

### 145. O. Wallach und P. Hunäus: Zur Kenntniss der gechlorten Acrylsäuren.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.  
(Vorgetragen in der Sitzung von O. Wallach.)

Vor einiger Zeit wurde von dem Einen von uns mitgetheilt<sup>1)</sup>, dass bei der Reduction des Chloralids mit Wasserstoff neben einigen anderen Verbindungen als Hauptprodukt eine Dichloracrylsäure gewonnen worden sei. Da es wünschenswerth war, letztere noch unbekannte Säure und alle gleichzeitig entstehenden Produkte zu studiren, so wurde Hr. Th. Heymer veranlasst, diese Untersuchung aufzunehmen und er konnte unter den Reactionsprodukten schon mit Sicherheit neben einer zweifach gechlorten eine einfach gechlorte feste Säure nachweisen. Da Hr. Heymer indess diese Untersuchung nicht zu Ende führen konnte, so haben wir, um in die vorliegenden Verhältnisse Klarheit zu bringen, dieselbe wieder aufgenommen und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

Aus Chloralid, welches in Alkohol suspendirt ist, gewinnt man unter den früher (l. c.) schon erwähnten, anderen Orts ausführlicher zu beschreibenden Reactionsbedingungen eine Flüssigkeit, welche neben Aldehyd, wässerigem Alkohol und Chlorzink eine geringe Menge von Säureäthern und ein organisches Zinksalz enthält. Diese Flüssigkeit wird für sich oder mit Wasserdämpfen der Destillation unterworfen. Man erhält ein Destillat (I), welches Aldehyd, Alkohol und die Säureäther enthält. Der Rückstand, eine wässrige Lösung von Zinksalzen, wird mit concentrirter Salzsäure versetzt und die in Freiheit gesetzten, zum Theil sofort ölig sich ausscheidenden organischen Säuren mit Aether ausgeschüttelt. Nach Entfernung des Aethers hinterbleibt ein schweres Oel (II), aus welchem beim Stehen eine Säure in dichten Krystallmassen (IIa) anschießt. Die abgessenen Mutterlaugen (IIb) setzen bei längerem Stehen zwar immer noch Krystalle ab, bleiben aber bei gewöhnlicher Temperatur der Hauptmenge nach flüssig und sind mit Wasserdämpfen fast gar nicht flüchtig.

Die Krystalle IIa wurden wiederholt aus Chloroform umkrystallisirt; die Säure setzt sich dabei gewöhnlich in feinen Nadeln ab, unter günstigen Bedingungen aber auch in prismatischen, glänzenden Krystallen, von welchen Hr. Dr. Bodewig eine Messung vorzunehmen die Güte hatte. Derselbe theilt uns darüber Folgendes mit:

„Prismatisch ausgebildete Krystalle des monosymmetrischen Systems.

**Axen-Verhältniss:**

$$a : b : c = 1.139 : 1 : 0.5209$$

$$\beta = 86.36.$$

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 1580.

Beobachtete Formen:

$$p = \infty P(110); m = \infty (011).$$

Normale Winkel:

	Gemessen.	Berechnet.
* p : p vorne	97° 20'	
* p : m vorne	67° 37'	
* m : m (an c)	54° 55'	
* m : p hinten	72° 39' (approx.)	71° 51'.

Die Krystalle dunsten an der Luft rasch ab, wodurch die Flächen rund und matt werden, wesshalb genaue Messungen nicht möglich sind. Dieselben spalten unvollkommen nach (110). Die Auslöschungsrichtungen stehen auf den Prismenflächen schief, auf einem zur Prismenzone senkrechten Schlitze diagonal. Im convergenten Lichte zeigen die Krystalle auf den Prismenflächen und auf den dazu senkrechten Schlitze lebhaftere Farbenerscheinungen, welche eine starke Dispersion der optischen Axen andeuten.“

Diese Säure löst sich schwer in Wasser, ungemein leicht in Aether und Chloroform, ist sehr flüchtig, zersetzt sich beim Destilliren und schmilzt bei 76—77°. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt und dann rasch abgekühlt, erniedrigt die wieder erstarrte Substanz ihren Schmelzpunkt auf 63—64°. Die letztere Modification der Säure geht beim Aufbewahren aber wieder in die höher schmelzende über.

