

mehrt. Die α -Oxyvitinsäure ¹⁾ wird auf einem Filter gesammelt und behufs völliger Reinigung einmal aus siedendem, mit etwas Thierkoble versetzten Wasser umkrystallisirt. Die in feinen Nadeln krystallisirende α -Oxyvitinsäure schmilzt unter Zersetzung gegen 278°. Sie löst sich fast nicht in siedendem Benzol, Petroleumäther und Chloroform. Das α -oxyvitinsäure Cadmium löst sich schwer in kaltem Wasser. In heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht auf. Das Kupfersalz löst sich in Ammoniak zur rein grün gefärbten Flüssigkeit. Der Methyläther der α -Oxyvitinsäure krystallisirt aus heissem, wasserhaltigem Alkohol in langen, feinen Nadeln und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Darmstadt, Anfangs Oktober 1880.

465. L. Claisen und P. J. Antweiler: Ueber einige Derivate des Trichloracetylcyanids (Synthese der Isotrichlorglycerinsäure).

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 19. Oktober; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

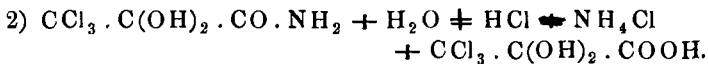
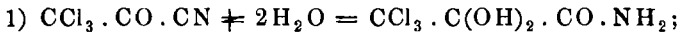
In einer „zur Synthese der Ketonsäuren“ betitelten Abhandlung bespricht V. v. Richter ²⁾ das auf seine Veranlassung von Hofferrichter studirte Verhalten des Trichloracetylcyanids gegen Salzsäure. Seinen Angaben gemäss verläuft diese Reaction, wenigstens in ihrem ersten Theile, nicht so glatt und einfach, wie bei den andern bisher untersuchten Säurecyaniden; statt des normalen Ketonsäureamids bildet sich zunächst ein complicirt zusammengesetzter, „amid- und wahrscheinlich auch cyanhaltiger“ Körper. $C_9Cl_6O_3H_8N_2$, dessen Entstehung aus dem Cyanid schwer verständlich und kaum durch eine Gleichung auszudrücken ist. Bei fortgesetzter Einwirkung der Salzsäure verwandelt sich das Cyanid in ein Gemisch von Trichloressigsäure und „Trichloracetylcarbonsäure“, $CCl_3.CO.CO.OH$, das sich durch fraktionirtes Krystallisiren der Natriumsalze in seine Bestandtheile zerlegen lässt. So gereinigt bildet die Ketonsäure kleine, bei 89—90° schmelzende Prismen, die in Wasser leicht löslich, aber nicht zerfliesslich sind.

Durch anderweitige Untersuchungen, die einen direkten Vergleich der dort erhaltenen Produkte mit der eben erwähnten Säure wünschenswerth machten, sahen wir uns zu einer Wiederholung der Hofferrichter'schen Versuche veranlasst. Die Resultate, zu denen

¹⁾ In der abfiltrirten, verdünnten Schwefelsäure finden sich neben etwas Oxyvitinsäure Substanzen, deren Alkalisalze gelb gefärbt sind.

²⁾ Journal f. pr. Chem. 20, S. 195.

wir gelangten, weichen in jeder Hinsicht von denen Hofferichter's ab. Die Säure, die sich als Endprodukt bei der Einwirkung von Salzsäure auf Trichloracetylcyanid bildet, hat keineswegs die Zusammensetzung, $C_3Cl_3O_3H$, der „Trichloracetylcarbonsäuren“, sondern stimmt in ihrer Formel, wie in ihren Eigenschaften auf das Genaueste mit der schon seit längerer Zeit bekannten, von Schreder¹⁾ entdeckten und von ihm sehr eingehend beschriebenen Isotrichlorglycerinsäure, $CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot COOH$ überein. Das Amid dieser Säure bildet sich als Zwischenprodukt bei sehr vorsichtiger Behandlung des Cyanids mit Salzsäure, so dass sich die schrittweise verlaufende Gesamtzersetzung durch folgende Gleichungen ausdrücken lässt:



Die hier angedeutete Synthese der Isotrichlorglycerinsäure ist insofern nicht ohne Interesse, als diese Säure bisher nur als Produkt complicirter Zersetzungen, durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf verschiedene aromatische Substanzen (Phenol, Salicylsäure, Gallussäure, Brasilin u. s. w.) erhalten worden war. Da sich die Säure auf dem von uns eingeschlagenen Wege leicht und bequem darstellen lässt, dürfte eine kurze Beschreibung des hierzu dienlichen Verfahrens wohl am Platze sein.

