Isosäure und bei der Reduction in die fette Isosäure übergehen, z. B.

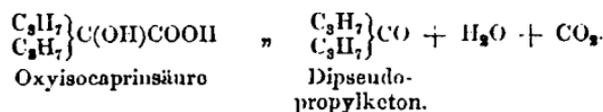
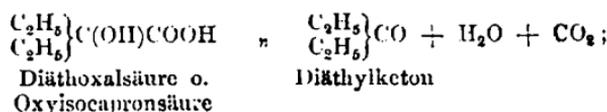
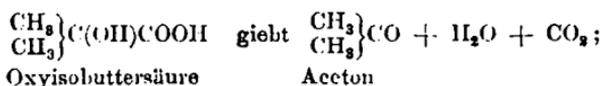


III. Gruppe.

Die zu dieser Gruppe gehörigen Glycole haben nur eines von den beiden Hydroxylradicalen mit CH_2 verbunden, das zweite aber ist mit CH oder C verbunden, was durch

eine allgemeine symbolische Formel, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$, ausgedrückt werden kann. Sie sind Hemipseudoglycole oder Paraglycole, und die ihnen entsprechenden *Paraoxysäuren* werden ihrerseits keine entsprechenden zweibasischen Säuren haben, in welche sie durch die Oxydation übergehen könnten. Hierher gehören die meisten bis jetzt bekannten Oxysäuren. Durch reducirende Agentien werden sie in die normalen oder Isosäuren der fetten Reihe übergeführt und ihr Verhalten bei der Oxydation wird wahrscheinlich erlauben, sie in zwei streng von einander unterschiedene Ordnungen zu zertheilen.

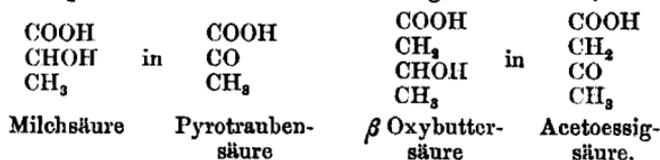
Ehe mir die Untersuchungen von Chapman bekannt waren, habe ich, von rein theoretischer Betrachtung ausgehend, die Oxydation der Oxyisobuttersäure und der Dimethoxalsäure untersucht. Die dabei erhaltenen Resultate stimmen vollständig mit denen von Chapman überein. Ein vorläufiger Versuch mit der von mir dargestellten *Oxyisocaprinsäure* (Dipseudopropyloxalsäure) hat gezeigt, dafs die *Paraoxysäuren*, welche Pseudoalkoholradicale enthalten, sich ebenso verhalten, wie *Paraoxysäuren* mit normalen Alkoholradicalen. Diese Untersuchungen zeigen, dafs die *Paraoxysäuren der ersten Ordnung, welche ihr alkoholisches Hydroxyl mit C verbunden enthalten, bei der Oxydation in Kohlensäure, Wasser und das entsprechende Keton zerfallen, z. B.*



Zu dieser Ordnung der Säuren gehören : die Oxyisobuttersäure, die Diäthoxalsäure, die Aethmethoxalsäure und die Diamoxalsäure.

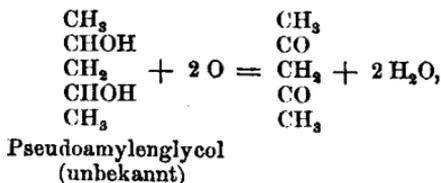
Die Paraoxysäuren der zweiten Ordnung enthalten ihr alkoholisches Hydroxyl mit CH verbunden. Hierher gehören : die Milchsäure, α und β Oxybuttersäure, die Amylohydroxalsäure und die Leucinsäure, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \left\{ \text{CHCH(OH)COOH} \right.$.

Das erste Stadium der Oxydation wird bei diesen letzten Säuren wahrscheinlich darin bestehen, dafs die Paraoxysäure in die entsprechende Ketonensäure übergeführt wird, z. B.



Bis jetzt sind nur die umgekehrten Reactionen bekannt, nämlich die Ueberführung der Ketonensäuren durch Reduction in die Paraoxysäuren. Die weitere Oxydation der Ketonensäuren wird, je nach der Structur der Säure, verschiedene Spaltungsproducte liefern.

