

Eisen und Essigsäure wirken auf die Verbindung beim gelinden Erwärmen heftig ein und die mit Kali übersättigte Flüssigkeit entwickelt den Geruch nach flüchtigen Ammoniakbasen. Die Untersuchung der entstehenden Base wird für die Beurtheilung der Constitution unserer Verbindung von Wichtigkeit sein.

Mit starker wässriger Kalilauge 2 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erhitzt, verschwand das Oel bis auf eine kleine Menge; diese bestand wahrscheinlich aus unangegriffener Substanz, insofern die selbe bei der Probe mit Kalium einen beträchtlichen Stickstoffgehalt ergab. Die unbedeutende Oelschicht wurde abgehoben und die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; hierbei schied sich ein schweres, hellgelbes Oel ab, das sich am Boden des Gefässes ansammelt, sich in Alkalien löst und durch Säuren aus der Lösung wieder ausgefällt wird. — Die angesäuerte Kalilösung, von dem schweren Oele abgehoben, schied aus Jodkaliumlösung Jod ab und entfärbte Kaliumpermanganatlösung, dieselbe scheint also salpetrige Säure zu enthalten.

Ausser der beschriebenen Fraction enthält das Rohprodukt der Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodamyl noch höher und niedriger siedende Antheile, jedoch in wesentlich geringerer Menge. Eine ganz unbedeutende Quantität (1 Gramm von 46 Grammen Rohprodukt) ging zwischen 80 und 100° über.

Wir enthalten uns jeder Speculation über die Constitution unserer Verbindung, bevor wir nicht durch die Bestimmung der Dampfdichte und die eingehende Untersuchung der bei Einwirkung von Kali und von nascirendem Wasserstoff entstehenden Umsetzungsprodukte hierzu Material gewonnen haben. Wir beabsichtigen sodann, die Einwirkung des salpetrigsauren (und salpetersauren) Silbers auf andere Halogenverbindungen, wie Aethylenbromid, Chloreasigäther, Dinitrochlorbenzol\*), Benzylchlorid etc. zu untersuchen.

Stuttgart, l. chem. Laboratorium des Polytechnicums, März 1871.

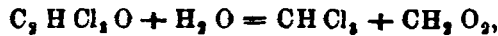
### 57. A. Pinner: Zur Constitution des Crotonchlorals.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, C; vorgetragen vom Verfasser.)

Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht, wie Krämer und ich vor fast zwei Jahren nachgewiesen haben, (Ber. III. 386). Crotonchloral,  $C_4 H_3 Cl_2 O$ , welches in den meisten Eigenschaften sich

\*) Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) wirkt bei 130° im Oelbade im offenen Kolben, ruhig auf salpetrigsaures Silber ein. Als nach stüdigem Erhitzen die Temperatur des Oelbades sich zufällig um einige Grade steigerte, trat eine Explosion ein, welche das Oelbad weit in die Luft schleuderte.

dem gewöhnlichen Chloral oder Acetochloral analog verhält. So bildet es ein schön krystallisirendes Hydrat, geht durch Oxydation in Trichlorcrotonsäure über, und wird durch Alkalien zersetzt. Aber während das gewöhnliche Chloral in Chloroform und Ameisensäure gespalten wird:



entsteht aus dem Crotonchloral neben Ameisensäure Salzsäure und Dichlorallylen:



Das Dichlorallylen nimmt, wie wir in der oben angeführten Arbeit bereits angegeben haben, mit Leichtigkeit und unter bedeutender Temperaturerhöhung noch zwei Atome Brom auf, um sich in ein gechlortes und gebromtes Propylen umzuwandeln; versucht man dagegen mit Hilfe höherer Temperatur mehr Brom einzuführen, so findet keine Addition, sondern eine Substitution von Brom statt, es gelingt auf diesem Wege nicht, bis zu dem vom Kohlenwasserstoff  $C_3 H_8$  sich ableitenden Chlor-Bromsubstitut emporzusteigen.

