

413. O. Wallach und A. Boehringer: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Crotonchloral.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns¹⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Cyankalium auf Chloral bei Gegenwart von Alkohol eine so reichliche Menge von Dichloressigäther gebildet wird, dass diese Reaction als beste Darstellungsmethode für jenen Aether angesehen werden muss. Nachdem es sich ferner erwiesen hatte, dass nach derselben Methode auch andere Aether der Dichloressigsäure leicht sich darstellen lassen, z. B. der Methyläther, wenn man nur, statt mit einer gewöhnlichen alkoholischen Lösung von Chloral zu arbeiten, eine methylalkoholische Lösung nimmt, schien noch der Nachweis Interesse zu haben, ob eine entsprechende Einwirkung auch zwischen anderen gechlorten Aldehyden und Cyankalium stattfindet. Wir liessen zu diesem Zweck Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Crotonchloral einwirken, in der Hoffnung, den Aether der noch nicht bekannten Dichlorcrotonsäure zu erhalten.

Die Reaction zwischen Cyankalium und der Lösung des Crotonchlorals verlief auch thatsächlich ganz ebenso, wie beim Acetochloral. Die Masse erwärmte sich lebhaft; es trat ein starker Geruch nach Blausäure auf, und, als nach beendeter Einwirkung das Reactionsprodukt mit Wasser versetzt wurde, schied sich ein Säureäther als schweres Oel am Boden des Gefässes ab. Dies Product mit Wasser gewaschen, mit Wasserdämpfen überdestillirt, getrocknet und dann rectificirt, zeigte in seiner Hauptmenge einen Siedepunkt von 176° bis 178°.

Nach den vorliegenden Angaben ist das aber der Siedepunkt des Monochlorcrotonsäureäthers, und eine Chlorbestimmung machte es unzweifelhaft, dass wir diese Verbindung unter den Händen hatten.

Um die diesem Aether entsprechende Säure mit der schon bekannten Monochlorcrotonsäure vergleichen zu können, haben wir den aus dem Crotonchloral gewonnenen Aether mit concentrirter wässriger Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 140—150° erhitzt. Die Verseifung geht auf diese Weise sehr glatt von statten, und nach dem Erkalten finden sich die Röhren mit schönen, glänzenden Krystallen der freien Säure angefüllt. Letztere ist in heissem Wasser sehr viel löslicher, als in kaltem und kann durch Krystallisation leicht von anhaftenden Verunreinigungen getrennt werden; sie sublimirt in schönen langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 96° liegt. Die Analyse ergab:

¹⁾ O. Wallach, diese Ber. VI, 114.

Berechnet für Monochlorcrotonsäure.		Gefunden.	
		I.	II.
C	39.83	39.16	39.84
H	4.15	4.74	4.64.
Theorie.		Versuch.	
Ag	45.67	45.83.	

Ein Theil der Säure wurde in das Bleisalz, ein anderer in das Silbersalz verwandelt. Ersteres krystallisirt schlecht, letzteres giebt, aus heissem Wasser umkrystallisirt, lange weisse Nadeln und zeigt eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Für das Silbersalz wurde gefunden:

Nach diesen Versuchen kann es nicht zweifelhaft sein, dass bei Einwirkung von Cyankalium auf Trichlorcrotonsäure nicht Dichlorcrotonsäure, sondern Monochlorcrotonsäure — beziehungsweise deren Aether — entsteht, und dass diese Monochlorcrotonsäure mit derjenigen identisch ist, welche Sarnow¹⁾ durch directe Reduction aus der dreifach gechlorten Säure dargestellt hat.

Der Umstand nun, dass Cyankalium auf Crotonchloral in der Weise einwirkt, dass mit Leichtigkeit dem letzteren zwei Atome Chlor gleichzeitig entzogen werden, weist, ebenso wie die directe Reducirbarkeit der Trichlorcrotonsäure zu Monochlorcrotonsäure durch Zink, darauf hin, dass die drei Chloratome in der dreifach gechlorten Säure nicht an ein Kohlenstoffatom gebunden, sondern vertheilt sind. Bei dieser Annahme wären für die Trichlorcrotonsäure folgende drei Formeln möglich²⁾:

- 1) $\text{CCl}_2\text{H} - \text{CH} = \text{CCl} - \text{COOH}$
- 2) $\text{CCl}_2\text{H} - \text{CCl} = \text{CH} - \text{COOH}$
- 3) $\text{CClH}_2 - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{COOH}$.

