

Methylparaoxybenzoësäure, welcher Säure nach den Arbeiten von Gräbe\*) die Stellung 1,4 zukommt, Binitrophenol dargestellt. Dabei, glaube ich doch, muss man naturgemäss annehmen, dass die eine Nitrogruppe an den Platz der Carboxylgruppe tritt. Berücksichtigt man ferner, dass das Orthonitrophenol, welches Körner\*\*) durch Oxydation in Chinon verwandelt hat, demgemäss nach Gräbe\*\*\*) die Stellung 1,2 haben muss, und dass dasselbe Binitrophenol liefert, so haben wir für letzteres die Stellung 1,2,4, woraus sich dann mit Nothwendigkeit für das flüchtige Nitrophenol, welches sich ja mit dem Orthonitrophenol zu Binitrophenol ergänzt, die Stellung 1,4 und der rechtmässige Anspruch auf den Namen Paranitrophenol ergibt. Interessant wäre es übrigens noch, wenn es gelänge, aus der Salicylsäure oder Metoxybenzoësäure mit der Stellung 1,2 nach V. Meyer\*\*\*\*) dasselbe Binitrophenol darzustellen (was allerdings Cahours†) beim Gaultheriaöl d. h. dem Methyläther der Salicylsäure vergeblich versucht hat), nicht dagegen aus der Orthoxybenzoësäure mit der Stellung 1,3.

## 222. W. E. Judson: Beiträge zur Geschichte der Trichloressigsäure und der Trichlorcrotonsäure.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium LXV.; eingegangen am 10. August.)

### Trichloressigsäure.

Die Trichloressigsäure wurde im Jahre 1838 von Dumas††) entdeckt und als Chloressigsäure (*acide chloracetique*) beschrieben. Er erhielt sie durch Einwirkung des Chlors auf Essigsäure im Sonnenlichte.

Die Säure wurde später (1844) weiter erforscht von Kolbe†††) dem wir die Kenntniss ihrer Darstellung aus Chlorkohlenstoff ( $C_2Cl_4$ ) durch gleichzeitige Einwirkung des Chlors und Wasser im Sonnenlichte aus Trichloracetylchlorid, und endlich durch Oxydation des Chlorals verdanken.

Für die in Folgendem beschriebenen Versuche wurde die Säure ausschliesslich aus Chloral gewonnen.

Man hat bisher für die Darstellung der Trichloressigsäure stets der starren Modification des Chlorals den Vorzug gegeben. Ich

\*) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. CXLIX. 27.

\*\*) Körner, Bull. Acad. R. Belg. 1867, 171.

\*\*\*) Gräbe, Ann. Chem. Pharm. CXLVI. 61.

\*\*\*\*) V. Meyer, Diese Berichte, Jahrg. III, 114—116.

†) Cahours, Ann. Chem. Pharm. LXIX, 280.

††) Dumas, Ann. Chem. Pharm., XXXII, 101.

†††) Kolbe, Ann. Chem. Pharm., XLIX 841, LIV 145.

finde, dass das flüssige Chloral ebenso gut, wenn nicht besser diesem Zwecke dient. In der That habe ich mich bei der Darstellung grösserer Mengen stets des flüssigen Chlorals bedient. Es löst sich in rauchender Salpersäure ohne irgend welche Reaction auf; lässt man die Mischung 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist die Umwandlung in Trichloressigsäure vollendet. Beim Erwärmen erfolgt die Oxydation in wenigen Augenblicken. Auch will ich bemerken, dass, obwohl genaue Versuche nicht vorliegen, die Ausbeute an Trichloressigsäure aus flüssigem Chloral grösser zu sein scheint als aus starrem.

Was die Reinigung der Trichloressigsäure anlangt, so gelingt sie einfach, wenn man nach dem Abdestilliren der Salpetersäure, die Flüssigkeit in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler längere Zeit zu einer dem Siedepunkt nahe gelegenen Temperatur erhitzt. Der Siedepunkt der Trichloressigsäure liegt nach meinen mit grossen Mengen angestellten Versuchen bei  $195^{\circ}$ .

