

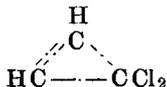
die gewünschte Lösung finden. Es kommt wesentlich darauf an, ein gut charakterisirtes, greifbares Produkt zu finden, welches erlaubt, aus sich die Entstehung der Uvinsäure, Brenzweinsäure, Essigsäure, Uvitonsäure (?), Uvitinsäure, Oxalsäure und Kohlensäure zu erklären. (Die Bildung der Oxalsäure erwies sich bei Versuchen, welche im geschlossenen Rohr ausgeführt wurden, als unwesentlich, wenigstens berechtigt ihre geringe Menge zu diesem Schluss). Dass die Brenzweinsäure (fertige) nicht Träger all dieser Umwandlungen ist, habe ich früher schon bewiesen.

Ruhrort, 11. Juli 1875.

287. A. Pinner: Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dichlorallylen.

(Vorgetr. vom Verfasser.)

Rauchende Salpetersäure wirkt äusserst energisch auf Dichlorallylen ein, jeder Tropfen $C_3H_2Cl_2$, den man in die Säure fallen lässt, bringt darin ein heftiges Zischen hervor. Ich habe mich mit dieser Reaction, bei welcher durch die gleichzeitige oxydirende Wirkung der Salpetersäure und die Wirkung der Untersalpetersäure mehrere schwer von einander zu trennende Produkte entstehen, die je nach der kaum zu regulirenden Energie der Reaction ausserordentlich wechseln und deshalb der Erforschung unüberwindliche Schwierigkeiten darzubieten schienen, längere Zeit beschäftigt, bis es mir bei einer Operation gelang, in eigenthümlicher Weise einen Körper rein darzustellen und dadurch den Process fast vollständig aufzuklären. Obwohl die Untersuchung keineswegs abgeschlossen ist, vielmehr jetzt ein erhöhtes Interesse gewonnen hat, will ich doch die Resultate, welche ich bisher erlangt habe, veröffentlichen, weil sie mir eine Bestätigung der vor 14 Tagen aufgestellten Hypothese, dass das Dichlorallylen eine ringförmige Bindung



besitze, zu sein scheinen.

Lässt man Dichlorallylen tropfenweise in durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlte, rauchende Salpetersäure ganz langsam hineinfallen, so erhält man schliesslich eine klare Lösung, welche in vieles Wasser gegossen, ein schweres, grün gefärbtes Oel zu Boden sinken lässt. Das Wasser selbst erweist sich stark salzsäurehaltig, es ist daher ein Theil des Dichlorallylens vollständig zerstört worden. Das Oel ist mit Wasserdämpfen destillirbar, in trockenem Zustande jedoch der Destillation unterworfen, beginnt es bei ca. 120° unter Ausstossung starker, rother Dämpfe zu kochen und geht fast vollständig, stets unter

dieser partiellen Zersetzung, über, während das Thermometer ununterbrochen und ohne irgendwo einen stationären Siedepunkt anzuzeigen bis gegen 200° steigt. Eine Reinigung dieses Oeles, welches einen stechenden, an Chlorpikrin erinnernden und die Augen stark angreifenden Geruch besitzt, hat mir nicht gelingen wollen. Gleichwohl wurde das Rohprodukt häufiger analysirt und dabei Zahlen erhalten, aus denen ich anfangs keinen Schluss ziehen konnte. Nachdem das Eintreten von Stickstoff in das Molekül constatirt war, wurden gefunden für C = 19.51 pCt., 19.56 pCt., 19.96 pCt., für H = 2.37 pCt., 2.57 pCt., 2.43 pCt., für N, dessen Bestimmung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war, weil der Körper ausserordentlich leicht NO entwickelte: 10.43 pCt., 11.11 pCt. und 12.81 pCt., für Cl = 43.73 pCt. Addirt man die gefundenen Procentzahlen der vier Bestandtheile und rechnet den an 100 pCt. fehlenden Rest als Sauerstoff, so stellt sich die gefundene Menge Stickstoff zu der berechneten Menge Sauerstoff wie 1 : 2, es war demnach die Gruppe NO_2 in dem entstandenen Produkte enthalten.

