

Dasselbe war ebenfalls mit dem Tertiärbutylxylole identisch. Chlorzink scheint also auch allgemein die Umlagerung der Isobutyl- in die Tertiärbutylgruppe zu bewirken. (Vergl. oben.)

Von den drei Darstellungsweisen ist diejenige mit Chloraluminium bei Weitem die vortheilhafteste.

Nach der Methode von Valentiner erhält man neben dem Butylxylole auch eine Butylxyloleulfonsäure. A priori war natürlich anzunehmen, dass dieselbe durch die sulfurirende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure auf das zuerst gebildete Butylxylole entstanden sei, dass sie sich also auch vom Tertiärbutylxylole ableite.

Diese Annahme gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die direct von mir constatirte Thatsache, dass Tertiärbutylxylole sich schon durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in der Kälte sulfuriren lässt. Immerhin schien es geboten, diese Hypothese durch das Experiment zu stützen.

Eine neue Portion Metaxylole und Isobutylalkohol wurde, wie oben, in Schwefelsäure eingetragen und das Reactionsproduct nach einiger Zeit mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene Oel wurde abdecantirt und die zurückbleibende saure Flüssigkeit mit festem Kochsalz gesättigt. Nach einiger Zeit schied sich das Natriumsalz der Sulfonsäure in weissen Blättchen aus. Aus demselben wurde dieses Mal in bekannter Weise das Sulfonamid, $C_6H_5(CH_3)_2(C_4H_9)(SO_2NH_2)$, dargestellt, welches prachttvolle, weisse, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Nadeln bildet, die bei 140° schmelzen. Das aus Tertiärbutylxylole dargestellte Sulfonamid zeigte absolut die gleichen Eigenschaften. Bei der Behandlung des oben erwähnten Natriumsalzes mit rauchender Salpetersäure wurde neben der nitrirten Sulfonsäure Trinitrobutylxylole, Schmelzp. 110° , erhalten.

120. Wilhelm Koenigs: Ueber Condensationen von Chloral und von Butylchloral mit Paraldehyd und mit Ketonen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Staates zu München.]

(Eingegangen am 2. März.)

Während die Condensationen, welche Acetaldehyd und viele andere Aldehyde der Fettreihe untereinander eingehen, von Kekulé, Wurtz, sowie von Lieben und seinen Schülern in umfassendster Weise untersucht worden sind, liegen über die Einwirkung von Chloral auf Aldehyde und Ketone nur wenige Angaben vor.

Heffter¹⁾ erhitzte Traubenzucker mit Chloral im Einschmelzrohr auf 100° und gewann so zwei isomere krystallisirte Verbindungen $C_8H_{11}Cl_3O_6$, welche demnach durch Vereinigung von 1 Molekül Chloral mit 1 Molekül Traubenzucker unter Austritt von 1 Molekül Wasser entstanden waren. Dieselben erwiesen sich als sehr indifferent sowohl gegen Alkalien wie gegen Säuren.

Claisen und Matthews²⁾ stellten aus Acetessigäther und Chloral durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150—160° den Acettrichloräthylidenessigäther dar. Unter denselben Bedingungen bildet sich nach Kommenos³⁾ aus Malonsäureäther und Chloral der Trichloräthylidenmalonsäureäther $CCl_3-CH=C(CO_2C_2H_5)_2$.

Nachdem mannigfache Versuche, die Condensation des Chlorals mit Ketonen und mit Aldehyden durch verschiedene wasserentziehende Mittel wie z. B. Essigsäureanhydrid, Salzsäure, Chlorzink, Schwefelsäure zu bewirken, wenig befriedigende Resultate ergaben hatten, gelang in manchen Fällen die gewünschte Reaction durch Erhitzen der betreffenden beiden Componenten für sich auf 150° ohne weiteres Condensationsmittel.