Die Glieder der IV. Gruppe der Glycole, Pseudoglycole, haben keine entsprechende Oxysäuren, weil sie ihre Hydroxyle nur mit CH oder C verbunden enthalten. Die ersten werden wahrscheinlich bei der Oxydation in die Ketone der zweibasischen Säuren oder Diketone übergeführt, z. B.



die zweiten aber werden jedenfalls dabei gespalten.

Zu den Pseudoglycolen gehört das Hexylenglycol, welches unlängst von Wurtz aus Diallyl dargestellt wurde und welches wahrscheinlich die folgende Formel hat :



Die Feststellung einer Regelmäßigkeit der Umwandlungen der Oxysäuren bei ihrer Oxydation wurde sehr wünschenswerth. Dadurch wurde eine Diagnose für die Erkennung der Structur einer wichtigen und großen Classe der organischen Verbindungen gegeben.

e) Die Haloïdhydrine des Propylenglycols.

Das Chlorhydrin des Propylenglycols, welches ich für die Darstellung der β Oxybuttersäure gebraucht hatte, habe ich durch directe Verbindung des Propylens mit der unterchlorigen Säure dargestellt. Da die Darstellung der reinen Substanz nach dieser Methode meines Wissens noch nicht beschrieben worden ist, so halte ich es nicht für überflüssig, hier Einiges darüber mitzuthemen.

Das Propylen, welches zu dieser Darstellung diente, wurde immer durch Zersetzung des Jodpseudopropyls mit alkoholischer Kalilösung dargestellt und in Glasballons von 20 bis 30 Liter Inhalt gesammelt. Man gießt die Lösung der nach der Methode von Butlerow *) dargestellten unterchlorigen Säure hinein und läßt die hermetisch verschlossenen Ballons 5 bis 7 Tage lang an dunklem und kühlem Orte stehen, indem man sie von Zeit zu Zeit schüttelt. Die Flüssigkeit wird nachher aus einer Retorte so lange abdestillirt, bis das Destillat mit Glaubersalz gesättigt keine Oelschicht ausscheidet. Das Destillat ist eine wässrige Flüssigkeit, welche noch ein Oel enthält, von welchem sie befreit werden muß. Wenn man beim Erhitzen die wässrige Flüssigkeit

*) Diese Annalen CXLV, 272.

mit trockenem Glaubersalz sättigt, so scheidet sich auf der Oberfläche derselben eine Oelschicht aus. Das Oel wird abgehoben, mit concentrirtem doppelt-schwefligsaurem Natron geschüttelt, dann mit Potasche getrocknet und mehrmals fractionirt. Bei der Destillation fängt die Flüssigkeit an, bei 80° zu sieden und das Thermometer steigt bis 100° . Bei dieser Temperatur fängt das wässerige Chlorhydrin an zu destilliren und zwischen 120 und 130° geht die größte Quantität desselben über; aus der letzten Fraction wurde die reine Substanz mit dem Siedepunkt 127° erhalten.

Die Analyse gab 37,02 pC. Chlor; die Formel C_3H_6ClOH fordert 37,56 pC.

Das so erhaltene Chlorhydrin hat dieselben Eigenschaften wie das, welches Oser aus Propylenglycol mit Chlorwasserstoff dargestellt hat *). Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von süßlichem, etwas alkoholartigem Geruche und süßlichem Geschmacke. Es löst sich leicht in Wasser, mischt sich aber nicht mit demselben in allen Proportionen. Die wässerigen Alkalien zersetzen es sogleich in Propylenoxyd, die kohlen-sauren aber nur beim Erhitzen.

Wird Propylenoxyd mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure zusammengebracht, so verbindet es sich sogleich mit derselben zu dem entsprechenden Haloïdhydrin. Mit Jodwasserstoffsäure tritt sogar eine weitere Reaction ein (Reduction mit Jodausscheidung). Zur Darstellung des Propylenbromhydrins habe ich das Propylenoxyd mit etwas Wasser verdünnt und mit Bromwasserstoff gesättigt. Aus der mit kohlen-saurem Natron neutralisirten Flüssigkeit wurde das Bromhydrin mit Glaubersalz, wie oben gezeigt, ausgeschieden, mit geschmolzener Potasche getrocknet und rectificirt. Der bei 145 bis 148° übergegangene Theil wurde später zu der Reaction mit Cyankalium gebraucht.