Ich habe versucht, den Wasserstoff des Dichlorallylens durch Brom zu ersetzen und diesem Chlor-Bromkohlenstoff alsdann Brom bis zur Sättigung zu addiren. Das Dichlordibrompropylen  $C_3 H_2 Cl_2 Br_2$  wird durch alkoholische Kalilauge zersetzt. Es wird  $H Br$  abgespalten und es entsteht eine bei  $143^\circ$  siedende, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit  $C_3 H Cl_2 Br$ , Dichlormonobromallylen. Diese Flüssigkeit nimmt, ebenso wie das Dichlorallylen, schon nach kurzer Zeit einen phosgenartigen, unangenehmen Geruch an, wahrscheinlich von einer geringen Zersetzung durch den Sauerstoff der Luft herrührend. (Es wurden nur das Chlor und das Brom bestimmt und der Theorie nahe kommende Zahlen gefunden: das Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber betrug 253,31%, das reducirte Silber 170,16%, nach der Berechnung hätten gefunden werden sollen 252,66%  $Ag Cl Br$  und 172,34%  $Ag$ ).

Das Dichlormonobromallylen nimmt, mit Brom versetzt, zwei Atome  $Br$  auf und verwandelt sich in einen schön krystallisirenden Körper, dessen Dämpfe die Augen sehr stark zu Thränen reizen. Seine Zusammensetzung ist  $C_3 H Cl_2 Br_3$ , also Dichlortribrompropylen. (Gefunden 244,83%  $Ag Cl Br$  und 154,63%  $Ag$ , berechnet 244,54%  $Ag Cl Br$  und 155,17%  $Ag$ ). Fügt man zur Lösung dieses Körpers in Alkohol alkoholische Kalilauge, so scheidet sich alsbald Bromkalium aus, jedoch entsteht nicht unter Bromwasserstoffsäureabspaltung das Dichlordibromallylen, sondern es treten die zwei addirten Bromatome aus und man erhält wieder das bei  $143^\circ$  siedende Dichlormonobromallylen. Digerirt man jedoch das Dichlortribrompropylen mit Brom in geschlossener Röhre mehrere Stunden lang bei ca.  $160^\circ$ , so entweicht beim Oeffnen der Röhre viel Bromwasserstoffsäure, es ist das

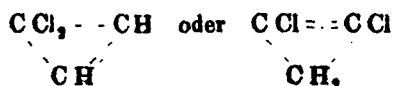
letzte H-Atom durch Brom verdrängt worden und man erhält eine Flüssigkeit  $C_3 Cl_2 Br$ , Dichlortetrabrompropylen. Trotz des überschüssigen Broms hat also keine Addition von Brom stattgefunden, das substituierte Propylen war das Endprodukt der Sättigung mit Brom.

Vor kurzer Zeit erhielt ich beim Zersetzen nicht ganz reinen Crotonchlorals mittelst Natronlauge neben Dichlorallylen, welches bei  $78^\circ$  siedet, ein höher siedendes Chlorid, welches das früher vergebens gesuchte Trichlorpropylen  $C_3 H_3 Cl_3$  ist. Obgleich es mir bei der geringen Quantität, welche mir zur Verfügung stand, nicht möglich war, es vollkommen rein darzustellen, so zeigen doch die Zahlen, welche ich erhalten habe, unzweifelhaft auf diesen Körper hin.

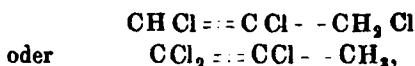
Gefunden:	Theorie für $C_3 H_3 Cl_3$ :
C = 26,35	24,74
H = 2,67	2,06
Cl = 71,35	73,20

Die Dampfdichte wurde zu 67 gefunden, berechnet sich jedoch auf 72,75. Dieses unreine Trichlorpropylen stellt eine angenehm riechende, bei  $138 - 140^\circ$  siedende Flüssigkeit dar, welche auch nach längerer Zeit ihren angenehmen Geruch behält und nicht den phosgenartigen annimmt. Natronlauge wirkt in der Kälte wenig darauf ein, alkoholische Kalilauge jedoch verwandelt es schon nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Chlorkalium in Dichlorallylen. Setzt man Brom hinzu, so scheint anfangs keine Einwirkung stattzufinden, allmählig wird jedoch die Flüssigkeit farblos und zwar bei wiederholtem Zusatz so lange, bis auf ein Molekül des Trichlorpropylens ein Mol. Brom hinzugefügt worden ist. Das Trichlorpropylen addirt also Brom und verwandelt sich in ein substituiertes Propan.