So hatte ich durch Erwärmen äquimolecularer Mengen von Chloral und Acetophenon auf 150—160° zuerst die dem Aldol und Crotonaldehyd entsprechenden krystallisirten Condensationsproducte, das Chloralacetophenon, $CCl_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, und das Trichloräthylidenacetophenon, $CCl_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, gewonnen. Als ich an Stelle von Acetophenon das Aceton anwandte, erhielt ich unter denselben Bedingungen das prächtig krystallisirende Chloralacetone, $CCl_3 \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Butylchloral gab mit Paraldehyd auf 150° erhitzt ein schweres, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel von der Zusammensetzung $C_8H_{13}Cl_3O_3$, welches also durch Condensation von Butylchloral mit Aldol entstanden sein muss und welches daher Butylchloralaldol heissen soll.

Das Chloralacetophenon konnte ich auch schon durch längeres Erwärmen der Componenten im Wasserbade darstellen. Indessen liess die Ausbeute in allen diesen Fällen viel zu wünschen übrig.

Mittlerweile erschien eine interessante Abhandlung von Garzarolli⁴⁾, von Thurnlackh, welcher — in glücklicher Modification der oben citirten Versuche von Kommenos — Chloral mit Malonsäure und Eisessig im Wasserbade längere Zeit erhitzte und dadurch unter Abspaltung von Kohlensäure zur γ -Trichlor- β -Oxybuttersäure,

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1050.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 175,

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 218, 169.

⁴⁾ Wiener Monatshefte XII, 556.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gelangte, welche er durch Behandlung mit concentrirter Kali- oder Barytlösung in die inactive Aepfelsäure überführen konnte.

Der Zusatz von Eisessig erwies sich nun auch bei den von mir studirten Condensationen des Chlorals und Butylchlorals mit Paraldehyd und Ketonen als sehr vortheilhaft. Ich erwärmte äquimoleculare Mengen der Componenten im Einschmelzrohr auf 100° ; beim Acetophenon wurde die Mischung längere Zeit unter Rückfluss gekocht. In allen Fällen resultirten die aldolartigen Condensationsproducte, welche meistens in viel besserer Ausbeute und weniger verunreinigt durch harzige Beimengungen erhalten wurden als früher beim Erhitzen der Componenten auf 150° (ohne Eisessigzusatz).

Chloralaceton, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Man stellt dasselbe am besten dar durch fünfzehnstündiges Erhitzen von 3.2 g reinem Aceton mit 8 g Chloral und 8 g Eisessig im Einschmelzrohr auf 100° . Beim Oeffnen des erkalteten Rohrs ist kein Druck zu bemerken. Der schwach gefärbte Inhalt scheidet auf Zusatz von Wasser viel Oel ab, welches den Geruch des Mesityloxyds besitzt. Zur Zerstörung unveränderten Chlorals setzt man in der Kälte überschüssige verdünnte Natronlauge hinzu und lässt das Product etwa eine Viertelstunde unter öfterem Umschütteln mit derselben zusammen stehen.

Hierauf wird mit Aether extrahirt, der nach Abdestillation des Aethers bleibende Rückstand mit ca. 200 ccm kochendem Wasser ausgezogen und nach dem Erkalten von ungelöstem Harz und Oel (Mesityloxyd etc.) abfiltrirt. Das Filtrat wird nochmals mit verdünnter kalter Natronlauge versetzt und nach kurzem Stehen wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die mit geglühter Potasche getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen das Chloralaceton als krystallinische Masse. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Ligroin oder einer Mischung von Aether und Ligroin gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. vom angewandten Aceton.

Zur Analyse wurde das bei $75-76^\circ$ schmelzende Product im Vacuumexsiccator über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet.

- I. 0.2106 g gaben 0.2264 g Kohlensäure und 0.0671 g Wasser.
 0.2014 g desselben Präparats lieferte nach dem Glühen mit Kalk 0.4204 g Chlorsilber.
- II. 0.2070 g einer zweiten Darstellung gab nach Carius 0.4321 g Chlorsilber.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$
	I.	II.	
C	29.32	—	29.19 pCt.
H	3.54	—	3.40 >
Cl	51.64	51.64	51.82 >

Das zur Analyse I verwandte Präparat war durch Erhitzen von Chloral mit Aceton auf 150° dargestellt; das der Analyse II unterworfenene Product war nach dem oben ausführlich beschriebenen Verfahren durch Erwärmen von Aceton, Chloral und Eisessig auf 100° gewonnen worden.