Trichloracetylcyanid, $CCl_3 \cdot CO \cdot CN$ — Hofferichter erhielt diese Verbindung durch Einwirkung von Cyansilber auf Trichloracetylbromid; bequemer und billiger lässt sie sich durch längeres Erhitzen des Bromids mit Cyanquecksilber bereiten. In einem mit Rückflusskühler und eintauchendem Thermometer versehenen Kolben erhitzt man äquivalente Mengen beider Substanzen längere Zeit, je nach der Menge ein bis zwei Stunden, zum gelinden Sieden; wenn die Umsetzung beendigt, d. h. die Temperatur der siedenden Flüssigkeit von anfänglich 140° bis auf etwa 123° (den Siedepunkt des Cyanids) gefallen ist, destillirt man ab und reinigt das Destillat, unter möglichstem Abschluss der Luftfeuchtigkeit, durch mehrmaliges Fraktioniren, wobei das bei 119 – 123° Uebergehende für sich aufgefangen wird. Diese Fraktion, in ihrer Menge etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute entsprechend, enthält noch kleine Beimengungen von Bromid, die sich nur durch oft wiederholtes Destilliren mit dem Linnemannschen Dephlegmator ganz entfernen lassen; nöthig ist dies nicht, da die im weiteren Verlaufe der Reaktion aus dem Bromid entstehende Trichloressigsäure sich leicht von den Umwandlungsprodukten des Cyanids trennen lässt. Der Siedepunkt des ganz reinen Cyanids liegt

¹⁾ Liebig's Ann. 177, 282.

nach unseren Beobachtungen bei 121—122°, also etwas höher wie der des Hofferichter'schen Produktes (117—119°)¹⁾.

Amid der Isotrichlorglycerinsäure, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ —. Dieser Körper bildet sich, wie erwähnt, als Zwischenprodukt bei der Behandlung des Cyanids mit Salzsäure und kann leicht in folgender Weise erhalten werden. Zu je 5 g des auf 0° abgekühlten Cyanids fügt man so viel rauchende (bei 0° gesättigte) Salzsäure, dass auf ein Molekül des ersteren zwei Moleküle Wasser vorhanden sind; nach einiger Zeit beginnt das Gemisch, unter lebhafter Entwicklung von Salzsäuredämpfen, zu erstarren und nach etwa 12 Stunden ist es in eine compacte, weisse Krystallmasse, ein Gemenge des Amids mit etwas Trichloressigsäure, umgewandelt. Um letztere zu entfernen, wäscht man das Produkt so lange mit Chloroform, bis dieses nicht mehr sauer reagiert und die Krystalle den Schmelzpunkt 126—127° zeigen; nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether und längerem Trocknen über Schwefelsäure ist die Verbindung vollkommen rein. Die Analysen verschiedener Präparate gaben folgende, untereinander und mit der Formel, $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{O}_3\text{H}_4\text{N}$, übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden	
C_3	17.27	17.08	17.22	17.22 pCt.
H_4	1.92	2.12	2.22	2.02 -
Cl_3	51.08	50.95	50.65	50.67 -
N	6.71	6.65	—	— .

Das Isotrichlorglycerinsäureamid bildet eine weisse, krystallinische Masse, schwer löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Benzol, mässig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Aceton. Aus der langsam verdunstenden ätherischen Lösung krystallisiert es in prachtvollen, wasserhellen, dicken Tafeln, die an der Luft sofort weiss und undurchsichtig werden. Von dem Hofferichter'schen Produkte unterscheidet es sich ferner noch dadurch, dass seine wässrige Lösung neutral reagiert und, mit Alkalicarbonaten zusammengebracht, keine Kohlensäure entwickelt.

Charakteristisch ist namentlich sein Verhalten in der Wärme. Rasch erhitzt schmilzt es bei 126.5—127° zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich unmittelbar darauf zersetzt und sich unter Aufschäumen in einen festen, weissen, erst bei 218° schmelzenden Körper verwandelt;

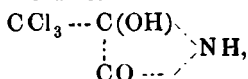
¹⁾ Nach Hofferichter verwandelt sich das Cyanid an feuchter Luft in eine weisse, krystallinische Masse, die allmähig zerflieset und dann selbst bei monatelangem Stehen im Exsiccator nicht wieder fest werden soll. Das Letztere ist unrichtig; bei unseren Versuchen erstarrte die Flüssigkeit nach wenigen Tagen stets wieder zu einer Krystallmasse, die sich durch ihren Schmelzpunkt (52°) und ihren Chlorgehalt als Trichloressigsäure erwies.