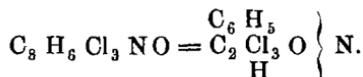
Bleisalz  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Von allen Salzen, die ich darzustellen versucht habe, das schönste und charakteristischste. Grosse rhombische Prismen, welche leicht löslich in Wasser sind, sich aber nur schwierig in Alkohol und noch schwieriger in Aether lösen. Das Salz wurde durch Neutralisiren einer concentrirten Lösung von Trichloressigsäure mit Bleicarbonat dargestellt. Für die Bleibestimmung wurde das Salz bei  $100^{\circ}$  getrocknet.

	Theorie.	Versuch.
Krystallwasser	3.28	3.30
Blei	38.90	38.66

Kupfersalz  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Wohlausgebildete dem Kupfervitriol ähnliche Krystalle, welche man durch sorgfältiges Neutralisiren von Trichloressigsäure mit Kupfercarbonat erhält; ein Ueberschuss von Kupfercarbonat muss vermieden werden, da er die Säure unter Chloroformentwicklung zersetzt. Das Salz verliert das Wasser über Schwefelsäure und selbst schon an der Luft; es wurden daher die aus der Lösung genommenen Krystalle für die Analyse einfach zwischen Fliesspapier getrocknet.

	Theorie.	Versuch.
Kupfer	11.9	11.60
Chlor	40.01	40.20

#### Trichloracetanilid.



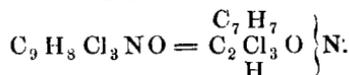
Die zur Bildung der Verbindung erforderlichen abgewogenen Mengen Anilin und Trichloracetylchlorid wurden in Gegenwart des 4

bis 6fachen Volums Aether mit einander in Berührung gebracht. Die Reaction ist äusserst heftig; die Mischung muss daher sehr langsam gemacht und überdiess für starke Kühlung Sorge getragen werden. Beim Abdampfen der vom chlorwasserstoffsäuren Aulin abfiltrirten ätherischen Lösung bleibt die Verbindung krystallinisch zurück. Aus heissem Alkohol wird sie in Gestalt silberglänzender Schuppen erhalten. In kaltem Wasser ist sie unlöslich, selbst in siedendem Wasser löst sie sich nur wenig auf.

Schmelzpunkt: 82°. Für die Analyse wurde der Körper im leeren Raume getrocknet.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	40.25	40.50
Wasserstoff	2.52	2.86
Chlor	44.65	44.30

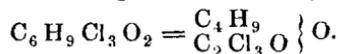
#### Trichloracettoluidid



Schöne, wohlausgebildete, sechsseitige, oft zolllange Prismen, dargestellt wie die entsprechende Anilinverbindung und auch von ähnlichen Eigenschaften. Schmelzpunkt 102°. Die Analyse bezieht sich auf die im luftleeren Raum getrocknete Substanz.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	42,77	42,44
Wasserstoff	3,16	3,36
Chlor	42,17	42,45.

#### Trichloressigsäure-Isobutyläther



Farblose, durchsichtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, schwerer wie Wasser, bei 187—189° siedend. Zur Darstellung wurden 2 Mol. Isobutylalkohol, 2 Mol. Trichloressigsäure und 1 Mol. Schwefelsäure längere Zeit digerirt, der Aether alsdann abdestillirt, mit einer Lösung von Natriumcarbonat, dann mit Wasser gewaschen und schliesslich über Chlorcalcium getrocknet.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	32,80	32,90
Wasserstoff	4,10	4.60
Chlor	48,51	48,52

## Trichlorcrotonsäure.

Diese interessante Säure ist erst vor Kurzem von den HH. Krämer und Pinner\*) entdeckt worden; sie entsteht bei der Oxydation des Crotonchlorals, welches sich bekanntlich bei der Einwirkung des Chlors auf den Aldehyd *par excellence* bildet.