Als wesentlicher Anhaltspunkt für die wahre Constitution der Säure muss nun die Bildung von Dichlorallylen aus derselben erscheinen.

Die bisherigen Untersuchungen wiesen auf die Existenz zweier Allylene hin:



¹⁾ Diese Ber. IV, 731. Ann. d. Chem. u. Pharm. 164, 97.

²⁾ Dass die Constitution der Crotonsäure aus Aldehyd und Cyanallyl (Smp. 72°), derselben, welche Sarnow aus der Trichlorcrotonsäure (l. c.) erhielt, als $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ zu betrachten ist, muss nun wohl nach den Arbeiten von Kekulé (diese Ber. III, 604) und namentlich Kekulé und Rinne (diese Ber. VI, 376) als bewiesen gelten, und es kann die Constitution $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$, welche Pinner seinen Betrachtungen über denselben Gegenstand (cf. diese Ber. V, 208, 213) noch zu Grunde gelegt hat, von der Discussion definitiv ausgeschlossen werden.

Wch.

³⁾ Cf. Pinner, diese Ber. V, 207.

[Für die Existenz eines dritten möglichen Allylens $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ sind zwar Andeutungen vorhanden; aber es fehlt noch ein sicherer Anhaltspunkt, der das nähere Eingehen auf dasselbe rechtfertigen könnte]. Das erstere kann zwei, das zweite drei Bichloro-derivate geben. Bei Annahme der Formel (a) für Allylen würde die Formel (1) für Chlorcrotonsäure sehr unwahrscheinlich sein, weil aus ihrer Structur sich die Bildung von Dichlorallylen nicht glatt ableiten lässt. Die Formel (b) für Allylen lässt dagegen alle drei Formeln für Trichlorcrotonsäure in Rücksicht auf Dichlorallylenbildung aus derselben zu. Daher kann das Entstehen dieser Verbindung selbst nicht zur Entscheidung der vorliegenden Constitutionsfrage benutzt werden; wohl würde aber die Kenntniss der Stellung der Chloratome in dem entstandenen Dichlorallylen die Frage, welche Constitution der Trichlorcrotonsäure zukomme, entscheiden lassen.

Auch für die von Sarnow und uns erhaltene Monochlorcrotonsäure hat man die Wahl zwischen drei Formeln:

- 1) $\text{CH}_3 \text{---} \text{CCl} = \text{CH} \text{---} \text{COOH}$
- 2) $\text{CH}_3^1 \text{---} \text{CH} = \text{CCl} \text{---} \text{COOH}$
- 3) $\text{CClH}_2 \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} \text{COOH}$.

Sarnow¹⁾ giebt der Formel (1) und (2) den Vorzug vor (3), weil das letzte Chloratom sich nur schwierig ersetzen lässt, und meint, dass dies Verhalten zu der Annahme berechtigt, „dass das Cl hier an ein C gebunden sei, an welchem kein H hängt, denn in diesem Falle würde ja, wie z. B. die substituirten Benzole bewiesen, das Cl ganz besonders fest gehalten.“ Dagegen lässt sich wohl aber einwenden, dass im Benzolkern doch ganz andere Bedingungen für die feste Bindung der Atome gegeben sind, als im vorliegenden Falle, und dass gerade für die Constitution (3) der Umstand schwer in's Gewicht fällt, dass für die Fettkörper bisher allgemein die Beobachtung gemacht worden ist, dass die Halogene um so leichter herauszunehmen sind, je näher sie einer stark sauren Atomgruppe, wie COOH, stehen.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, würde in einer Chlorcrotonsäure $\text{CH}_2 \overset{1}{\text{Cl}} \text{---} \overset{2}{\text{C}}\text{Cl} = \overset{3}{\text{C}}\text{Cl} \text{---} \text{COOH}$ das Cl in der Stelle 2 und 3 besser ersetzt werden können, als in der Stelle (1), und damit würde auch gerade diese Formel für die Trichlorcrotonsäure an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Ist man dieser Annahme geneigt, so würde natürlich auch umgekehrt die Frage, wie das Dichlorallylen aus einer solchen Chlorcrotonsäure constituirte ist, leicht zu entscheiden sein.

¹⁾ Diese Ber. IV, 732. Ann. d. Chem. u. Pharm. 164, 98.