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. 1, 253.

Es gab bei der Brombestimmung folgende Resultate : 0,7555 Grm. Subst. gaben 1,0095 AgBr; dies entspricht 56,86 pC. Brom. Für die Formel C_3H_5BrOH sind 57,55 pC. nothwendig.

Nach seinen äusseren Eigenschaften ist das Propylenbromhydrin dem Propylenchlorhydrin sehr ähnlich. Es löst sich nur etwas weniger in Wasser. — Um das Jodhydrin darzustellen wurde das Propylenoxyd mit etwas mehr als dem gleichen Volume Wasser verdünnt und Jodwasserstoff nur auf die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet. Wenn das Wasser eine stark saure Reaction angekommen hat, unterbricht man das Zuleiten des Jodwasserstoffs und setzt noch Wasser hinzu. Das gebildete Jodhydrin wird jetzt als eine schwere Oelschicht ausgeschieden. Das Oel wird mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und nachher von der wässerigen Lösung möglichst getrennt. Dann wurde aus einer Retorte mit gestossenem Glase unter 60 MM. Druck fractionirt. Bis 105° ging ein wasserhaltiges Oel über; bei dieser Temperatur ging der grösste Theil des Jodhydrins über und wurde besonders gesammelt und für die Jodbestimmung angewandt.

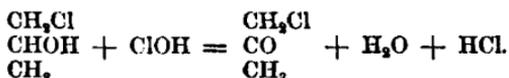
0,9525 Grm. Substanz gaben 1,1940 AgJ, entsprechend 67,73 pC. Jod. Die Formel C_3H_5JOH fordert 68,27 pC.

Das reine Propylenjodhydrin ist eine farblose Flüssigkeit von etwas stechendem Geruche, wenig in Wasser, aber leicht in concentrirter Jodwasserstoffsäure löslich. Es färbt sich bald dunkel, sogar wenn es vom Lichte geschützt ist.

Es wurde oben gesagt, dass bei dem Abdestilliren des wässerigen Chlorhydrins von dem Quecksilberoxychlorid neben der wässerigen Lösung des Chlorhydrins noch ein schweres Oel überdestillirt. Dieses Oel hat einen stark reizenden Geruch und bildet sich besonders dann in überwiegender Menge, wenn eine viel grössere Quantität oder eine viel concentrirtere Lösung der unterchlorigen Säure genommen wird. Die Untersuchungen dieses Oels haben gezeigt, dass es eine Mischung verschiedener Körper ist.

Schüttelt man es mit einer concentrirten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron, so verschwindet der unangenehme Geruch, indem das Oel theilweise gelöst wird. Wenn die ungelöst gebliebene Portion gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wird, so kann leicht aus den flüchtigeren Theilen ein Körper ausgeschieden werden, der alle Eigenschaften des Propylenchlorids hat. Das Vorhandensein des Propylenchlorids wurde auch durch die Analyse nachgewiesen.

Aus der mit doppelt-schwefligsaurem Natron erhaltenen Lösung läßt sich nur schwer alles darin enthaltene Oel mittelst kohlsauren Natrons wieder gewinnen; der größte Theil desselben wird dabei zersetzt. Destillirt man rasch die mit kohlsaurem Natron versetzte Lösung, so erhält man ein wässriges Destillat, woraus Glaubersalz eine Oelschicht ausscheidet. Diese wird abgehoben, getrocknet und fractionirt. Die Analysen der bei 116 bis 120° übergegangenen Portion zeigten, daß diese *gechlortes Aceton* war, worauf auch die Eigenschaften der Substanz hinweisen. Die Entstehung des gechlorten Acetons neben Chlorhydrin kann durch die oxydirende Wirkung der unterchlorigen Säure auf das gebildete Chlorhydrin erklärt werden, aber nur dann, wenn wir für das Chlorhydrin die ihm oben gegebene Formel annehmen :



Um diese Voraussetzung zu bestätigen, habe ich reines Propylenchlorhydrin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Die Reaction beginnt bei schwachem Erwärmen und geht sehr ruhig vor sich. Das gebildete gechlorte Aceton schwimmt auf der Oberfläche der grünen wässrigen Flüssigkeit als wasserhelle Schicht. Der starke Geruch des gechlorten Acetons erlaubt, diese Reaction für die Nachweisung

der kleinsten Quantität des Chlorhydrins anzuwenden, und sie kann auch zum Vorlesungsversuch gebraucht werden.