Die aus dem Crotonchloral dargestellte Trichlorcrotonsäure krystallisirt in farblosen strahlenförmig vereinigten Nadeln, welche bei 44° schmelzen; der Erstarrungspunkt liegt bei 40°. Wie die Trichloressigsäure wirkt die Crotonverbindung zerstörend auf die Epidermis. Die Trichlorcrotonsäure nimmt 33 pCt. Wasser auf; andererseits bedarf 1 Th. Säure nicht weniger als 25 Th. Wasser zur Lösung.

Was die Darstellung der Trichlorcrotonsäure anlangt, so mag noch bemerkt werden, dass die Oxydation des Crotonchlorals leichter erfolgt als die des gewöhnlichen Chlorals. Gleichwohl stellt sich beim Mischen von Crotonchloral mit Salpetersäure nicht alsbald Reaction ein; diese erfolgt aber, mehr oder weniger stürmisch, nach Verlauf einiger Zeit, und es ist deshalb zur Mässigung derselben empfehlenswerth, das Gefäss in kaltes Wasser zu stellen. Erfolgt beim Mischen des Crotonchlorals mit Salpetersäure alsbald eine heftige Reaction, so ist dies ein Zeichen, dass das Chloral nicht rein ist, dass ihm wahrscheinlich andere gechlorte Producte beigemischt sind. Auch ist die aus solchem minder reinem Chloral gewonnene Säure mit fremden Substanzen gemischt; namentlich kann sie oft Tage lang stehen, ohne zu krystallisiren. Oft bleibt nichts anderes übrig, als ein Paar Krystalle reiner Trichlorcrotonsäure in die Flüssigkeit zu werfen, um überhaupt Krystalle zu erhalten.

Die Natur der flüssigen die Krystallisation der Trichlorcrotonsäure hindernden Substanzen habe ich bis jetzt nicht näher ermitteln können. Ich glaubte Anfangs, dass die Mono- und Dichlorcrotonsäure flüssig seien, und dass diese beiden letzteren der Trichlorcrotonsäure beigemischt sein könnten. Allein diese mindergechlorten Säuren scheinen nicht weniger krystallinisch zu sein, als die Trichlorcrotonsäure. Durch die Einwirkung von Zink- und Salzsäure wird der Trichlorcrotonsäure mehr oder weniger Chlor entzogen, die entstehenden Producte sind ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit, besonders schön krystallisirt die Monochlorcrotonsäure, welche ich bei einem Versuche erhalten habe. Diese Säure schmilzt bei 95°. Die Chlorbestimmung ergab 29,10 pCt., die Formel  $C_4H_5ClO_2$  verlangt 29,46 pCt. Chlor.

Die zu meinen Versuchen verwendete Trichlorcrotonsäure war aus reinem Chloral (vom Siedepunkt 165—168°) dargestellt; sie siedete constant zwischen 236—238°.

Die Metallsalze der Trichlorcrotonsäure sind minder charakteri-

\*) Krämer und Pinner diese Berichte Jahrg. III. 383.

stisch, als die der Trichloressigsäure. Ich habe mich begnügt, das Kalium- Ammonium, Blei- und Silbersalz darzustellen.

**Kaliumsalz**  $\text{KC}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$ . Bei der Darstellung muss das Kaliumcarbonat langsam und in kleinen Portionen zu nicht allzucoucentrirter Säure gesetzt werden, um jede Wärmeentwicklung zu vermeiden, welche die partielle Zersetzung der Säure veranlassen würde. Das sehr hygroskopische Salz krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Prismen, welche in Alkohol und Aether schwerlöslich sind. Das Salz wurde bei  $100^\circ$  getrocknet.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	21,09	20,84
Wasserstoff	0,88	1,29