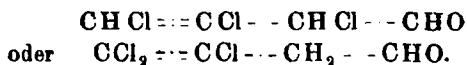
Aus den beiden Thatsachen, dass das Dichlorallylen nur zwei Atome Brom aufzunehmen im Stande ist und sich nicht mehr in ein substituiertes Propan verwandeln lässt, dass hingegen das Trichlorpropylen ohne Schwierigkeit in ein Propansubstitut übergeführt werden kann, lässt sich der Schluss ziehen, dass das Dichlorallylen eine ringförmige Bindung besitzt, entweder



Wegen der Schwierigkeit, mit welcher das letzte H durch Brom ersetzt wird, bin ich geneigt, der zweiten Formel den Vorzug zu geben, weil nach der ersten Formel kein Grund vorhanden ist, weshalb die beiden H ungleich fest an Kohlenstoff gebunden sein sollen. Es wäre also dann das Trichlorpropylen, aus welchem durch Salzsäureabspaltung das Dichlorallylen entsteht, folgendermassen constituiert:



endlich das Crotonchloral selbst:



Bei Annahme dieser Constitutionsformel lässt sich ferner die Thatsache mit Leichtigkeit erklären, dass durch Reduction nur zwei Chlor durch Wasserstoff ersetzt werden, das dritte Chloratom hingegen, und zwar das am mittleren Kohlenstoff gebundene, haften bleibt, wie Krämer und ich bei der Crotonsäure, Hr. Saruow, einer mündlichen Mittheilung zufolge, beim Crotonchloral selbst es nachgewiesen haben.

#### 58. C. Bischoff und A. Pinner: Ueber Trichlormilchsäure und Trichlorangelactinsäure.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, Cl.; vorgetragen von Hrn. Bischoff.)

##### Erste Mittheilung.

In der im vorletzten Hefte der Berichte der Gesellschaft gemachten vorläufigen Mittheilung zeigten wir, dass wir bei der Einwirkung von Blausäure oder Blausäure und Salzsäure auf Chloral einerseits zu einer directen Verbindung von Chloral und Blausäure gelangt seien, andererseits zu einer Säure, die wir als Trichlormilchsäure constatirt haben. Wir hatten uns bis dahin mit der Untersuchung der ersten dieser beiden Verbindungen, die wir Chloralcyanhydrat genannt, nicht weiter eingehend beschäftigt; und da Hr. Hagemann, dem letzten Berichte zufolge, sich schon genauer mit den Eigenschaften dieses Chloralabkömmlings vertraut gemacht hat, haben wir die weitere Untersuchung dieses Körpers unterlassen. Die ersten Resultate dagegen, die uns die begonnene eingehende Untersuchung der Trichlormilchsäure geliefert hat, theilen wir im Folgenden der Gesellschaft mit.

Die Veranlassung zu der Arbeit gab die in der vorläufigen Mittheilung schon erwähnte Notiz von Städeler, dass durch Blausäure und Salzsäure aus Chloral eine syrupartige, der Milchsäure ähnliche Säure entstehe. Den vielen Analogien zufolge, die Chloral und Aldehyd in ihren Derivaten zeigen, konnte dies nur eine dreifach chlorirte Milchsäure sein.

Wir digerirten nun Chloral, Blausäure und Salzsäure längere Zeit am aufrechtstehenden Kühler und dampften das Gemenge auf dem Wasserbade ab. Nach einiger Concentration und nach dem AuskrySTALLISIREN der ersten Salmiakkrystalle trübte sich die bis dahin klare Flüssigkeit, und alsbald schied sich ein licht-gelblich gefärbtes Oel aus,