Das Chloralacetone scheidet sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen in Ligroin oder in einem Gemisch von Aether und Ligroin in derben, durchsichtigen, manchmal etwas gelblich gefärbten Krystallen ab, welche bei 75—76° schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es unzersetzt; langsam findet schon Sublimation statt beim Erwärmen im Wasserbade. Es löst sich leicht in Alkohol und in Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser; in Ligroin ist es schwer löslich.

Beim Kochen mit verdünnten Alkalien oder mit Sodalösung bildet sich eine Säure, welche zunächst durch Filtriren und Ausschütteln der alkalischen Lösung von indifferenten Producten getrennt wurde. Darauf wurde dieselbe durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether extrahirt und durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol von harzigen Beimengungen befreit. Sie schmolz bei 123—126° und erhielt nur mehr Spuren von Chlor; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt sie in farblosen bei ca. 123° schmelzenden Krystallen.

Die Ausbeute an der Säure war eine geringe, sodass dieselbe bisher noch nicht eingehender studirt wurde.

Unter denselben Bedingungen wie das Chloral scheint sich auch das Butylchloral mit Aceton zu vereinigen zu einem bei 111—114° schmelzenden Product, welches aus einer Mischung von Aether und Ligroin krystallisirte. Indessen war dieses Condensationsproduct nur in sehr geringer Menge entstanden.

Chloralacetophenon, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Man kocht 19.2 g Acetophenon mit 24 g Chloral und 24 g Eisessig zwanzig Stunden lang am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohr.

Die rothgefärbte Lösung wird mit dem mehrfachen Volum Wasser erwärmt, aufs Filter gebracht und das zurückbleibende Oel mit heissem Wasser ausgewaschen, um das unveränderte Chloral zu entfernen. Das dunkelrothe Oel, welches stark nach Acetophenon riecht, erstarrt häufig beim Erkalten krystallinisch. Man nimmt es in Aether auf, trocknet die ätherische Lösung mit geglühter Potasche, engt dieselbe nach dem Filtriren stark ein und fügt dann Ligroin hinzu, in welchem Acetophenon leicht löslich ist. Es fällt ein Oel aus, welches nach kurzer Zeit, namentlich beim Reiben mit dem Glasstab zu Krystallen erstarrt. Man wiederholt dieses Reinigungsverfahren — Lösen

in wenig Aether und Fälln mit Ligroïn —, bis die abgesaugten und auf porösem Thonteller getrockneten Krystalle nicht mehr nach Acetophenon riechen. Die Ausbeute an diesem schon fast reinen Product ist nahezu gleich der Menge des angewandten Acetophenons.

Zur vollständigen Reinigung kann man das Chloralacetophenon noch einige Male aus heissem Ligroïn, aus etwa 60 procentiger Essigsäure oder besser aus 60 procentigem Alkohol umkrystallisiren.

Die im Vacuum getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen.

- I. 0.2615 g lieferte 0.4296 g Kohlensäure und 0.0855 g Wasser.
0.2030 g lieferte nach dem Glühen mit Kalk 0.3250 g Chlorsilber.
- II. 0.2156 g Substanz einer zweiten Darstellung lieferte 0.3535 g Kohlensäure und 0.0687 g Wasser.
- III. 0.1730 g derselben Substanz gab 0.2823 g Kohlensäure und 0.0546 g Wasser.
0.2672 g derselben Substanz gab beim Glühen mit Kalk 0.4301 g Chlorsilber.

	Gefunden			Berechnet f. $C_{10}H_9Cl_3O_2$
	I.	II.	III.	
C	44.80	44.71	44.50	44.85 pCt.
H	3.63	3.54	3.50	3.36 »
Cl	39.60	—	39.82	39.81 »

Der Schmelzpunkt des Chloral-Acetophenons scheint schon durch sehr geringfügige Verunreinigungen stark beeinflusst zu werden. Das zur Analyse I angewandte Product schmolz bei 64—66°, während das zu den Analysen II und III dienende Präparat bei 76—77° schmolz. Die Analyse III ist von Hrn. E. Wagstaffe ausgeführt worden, welcher auch das betreffende Präparat dargestellt hat.