**Ammoniumsalz**  $(\text{H}_4\text{N})\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$ . Das Salz krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen Schuppen. Löslich in Wasser und Alkohol, schwerlöslich in Aether. Für die Analyse wurde das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz angewendet.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	23,24	22,94
Wasserstoff	2,9	3,4

**Bleisalz**  $\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Dieses ist das charakteristischste Salz der Trichlorcrotonsäure: es besitzt nämlich, wie die Mehrzahl der der Oelsäurereihe angehörigen Bleisalze, die Eigenschaft, sich in Aether zu lösen; auch in Alkohol ist es löslich, schwerlöslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser. Zur Darstellung wurde eine ätherische Lösung der Säure mit einem Ueberschuss frischgefällten Bleicarbonats geschüttelt, das ungelöste Carbonat abfiltrirt und die ätherische Lösung verdampft. Beim langsamen Verdampfen des Aethers krystallisirt das Salz in büschelförmig verzweigten Nadeln. Für die Krystallwasserbestimmung wurde das *in vacuo* getrocknete Salz auf  $100^\circ$  erhitzt. Kohlenstoff-, Wasserstoff und Bleibestimmung beziehen sich auf das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz.

	Theorie.	Versuch.
Krystallwasser	5,80	5,90
Kohlenstoff	16,43	16,11
Wasserstoff	0,68	1,06
Blei	35,41	35,19

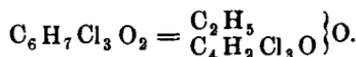
**Silbersalz**  $\text{AgC}_4\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_2$ . Diese schön krystallisirte Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten. Eine mässig verdünnte Lösung von Trichlorcrotonsäure wurde mit ein Paar Grammen gut ausgewaschenen Silberoxyds versetzt und von dem Niederschlage abfiltrirt. Auf diese Weise war jede Spur von Chlorwasserstoffsäure, die der Trichlorcrotonsäure so hartnäckig anhängt, vollständig entfernt. In die klare Lösung wurde nunmehr Silbernitrat gegossen und

Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zugesetzt. Der krystallinische Niederschlag, welcher sich ausschied, wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und *in vacuo* getrocknet.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	16,18	16,23
Wasserstoff	0,67	1,09
Silber	36,42	36,44

Beim Kochen mit Wasser wird das trichlorcrotonsäure Silber, wie gleich weiter unten näher angegeben werden soll, zersetzt.

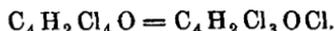
### Trichlorcrotonsäure-Aethyläther



Die Bildung des Aethers erfolgt durch Digestion gleicher Moleculc Säure und Alkohol in geschlossener Röhre bei 100°. Schon nach Verlauf einiger Stunden hat sich die Flüssigkeit in zwei Schichten geschieden, von denen die untere der gebildete Aether, die obere das ausgeschiedene Wasser ist. Der Aether wird mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch Destillation gereinigt. Angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und schwerer wie Wasser. Der Siedepunkt liegt bei 212°.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	33,10	32,85
Wasserstoff	3,21	3,60
Chlor	48,96	49,11

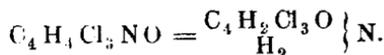
### Chlorid der Trichlorcrotonsäure



Diese Verbindung wurde durch Behandlung der Säure mit Phosphortrichlorid erhalten. Die Reaction, welche bei der Trichloressigsäure mit so grosser Leichtigkeit von Statten geht, vollendet sich bei der Trichlorcrotonsäure selbst durch mehrtägige Digestion der Mischung bei 120° unter Druck nur schwierig und unvollkommen. Erst durch mehrmaliges Fractioniren des Destillationsproductes konnte eine einigermassen constant (zwischen 162 und 166°) siedende farblose Flüssigkeit von erstickendem Geruch erhalten werden, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Trichlorcrotonsäurechlorids besass. Von Wasser, in dem es untersinkt, wird das Chlorid nur langsam zersetzt, von Alkohol augenblicklich unter Bildung von Trichlorcrotonsäure-Aether, ebenso von Ammoniak, Anilin und Toluidin, welche alsbald die Ausscheidung des Amids, des Anilids und Toluidids bedingen.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	23,07	22,93
Wasserstoff	0,96	1,39
Chlor	68,26	67,86