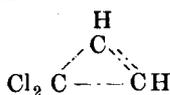
Um eine fassbare Substanz daraus zu erhalten, habe ich das Oel von einer zweiten Operation der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure unterworfen, in der Weise, dass es mit Sn und mässig starker HCl mehrere Tage hindurch unter häufigem Schütteln zusammenblieb. Dabei verringerte sich das Volumen des Oeles zum Theil, es nahm eine hellgelbe Farbe an und liess sich nach dem Abscheiden von der Zinnsalzlösung und dem Trockenen, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden, destilliren. Es destillirte jetzt zwischen $130\text{--}200^{\circ}$, und nach einigem Fractioniren sammelten sich grössere Quantitäten zwischen $130\text{--}140^{\circ}$ und zwischen $190\text{--}195^{\circ}$ an. Der niedriger siedende Theil erwies sich stickstofffrei und enthielt 73.7 pCt. Cl, d. h. es war fast reines Trichlorpropylen $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, welches 73.2 pCt. verlangt. Mit etwas Kalilauge behandelt siedete es bei 120° und war nun reines Trichlorpropylen (Cl gefunden 73.1 pCt, berechnet 73.2 pCt.). Demnach war der den Siedepunkt erhöhende Körper nichts anderes als ein höher gechlortes Produkt.

Der über 190° siedende Antheil erstarrte beim Erkalten zu einer kampherähnlichen Krystallmasse und besass den dem Chlorpikrin ähnlichen Geruch. Er ist in Alkohol äusserst leicht löslich und krystallisirt erst nach vollständiger Verdunstung des Alkohols. Seine Analyse kann sowohl auf ein dreifach gechlortes Nitropropan, als auch ein Nitropropylen gedeutet werden. Es erfordert

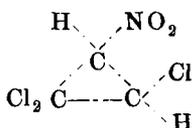
Trichlornitropropan:	Gefunden:	Trichlornitropropylen:
$\text{C}_3 = 18.7$ pCt.	19.44 pCt.	$\text{C}_3 = 18.9$ pCt.
$\text{H}_4 = 2.1$ pCt.	2.1 pCt.	$\text{H}_2 = 1.05$ pCt.
$\text{Cl}_3 = 55.3$ pCt.	56.3 pCt.	$\text{Cl}_3 = 55.9$ pCt.
$\text{N} = 7.3$ pCt.	7.65 und 7.58 pCt.	$\text{N} = 7.35$ pCt.
$\text{O}_2 = 16.6$ pCt.		$\text{O}_2 = 16.8$ pCt.

Wie man sieht, passen die gefundenen Zahlen mit Ausnahme des Wasserstoffs besser auf Trichlornitropropylen, und in der That bin ich überzeugt, dass wir es hier mit einem Propylderivat zu thun haben. Schon beim Crotonchloral und seinen nächsten Abkömmlingen ist der Wasserstoff stets zu hoch gefunden worden, weshalb Hr. Krämer und ich Anfangs es unentschieden lassen mussten, ob das vermeintliche Crotonchloral nicht etwa Butylchloral sei, bis ein genaues Studium die Existenz des Crotonchlorals unzweifelhaft nachwies.