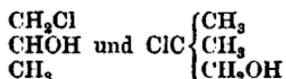
Das gechlorte Aceton zersetzt sich beim Schütteln mit concentrirten Alkalien und beim Erhitzen mit deren kohlen-sauren Salzen. Bei der Oxydation scheint nur eine orga-nische Säure gebildet zu werden und zwar die Essigsäure.

Diese Bildungsweise des gechlorten Acetons kann wahr-scheinlich für die Bildung homologer und analoger Verbindungen angewandt werden.

Wenn wir die Regelmäßigkeit, welcher die Zertheilung der einzelnen Gruppen der Elemente unterliegt, bei der so- genannten directen Verbindung der unterchlorigen Säure mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen suchen wollten, so müßten wir zu der Ueberzeugung kommen, dafs die jetzt bekannten Thatsachen keine bestimmte Antwort darauf geben können. Wir kennen die Verbindungen des Aethylens, des Propylens, des Butylens und des Amylens mit der unter- chlorigen Säure. Die erste Verbindung kann uns keine Antwort geben, wegen der symmetrischen Structur des Aethy- lens

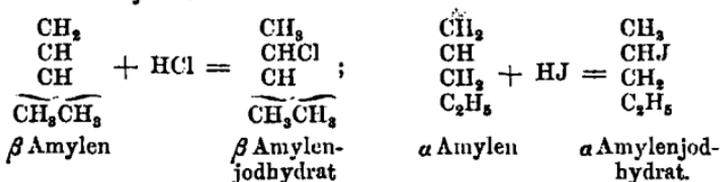
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$$

Die Betrachtung der Verbindungen des Propylens und des Butylens führt aber zu ganz widersprechenden Schlüssen. Aus den Formeln

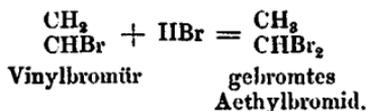


sehen wir, dafs das mehr electronegative Hydroxyl sich im ersteren Falle mit dem weniger hydrogenisirten Kohlenstoff- atome verbindet, sich aber ganz umgekehrt bei der Bildung des Butylenchlorhydrins verhält, wo es an der Seite des mehr hydrogenisirten Kohlenstoffs seinen Platz einnimmt. Die Ursache eines solchen Unterschiedes liegt wahrscheinlich

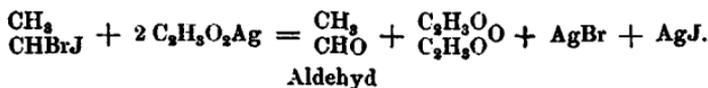
der beiden Amylene :



Dem allgemeinen Gesetz der Einflüsse der Haloide gemäß, auf das ich schon früher hinwies *), kann man erwarten, dass bei der Addition der Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäuren zu dem Vinylchlorür, gechlorten Propylen und anderen Analogem, sich das Haloid immer zu dem Kohlenstoffatom addiren werde, welches schon mit einem Haloid verbunden ist. Dieses Gesetz, welches aus dem Gesetze der Substitution abgeleitet wurde, ist seinerseits wirklich durch einige Thatsachen unterstützt. Reboul **) hat gefunden, dass das Product der Verbindung des Vinylbromürs mit dem Bromwasserstoff nicht mit dem Aethylenbromid, sondern mit dem gebromten Aethylbromid identisch sei. Daraus folgt, dass die Addition auf diese Weise vor sich geht :



Dieses wird auch durch eine Untersuchung von Pfaunder ***) unterstützt, welcher aus dem Producte der Verbindung des Vinylbromürs mit Jodwasserstoffsäure einen gebromten Alkohol darzustellen suchte, aber bei der Reaction mit essigsäurem Silberoxyd Aldehyd erhalten hat, was nur dann möglich ist, wenn die Verbindung eine Formel : $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHBrJ} \end{array}$ hat :

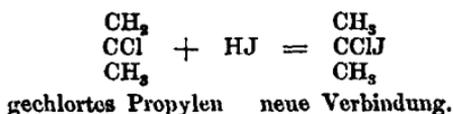


*) Diese Annalen CXLVI, 339.