Die Analysen, welche von der Substanz ausgeführt wurden, stimmen gut für eine Bichloracrylsäure.

Gefunden wurde u. a. . . . .	25.8 pCt. C	1.8 pCt. H	50.2 pCt. Cl.
Berechnet für Bichloracrylsäure .	25.5	1.4	50.4
- - Bichlorpropionsäure	25.2	2.8	49.6
- - Bichlormilchsäure .	22.6	2.5	44.6

Ihrer Bildung aus Chloralid nach muss der Säure die Constitution  $\text{C Cl}_2 = \text{CH CO}_2 \text{H}$  zugeschrieben werden. Bemerkenswerther Weise wird die Annahme, dass man es hier mit einer Acrylsäure zu thun hat, durch eine Reaction, welche man erwarten sollte, nicht bestätigt. Es ist uns nämlich nicht gelungen, weder bei niederer, noch in zugeschmolzenen Röhren bei höherer Temperatur an die in Chloroform gelöste Säure oder ihren Aether Brom zu addiren. Der starke Procentgehalt an Chlor scheint demnach der Aufnahme des Halogen entgegenzuwirken. Durch dies abweichende Verhalten können aber die Resultate der Analysen um so weniger zweifelhaft werden, als auch alle Analysen von den Derivaten der Säure durch ihren Wasserstoffgehalt auf das Vorhandensein einer doppelten Kohlenstoffbindung hindeuten. Folgende Derivate wurden bis jetzt dargestellt.

Bichloracrylsäureäthyläther  $\text{C Cl}_2 \text{CH CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$  (gef. H = 3.7 pCt. berechnet für Bichloracrylsäureäther 3.6 pCt.. für Bi-

chlorpropionsäureäther 4.7 pCt.) ist eine stark riechende bei 173—175° siedende Flüssigkeit.

Das Silbersalz  $\text{CCl}_2\text{CHCO}_2\text{Ag}$  (gef. H = 0.5 pCt. berechn. für bichloracrylsaures Silber = 0.4 pCt. für bichlorpropionsaures Silber = 1.2 pCt.) bildet ziemlich beständige, weisse Nadeln und kann aus heissem stark wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt werden.

Das Bariumsals  $(\text{CCl}_2\text{CHCO}_2)_2\text{Ba} + 5\text{H}_2\text{O}$  bildet glänzende Schuppen, welche leicht löslich in Wasser sind und an der Luft und im Exsiccator Wasser verlieren.

Das Calciumsals ist gleichfalls wasserhaltig, sehr löslich und krystallisirt in verwitternden Prismen.

Das Kalisals stellt stark lichtbrechende Tafeln vor.

Das Zinksals  $(\text{CCl}_2\text{CHCO}_2)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$  besteht aus langen, compacten Krystallen, das Mangansals aus schwach gefärbten, warzenförmigen Aggregaten.

Das Chlorid  $\text{CCl}_2\text{CHCOCl}$  durch Wechselwirkung der freien Säure mit Phosphorpentachlorid dargestellt, siedet oberhalb 145° und geht durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas in das Amid  $\text{CCl}_2\text{CHCONH}_2$  über, welches aus Chloroform in verfilzten Nadeln krystallisirte und bei 112 bis 113° schmolz.

Bichloracrylsäureäther wurde mit Silberoxyd in zugeschmolzenen Röhren auf 125° erhitzt, der Röhreninhalt mit Alkohol aufgenommen und mit Aetzkalk verseift. Es resultirte ein Kalksals von den Eigenschaften des malonsäuren Kalks. Die aus diesem Kalksals auf gewöhnlichem Wege gewonnene Säure schmolz bei 128 bis 129°, scheint also noch nicht ganz rein gewesen zu sein, da der Schmelzpunkt der Malonsäure meist um einige Grade höher angegeben wird.