Unser Nitroprodukt würde sich aber noch ausserdem als Propylderivat viel besser in das System einreihen. Wie aus der im letzten Hefte der Berichte enthaltenen Abhandlung hervorgeht, ist das Dichlorallylen wahrscheinlich



constituirt, es würde demnach das Trichlornitropropylen

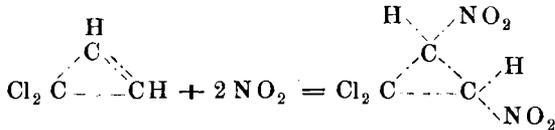


sein, wobei das Chlor durch die Zerstörung eines Theiles des Dichlorallylens geliefert wird. Eine wesentliche Stütze findet überdies die Annahme, dass wir es mit einem derivirten Propylen zu thun haben, in dem Verhalten unseres Körpers gegen Kali- oder Natronlauge. Er wird nämlich gerade so wie sämtliche bis jetzt aus dem Dichlorallylen erhaltenen Additionsprodukte durch Natronlauge unter HCl Abspaltung zersetzt und zum Allylenabkömmling zurückgeführt. Auf Zusatz von Natronlauge zu dem Nitrokörper erhält man neben Kochsalz ein bei 162° siedendes, süsslich, hinterher ein wenig stechend riechendes Oel, welches in der Analyse 23.32 pCt. C, 2.31 pCt. H, 8.34 pCt. N und 48.5 pCt. Cl ergab, während die Verbindung $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{NO}_2$ 23.27 pCt. C, 0.65 pCt. H, 9.09 pCt. N und 46.1 pCt. Cl verlangt.

Dass das Trichlornitropropylen in dem Rohprodukt der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dichlorallylen in der That enthalten und somit der Reduction durch Zinn und Salzsäure entgangen ist, nicht aber erst dieser Reduction seine Entstehung verdankt, habe ich ausser durch die Analyse des Rohprodukts, wenn auch von einer anderen Operation, auch dadurch zu constatiren gesucht, dass ich eine kleine Quantität des Rohproduktes, die mir noch zur Verfügung stand, direct mit Natronlauge versetzte und der Destillation unterwarf. Dabei erhielt ich ein Oel, welches ohne Zersetzung zwischen 130 und 180° siedete, und dessen von 160—180° siedender Theil in der Analyse Zahlen gab, welche deutlich auf ein Dichlornitroallylen $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{NO}_2$

hinweisen, wengleich der Körper noch nicht in reinem Zustande erhalten war. Diese Reaction, die ich leider erst in letzter Zeit ausgeführt habe, will ich später mit grösseren Mengen Materials wiederholen, um den ganzen Process völlig aufzuklären. Es versteht sich von selbst, dass das Dichlornitroallylen durch Salzsäureabspaltung aus dem Trichlornitropropylen entstanden ist, und dass dieser Vorgang derselbe ist, wie bei fast sämmtlichen Stoffen, die vom Dichlorallylen durch Addition zweier Atome oder Atomgruppen entstanden sind, welche wie bekannt durch Natronlauge meist aus C_3H_6 -Abkömmlingen wieder in C_3H_4 -Abkömmlinge zurückgeführt werden.

Ich glaube deshalb, dass der chemische Process, welcher bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Dichlorallylen sich vollzieht, zweierlei Art ist. Es werden einerseits zu dem Chlorallylen lediglich die NO_2 -Gruppen zweimal hinzuaddirt:



andererseits wird durch die Oxydation eines Theils des Dichlorallylens und die Entstehung von Chlor veranlasst, sowohl Chlor als die Nitrogruppe hinzuaddirt, so dass Trichlornitropropylen entsteht. Das entstandene Dichlordinitropropylen zersetzt sich lebhaft beim Erhitzen und verhindert somit die Reinigung des Rohprodukts, während das Trichlornitropropylen unzersetzt flüchtig ist. Zuweilen gelingt es unter Umständen, deren Aufklärung ich später versuchen werde, das einfach nitrierte Produkt in so hervorragender Menge zu erhalten, dass seine Reindarstellung gelingt, wenn auch erst durch theilweise Reduction. Wie diese Reduction bei den zwei verschiedenen Stoffen verläuft, ist vorläufig unbekannt, da ich reine Stoffe zur Reduction noch nicht habe verwenden können.