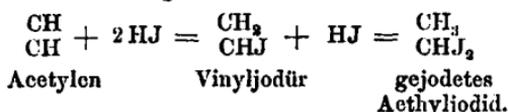
**) Compt. rend. 1867.

***) Bull. soc. chim. 1865, 242.

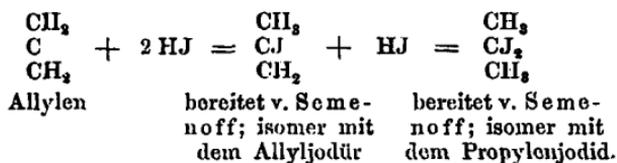
In einer vor Kurzem publicirten Arbeit von Oppenheim *) finden wir einen ähnlichen Fall. In der Absicht, einen gechlorten Propylalkohol zu erhalten, hat Oppenheim das Product der Verbindung des gechlorten Propylens mit Jodwasserstoff auf benzoësaures Silberoxyd einwirken gelassen. Aus dem dabei gebildeten Isomeren des benzoësauren Propylenoxyds entstand bei der Zersetzung mit Aetzkali Aceton. Die Reaction zeigt, dafs die mit dem Chlorjodpropylen isomere Verbindung C_3H_6ClJ nach der folgenden Gleichung gebildet wurde :



Die Isomerie der Verbindung, welche durch die Vereinigung des Acetylens mit zwei Moleculen des Jodwasserstoffs entsteht, mit dem Aethylenjodid zeigt, dafs auch in diesem Falle die Addition einer Haloïdwasserstoffsäure demselben Gesetze unterliege :



Darauf gestützt, können wir für die entsprechenden Allylenverbindungen die folgende Structurformel annehmen :



Aus dem Obenangeführten ersehen wir, dafs in gewissen Fällen dieselben Elementaratome, welche aus einem Molecule ausgeschieden wurden, nur nach einer anderen Ordnung wieder aufgenommen werden können, und wir haben also

*) Diese Annalen, Suppl.-Bd. VI, 359.

die Möglichkeit, ohne die elementare Zusammensetzung der Molecule zu verändern, nur durch zwei entgegengesetzte, auf einander folgende Reactionen, die chemische Structur des Körpers zu verändern. Das kann wahrscheinlich in nächster Zeit auch für die Erklärung einer sehr wichtigen chemischen Erscheinung, die unter dem Namen der molecularen Umlagerung der Atome bekannt ist, dienen.

Um dem Einwurfe zuvorzukommen, dafs die angeführten Formeln des Vinylchlorürs und einiger anderen ungesättigten Verbindungen willkürliche seien, mufs ich sagen, dafs alle diese Formeln und Folgerungen aus den Thatsachen abgeleitet sind, welche in meiner Schrift: „Materialien zu der Frage über die gegenseitigen Einflüsse der Atome in chemischen Verbindungen“, ausführlich besprochen worden sind. Ich beabsichtige, bald noch eine interessante Frage zu berühren, und zwar die über die Gesetze der Bildung der ungesättigten Verbindungen. Die Thatsachen lehren uns, dafs die dabei ausgeschiedenen elementaren Atome *immer von zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen abgerissen werden, mit welchen sie in einem gesättigten Molecule verbunden waren.*

Kasan, 10. Juli 1869.

Ueber einige Gährungs-Alkohole und Derivate derselben;

von *J. Pierre* und *E. Puchot*.

Ihrer ersten Mittheilung *) über den Propyl- und den Butylalkohol, welche unter den Producten der geistigen Gährung des Runkelrübensaftes vorkommen, und über Derivate

*) Vgl. diese Annalen CLI, 299. Die Alkohole waren durch oft wiederholte fractionirte Destillation geschieden.