Neben der beschriebenen Bichloracrylsäure liess sich beim Umkrystallisiren des Products IIa, namentlich wenn die Reduction des Chloralids absichtlich oder zufällig etwas weiter geführt war, aus den Mutterlaugen eine zweite, in Blättern krystallisirende Säure gewinnen, welche schon ihrer äusseren Form nach gar nicht mit der Bichloracrylsäure verwechselt werden kann. Diese Säure schmilzt in reinem Zustande zwischen 84 bis 85°, Verunreinigungen können den Schmelzpunkt indess sehr stark drücken. Analysen der freien Säure, ihres bei 143 bis 145° siedenden Aethers, ferner ihres Silber- und Kalksalzes beweisen, dass diese Verbindung nichts anderes als die Monochloracrylsäure  $\text{CClH} = \text{CHCO}_2\text{H}$  ist. Letztere muss aber isomer mit der neulich von Otto <sup>1)</sup> aus der Bichlorpropionsäure  $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CO}_2\text{H}$  dargestellten Säure sein und identisch mit derjenigen, welche Werigo und Werner <sup>2)</sup> aus Glycerinsäure, Pinner <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte IX, 1594, 1876. X, 264.

<sup>2)</sup> Annalen der Chem. und Pharm. 170, 170.

<sup>3)</sup> Diese Berichte VIII, 964.

durch Reduction des Trichlormilchsäureäthyläther erhielt. Während nun aber Werigo und Werner den Schmelzpunkt ihrer Säure zu 65° fanden, giebt Pinner an, dass dieselbe eine Flüssigkeit sei.

Es war von vorn herein nicht zu bezweifeln, dass diese abweichenden Angaben aus mehr oder weniger grossen Verunreinigungen erklärt werden müssten, welche der von jenen Forschern erhaltenen Säure anhafteten. Wir konnten denn auch leicht constatiren, dass bei der Reduction des Trichlormilchsäureäthyläthers dieselbe bei 84° bis 85° schmelzende Monochloracrylsäure entsteht wie bei der Reduction des Chloralids und Hr. Pinner theilt uns freundlichst mit, dass er inzwischen auch gefunden hat, dass die anfangs von ihm als Flüssigkeit beschriebene Säure in festem Zustand erhalten werden kann. Nicht ganz überflüssig ist vielleicht noch die Bemerkung, dass verunreinigte Mono- und Dichloracrylsäure einen starken Fettsäure-Geruch haben, während die reinen Säuren so gut wie geruchlos sind.

Was die weiteren bei der Reduction des Chloralids in alkoholischer Lösung entstehenden Nebenprodukte betrifft, so soll über deren Verhalten erst in einer ausführlichen Abhandlung berichtet und hier nur angeführt werden, dass die in dem oben mit I bezeichneten Destillat befindlichen Säureäther meist aus einem Gemenge von Mono- und Dichloracrylsäureäther bestehen und dass die flüssigbleibenden Säure-Mutterlaugen (IIb), mit Aetzkalk verseift, harzartige Kalksalze geben, aus welchen noch neue Mengen gechlorter Acrylsäuren gewonnen werden können. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Flüssigbleiben jener Antheile durch die Anwesenheit gechlorter Milchsäuren bedingt wird, welche ihrerseits unter Wasserabspaltung leicht in Acrylsäuren übergehen.

Als ganz allgemeines Resultat geht endlich aus unserer Untersuchung hervor, dass man sich zur Darstellung von Dichloracrylsäure mit Vortheil des Chloralids (Trichlormilchsäuretrichloräthylidenäthers) bedient, während besser Trichlormilchsäureäthyläther zur Reduction angewendet wird, wenn man Monochloracrylsäure gewinnen will.

#### 146. W. Klobukowski: Zur Kenntniss des Azonaphtalins.

(Aus dem Berl. Univ. Laborat. CCCXIX.)

Die Azoderivate des Benzols und seiner Homologen sind Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen und eine ansehnliche Anzahl ihrer Derivate ist bereits dargestellt worden. Es hat sich indessen das Studium der eigenthümlichen Körperklasse, welche man Azoverbindungen nennt, fast nur auf das Benzol und seine Homologen erstreckt. Dagegen hat man sich mit dem Studium der Azoderivate der Kohlenwasserstoffe mit mehr als einem Benzolkern bis jetzt nur