Dass wir es aber mit einem wahren Nitrokörper zu thun haben, ist, obwohl ich die Reduction mit reiner Substanz bis jetzt aus Mangel an Material nicht habe ausführen können, so doch sicher gestellt dadurch, dass zu gleicher Zeit bei der partiellen Reduction, welche ich unternahm, um eine fassbare Substanz zu erhalten, der dem Trichlornitropropylen entsprechende Amidokörper entsteht und als Zinndoppelsalz in Lösung sich befindet. Er wurde nach den üblichen Methoden (Abscheiden des Zinns durch H_2S , Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade, wobei freilich, wie ich leider zu spät beobachtete, durch Zersetzung des salzsauren Salzes der grössere Theil der Substanz sich verflüchtigte, und Freimachen der Base durch Natronlauge) aus der Lösung gewonnen, und ich erhielt ein Oel, das in Wasser etwas löslich ist, ohne Zersetzung siedet, einen schwach ammoniakalischen

Geruch besitzt, mit HCl sich zu einem ausserordentlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol löslichen Salz vereinigt, das in feuchtem Zustande schon unter 100° in seine Componenten zerfällt, und mit PtCl₄ ein in gelben Prismen krystallisirendes, in Wasser und Alkohol ziemlich leicht lösliches Doppelsalz bildet, dessen Analyse 26.25 pCt. Pt, 9.21 pCt. C, 2.52 pCt. H, 4.09 pCt. N ergab, während die Formel (C₃H₂Cl₃NH₂HCl)₂PtCl₄ 26.97 pCt. Pt, 9.81 pCt. C, 1.36 pCt. H, 3.81 pCt. N verlangt.

Auf diese Thatsachen gestützt, halte ich es vorläufig für erwiesen, dass durch die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Dichlorallylen Nitroproducte entstehen, behalte mir jedoch die Klarstellung aller noch nicht geklärten Thatsachen für später vor.

Berlin, Laboratorium der Königl. Thierarzneischule.

288. A. Pinner: Ueber Chloracrylsäureäther. Entstehung der Malonsäure aus demselben.

Zweite Mittheilung. Vorgetragen vom Verfasser.

Vor etwa einem Jahre habe ich der Gesellschaft in einer vorläufigen Mittheilung (Ber. VII, 250) einige Resultate vorgelegt, welche ich bei der Reduction der Trichlormilchsäure durch Zink erhalten hatte. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure hatte ich nämlich nicht, wie zu erwarten war, Monochlormilchsäureäther, sondern den durch Wasserabspaltung daraus entstandenen Chloracrylsäureäther:

$$\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_3\text{O}_3(\text{C}_2\text{H}_5) + 4\text{H} = \text{C}_3\text{H}_2\text{ClO}_2(\text{C}_2\text{H}_5) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$$

bekommen. Ich hatte damals natürlich nur das Hauptprodukt untersucht und veröffentlicht. Seitdem habe ich mancherlei Erfahrungen über diese nicht uninteressante Entstehung des Chloracrylsäureäthers gesammelt. Allein da diese noch lange nicht zum Abschluss gekommen sind, so hätte ich mit der Publication mich nicht übereilt, zumal ich in der erwähnten vorläufigen Mittheilung, deren Bedeutung ja keine andere sein kann, als dass man mit einer bestimmten Reaction noch weiter beschäftigt ist, einen Schutz zu finden hoffte für die ruhige Fortsetzung meiner Arbeit. Trotzdem habe ich (leider etwas verspätet) in dem diesjährigen Aprilhefte unserer Berichte (S. 434) eine kurze Notiz unseres Petersburger Correspondenten gefunden, in welcher angegeben ist, dass Hr. Rudneff sich mit demselben Gegenstande beschäftigt, obwohl er meine vorläufige Mittheilung kannte. Hr. Rudneff giebt an, dass er nicht Chloracrylsäureäther bei der Reduction des Trichlormilchsäureäthers erhalten habe, sondern Mono- und Dichlormilchsäureäther (durch einen Druck- oder Schreibfehler