bei sehr langsamer Steigerung der Temperatur von 100° ab erfolgt diese Umwandlung schon unterhalb des erst angegebenen Schmelzpunktes; der Körper zeigt dann keine vorübergehende Schmelzung, sondern bleibt bis 218° vollständig fest. Es beruht dieses Verhalten darauf, dass das Amid sich in der Wärme unter Abgabe eines Moleküls Wasser in eine Verbindung, $C_3Cl_3O_2H_2N$, umwandelt, die am leichtesten so zu erhalten ist, dass man das Amid längere Zeit (bis zur Gewichtsconstanz) in einem Luftbade auf $90-100^{\circ}$ erhitzt. Dasselbe Produkt bildet sich auch beim Erhitzen des Amids mit concentrirter Salzsäure, wobei sich jenes zuerst auflöst, dann aber in Form seines Anhydrids bald wieder abscheidet. Nach einer dieser Methoden dargestellt, bildet der Körper ein weisses, bei 218° schmelzendes Pulver, das sich ziemlich leicht in Aether, schwieriger in Wasser, namentlich salzsäurehaltigem, löst; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es, ohne vorher zu schmelzen, in kleinen, glänzenden Blättchen und Prismen.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ergibt sich sowohl aus dem Gewichtsverluste, den das Amid beim Erwärmen erleidet (gef. 8.59 pCt., berechnet für Abgabe eines Moleküls Wasser 8.63 pCt.), wie auch aus folgenden Analysen:

	Berechnet	Gefunden	
C_3	18.90	18.96	19.05 pCt.
H_2	1.05	1.34	1.33 -
Cl_3	55.90	55.90	— -
N	7.35	7.24	— -

Die Eigenschaften des Körpers, sein hoher Schmelzpunkt und seine Schwerlöslichkeit in Wasser lassen es fraglich erscheinen, ob er das normale Amid der Trichloracetylameisensäure, $CCl_3.CO.CONH_2$, darstellt; eher dürfte er wohl als ein inneres Condensationsprodukt



oder als ein ähnlich constituirtes Polymeres zu betrachten sein. Er entspricht offenbar dem als Amid bezeichneten Derivat des Benzoylcyanids, während das Isotrichlorglycerinsäureamid selbst mit dem früher beschriebenen Amidhydrat, $C_6H_5.C(OH)_2.CO NH_2$, correspondirt.

Isotrichlorglycerinsäure ¹⁾, $CCl_3.C(OH)_2.CO OH$. —
Zur Umwandlung des Amids in die Säure verfahren wir anfänglich

¹⁾ Wir behalten die einmal von Schreder eingeführte Bezeichnung bei, obgleich uns der Name nicht ganz glücklich gewählt scheint; sofern man die Säure, $CCl_3.CO.CO OH$, als Trichloracetylameisensäure betrachtet, könnte deren Hydrat, $CCl_3.C(OH)_2.CO OH$, wohl am zweckmäßigsten als Trichloracetylhydratameisensäure bezeichnet werden.

so, dass wir jenes längere Zeit mit Salzsäure von 1.10 specifisches Gewicht auf dem Wasserbade digerirten. Unter diesen Umständen erfolgt indess die Umsetzung sehr langsam, da sich das Amid, nachdem es sich anfangs gelöst hat, bald wieder als Anhydrid abscheidet, welch' letzteres gegen Salzsäure sehr beständig und nur durch tagelang fortgesetztes Digeriren mit immer neuen Mengen Säure allmählig in Lösung zu bringen ist. Selbst dann noch zeigte sich die mit Aether extrahirte Säure durch kleine, aber schwer zu entfernende Beimengungen des Amids verunreinigt (verschiedene Stickstoffbestimmungen ergaben 0.3—0.5 pCt. Stickstoff). Leichter und reiner erhält man die Säure in der Weise, dass man das Amid mit dem 6—8fachen Gewichte Salzsäure von 1.16 specifischem Gewicht in Röhren einschliesst und so lange auf 100° erwärmt, bis sich das anfänglich abgeschiedene Amidanhydrid grösstentheils wieder gelöst hat; man lässt erkalten, saugt von dem auskrystallisirten Salmiak ab und schüttelt die Säure mit Aether aus. Durch nochmaliges Erhitzen mit etwas Salzsäure und schliessliches Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform lassen sich die letzten Spuren beigemengten Amids leicht entfernen; aus der erhaltenen Chloroformlösung scheidet sich die Säure vollkommen rein in kleinen, weissen Prismen ab. Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende, mit der Formel, $C_3Cl_3H_3O_4$ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C ₃	17.18	17.28	17.27 pCt.
H ₃	1.43	1.44	1.52 -
Cl ₃	50.84	50.68	50.70 - .