## Trichlorcrotonamid



Die Darstellung aus dem Chloride der Trichlorcrotonsäure ist bereits angegeben worden. Da die Verbindung in kaltem Wasser schwer löslich ist, so braucht man nur das Chlorid mit wässriger Amiakflüssigkeit zu übergiessen; der Salmiak bleibt in Lösung. Zur Reinigung wird das Amid aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus alkoholischer sowohl als ätherischer Lösung wird es in silberglänzenden Schuppen erhalten. Schmelzpunkt 96°.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	25,46	25,40
Wasserstoff	2,12	2,60
Chlor	56,49	56,65

Die HH. Krämer und Pinner bemerken in ihrer Abhandlung über das Crotonchloral und die Trichlorcrotonsäure\*), dass sie bei den Analysen dieser Verbindungen stets einen nicht unbeträchtlichen Wasserstoffüberschuss erhalten haben. Dieser ist in der That so hoch, dass, wollte man die Analyse allein als maassgebend betrachten, man glauben könnte, man habe es nicht mit Croton- sondern mit Butylverbindungen zu thun, und nur im Hinblick auf die Versuche im grossen Ganzen entschieden die genannten Chemiker sich für die Auffassung der neuen Körper als Crotonderivate. Auch meine Analysen dieser chlorreichen Körper haben stets einen Ueberschuss von Wasserstoff geliefert, der aber gleichwohl nicht anreichend ist, um irgend welche Zweifel über die Natur dieser Verbindungen zu lassen, welche durch alle Zahlen, die ich erhalten habe, unzweideutig als Crotonverbindungen charakterisirt werden.

Hierfür spricht auch auf das Bestimmteste, was ich bisher über die Zersetzungsproducte der Trichlorcrotonsäure beobachtet habe.

Es wurde bereits oben erwähnt, dass sich das Silbertrichlorcrotonat beim Kochen mit Wasser zersetzt. Um die Producte dieser Zersetzung genauer zu studiren, wurde eine grössere Menge des Silbersalzes in einem Kolben, dem ein Rückflusskühler angepasst war, mit Wasser erhitzt. Alsbald zeigte sich eine lebhaft Gasentwicklung, und in dem Kühlapparat condensirten sich ölige Tropfen, welche mit den verdich-

\*) Krämer und Pinner, diese Berichte Jahrg. III, 386.

treten Wasserdämpfen in den Kolben zurückflossen. Das entwickelte Gas erwies sich als Kohlensäure, und die Umbildung konnte als vollendet angesehen werden, als die Kohlensäureentbindung beendet war. Das Product der Reaction wurde nun der Destillation unterworfen. Mit den Wasserdämpfen ging das schon erwähnte ölige Product über; der weisse in Wasser unlösliche Rückstand in der Retorte bestand aus reinem Chlorsilber.

Dichlorallylen  $C_3H_2Cl_2$ . Die bei der Zersetzung des trichlorcrotonsäuren Silbers erhaltene ölige Flüssigkeit ist unlöslich in Wasser, in dem sie untersinkt. Vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet, riecht sie angenehm aromatisch; aber schon nach kurzer Frist nimmt sie einen höchst widerlichen Geruch an, der lebhaft an den des Kohlenoxychlorids erinnert.

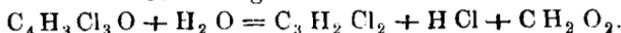
Der sehr constante Siedepunkt der Flüssigkeit liegt bei  $78^\circ$ . Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche unzweideutig auf die oben angegebene Formel hinweisen.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	33,02	33,00
Wasserstoff	1,83	2,45
Chlor	65,13	64,63

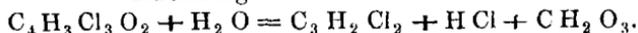
Die Verbindung lässt sich mithin als ein zweifach gechlortes Allylen auffassen. Im Sinne dieser Auffassung musste sie ohne Schwierigkeit Brom aufnehmen, eine Voraussetzung, welche der Versuch unzweifelhaft bestätigt.

Das zweifach gechlorte Allylen ist ein ganz allgemeines Zersetzungsproduct der Trichlorcrotonsäure, welches sich nicht nur aus dem Silbersalze bildet, sondern auch durch die Einwirkung der verdünnten Alkalien entsteht. Es ist offenbar identisch mit dem chlorhaltigen Producte, welches die HHrn. Krämer und Pinner\*) durch Behandlung des Crotonchlorals mit Barythydrat erhalten haben. Die Eigenschaften stimmen vollkommen überein und auch die Bildungsweise ist in beiden Fällen völlig analog. Bei der Entstehung aus dem Chloral treten als Nebenproducte Salzsäure und Ameisensäure auf, bei der Umbildung der 1 Atom Sauerstoff mehr enthaltenden Trichlorcrotonsäure sind die complementären Producte, Salzsäure und Kohlensäure.

Umbildung des Crotonchlorals.



Umbildung der Trichlorcrotonsäure.



Lässt man auf eine wässrige Lösung von Trichlorcrotonsäure einen Ueberschuss von Silberoxyd oder auch von Alkali einwirken, so ist die Ausbeute an Dichlorallylen nur eine geringe, indem dieser

\*) Loc. cit. S. 388.

Körper weitere Metamorphosen erleidet, welche ich bis jetzt zu entwirren noch nicht im Stande gewesen bin.

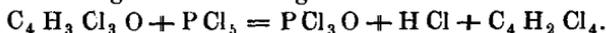
### Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf das Crotonchloral.

Schliesslich möge hier noch eines Versuches gedacht werden, welcher das Verhalten des Crotonchlorals zum Phosphorpentachlorid zum Gegenstande hat. Zu diesem Ende wurden 50 Grm. Crotonchloral und 70 Grm. Pentachlorid in einer Retorte mit Rückflusskühler gemengt und längere Zeit bei einer Temperatur von 110 bis 120° erhalten.

Die digerirte Flüssigkeit wurde nunmehr destillirt. Der Siedepunkt lag zwischen 130 und 210. Sie wurde mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Auch jetzt noch erwies sie sich bei der Destillation als eine Mischung verschiedener Substanzen aus der sich aber durch Fractionirung ein bei 200° siedender Körper isoliren liess. Dieser Körper ist sauerstofffrei. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen der Formel  $C_4H_2Cl_4$ .

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	25.00	24.73
Wasserstoff	1.00	1.28
Chlor	73.95	74.10

Hiernach wäre sie als ein vierfach chlorirtes Crotonylen aufzufassen und die Leichtigkeit, mit der die Verbindung sich Brom aneignet, ist dieser Auffassung jedenfalls günstig. Ihre Bildung würde alsdann einfach nach der folgenden Gleichung stattfinden



Ich beabsichtige über diese Verbindung weitere Untersuchungen anzustellen.

### 223. G. Krämer: Ueber die Produkte der Einwirkung des Chlors auf Aldehyd.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

In No. 12 dieser Berichte findet sich in Friedel's Correspondenz aus Paris die Bemerkung, dass Hr. Wurtz in Folge der Arbeit von Dr. Pinner und mir die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd auf Neue studirt hat und trotz des veränderten Verfahrens seine schon früher erhaltenen Resultate bestätigen kann. Jeden Unbefangenen, dem diese Notiz zu Gesicht kommt, muss es ohne Zweifel Wunder nehmen, dass eine so einfache Operation, wie die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd, in den Händen verschiedener Chemiker so völlig abweichende Resultate liefern kann, und da Hr. Wurtz mit Recht zu den Autoritäten in der Chemie zählt, so wird ein Jeder, welcher