Die Säure bildet kurze, farblose, an der Luft nicht zerfliessende Prismen, die nach längerem Verweilen über Schwefelsäure scharf bei 102°, lufttrocken meist etwas niedriger schmelzen. In Wasser ist sie in jedem Verhältniss löslich; auch von Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther und Aceton wird sie leicht aufgenommen, während Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sie nur in der Siedehitze lösen; in Petroläther ist sie fast unlöslich. Beim Kochen reducirt sie Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silbernitrat.

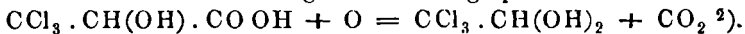
Von ihren Salzen haben wir genauer nur die Baryumverbindung untersucht; die Alkalisalze lassen sich schwer in reinem Zustande erhalten, da selbst bei vorsichtigem Neutralisiren mit Alkalicarbonaten in der Kälte ein Theil der Säure sich in Chloroform und oxalsaures Salz spaltet. Das Baryumsalz erhielten wir durch Sättigen der kalten wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat und Verdunsten des Filtrats im Vacuum als eine in Wasser mässig lösliche, aus kleinen Prismen bestehende Krystallmasse, deren Zusammensetzung (nach längerem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure) der Formel $[CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CO_2]_2 Ba$ entsprach:

	Berechnet	Gefunden
Ba	24.73	24.59 pCt.

Mit Kali- oder Natronlauge erwärmt, spaltet sich die Säure, genau wie Schreder's Isotrichlorglycerinsäure, in Chloroform und oxalsaures Salz. Durch Bestimmung der gebildeten Oxalsäure konnten wir uns leicht überzeugen, dass diese Spaltung quantitativ nach der Gleichung: $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH} = \text{CCl}_3 \text{H} + \text{C}_2 \text{O}_4 \text{H}_2$, verläuft; ein Versuch, bei dem die Oxalsäure als Kalksalz abgeschieden wurde, ergab 43.13 pCt. während sich aus obiger Gleichung 42.95 pCt. berechnen.

Nach alledem scheint uns die Identität unserer Säure mit der von Schreder beschriebenen nicht zweifelhaft; auch die von Hoffe-richter erhaltene, vermeintliche „Trichloracetylcarbousäure“ war offenbar nichts Anderes wie eine noch unreine Isotrichlorglycerinsäure.

Schliesslich haben wir noch versucht diese Säure durch Oxydation der Trichlormilchsäure zu erhalten, analog der von Zincke¹⁾ entdeckten Bildungsweise der Phenylglyoxylsäure aus Mandelsäure. Es gelang uns aber nicht hier mit Bestimmtheit die Bildung des Ketonsäurehydrats nachzuweisen; bei allen unseren Versuchen, mochten wir mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in der Kälte, oder mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme oxydiren, beobachteten wir das Auftreten reichlicher Mengen Kohlensäure; im ersten Falle zeigte das mit Aether extrahierte Produkt deutlichen Geruch nach Chloral, wonach es scheint, als ob die Trichlormilchsäure durch Oxydationsmittel zunächst in folgender Weise gespalten wird:



466. R. H. C. Nevile u. A. Winther; Ueber aromatische Amidosulfosäuren.

(Eingegangen am 18. Oktober; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Piuner.)

Die Erhitzung der Amidokörper mit gewöhnlicher concentrirter, englischer Schwefelsäure ist die einfachste und ausgiebigste Methode zur Darstellung der Klasse der Amidosulfosäuren, die als Hauptmenge bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Amidokörper

¹⁾ Diese Berichte X, 1489.

²⁾ Gelegentlich dieser Versuche beobachteten wir ein eigenthümliches Verhalten des Trichlormilchsäureäthers, das wir nicht unerwähnt lassen wollen, da darüber noch keine Angabe vorzuliegen scheint. Der in Wasser bekanntlich unlösliche Aether löst sich nämlich mit grösster Leichtigkeit in verdünnter, kalter Kali- oder Natronlauge und wird aus diesen Lösungen durch Zusatz von Säuren, selbst durch Einleiten von Kohlensäure, unverändert wieder abgeschieden. Hiernach verhält sich der Aether wie eine schwache Säure, etwa wie ein Phenol, offenbar in Folge des Einflusses, den die benachbarten negativen Atomgruppen CCl_3 und COOC_2H_5 auf die Hydroxylgruppe ausüben. Bei längerem Stehen zersetzt sich die alkalische Lösung und giebt dann auf Säurezusatz keine Fällung mehr.