Das Chloralacetophenon ist nicht unzersetzt flüchtig, auch mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich kaum. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit grünesäumter Flamme. Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, von Ligroïn wird es in der Kälte nur in geringer Menge aufgenommen, in noch geringerer von kochendem Wasser.

Durch längeres Kochen mit Wasser oder auch mit stark verdünnter Schwefelsäure scheint es nicht verändert zu werden. Dagegen nimmt man sofort den Geruch des Acetophenons wahr, wenn man mit Alkalien, Barytwasser oder Sodalösung selbst in starker Verdünnung kocht. Wahrscheinlich bildet sich unter gleichzeitiger Abspaltung von Wasser und Ersatz der drei Chloratome durch Hydroxyle die Benzoylakrylsäure, $CO_2H \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, welche von Pechmann ¹⁾ durch Behandlung von Benzol und Maleïnsäureanhydrid

¹⁾ Diese Berichte XV, 885.

mit Aluminiumchlorid dargestellt hat. Dieselbe zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien unter Wasseraufnahme in Acetophenon und Glyoxylsäure (resp. Glykose und Oxalsäure). Als das Chloralacetophenon nur kurze Zeit bis zur Lösung mit 1 procentiger Kalilauge gekocht wurde, liess sich eine geringe Menge von chlorfreier Säure gewinnen, welche nach Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, in Aether aufgenommen und aus Chloroform umkrystallisirt wurde; dieselbe schmolz dann bei 125–127°. Die Untersuchung derselben steht noch aus.

Das Chlor scheint im Chloral-Acetophenon sehr fest gebunden zu sein, da z. B. bei mehrstündigem Kochen mit Eisessig und Natriumacetat nur sehr wenig Chlornatrium entstanden war. Ebenso nimmt Zinkstaub beim Kochen der alkoholischen Lösung nur sehr langsam das Chlor heraus.

Trichloräthyliden-Acetophenon, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Dasselbe entsteht in vorzüglicher Ausbeute, wenn man das gepulverte Chloralacetophenon in etwa 9 Gewichtstheilen kalter reiner Schwefelsäure löst, die Lösung über Nacht stehen lässt und dieselbe dann langsam unter Köhlen in Wasser eingiesst. Die Verbindung scheidet sich häufig zunächst ölig aus, wird aber bald krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus 60procentiger Essigsäure oder aus 80procentigem Alkohol wird dieselbe gereinigt und schmilzt dann gegen 102°. Sie krystallisirt in nahezu farblosen Blättchen oder in Prismen; zur Analyse wurde sie im Vacuum getrocknet.

- I. 0.2386 g gab 0.4182 g Kohlensäure und 0.0642 g Wasser.
0.2368 g gab nach dem Glühen mit Kalk 0.4056 g Chlorsilber.
- II. 0.1562 g Substanz einer neuen Darstellung gab 0.2739 g Kohlensäure und 0.0440 g Wasser.
0.1859 g derselben Substanz gab nach Carius 0.3183 g Chlorsilber.
- III. 0.1669 g Substanz einer dritten Darstellung lieferte, mit Kalk ge-
glüht, 0.2843 g Chlorsilber.

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}$
	I.	II.	III.	
C	47.80	47.82	—	48.09 pCt.
H	2.99	3.13	—	2.80 „
Cl	42.37	42.36	42.14	42.68 „

Analyse III bezieht sich auf ein Präparat, welches durch Erhitzen von Acetophenon und Chloral auf 150–160° im Einschmelzrohr gewonnen worden war. Analyse II hat Hr. Wagstaffe an einem von ihm dargestellten Präparat ausgeführt.

Das Trichloräthyliden-Acetophenon ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig und lässt sich so von der gesättigten Verbindung trennen,

aus welcher es durch Wasserabspaltung entsteht. Bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen sublimirt es unzersetzt in sehr schönen, etwas gelb gefärbten Nadeln. Bei stärkerem raschen Erhitzen findet Zersetzung statt unter Entwicklung von Salzsäure. Gegen Lösungsmittel verhält es sich ähnlich wie das Chloralacetophenon, nur ist es schwerer löslich in Alkohol und leichter löslich in Ligroin als dieses.

Nach vorläufigen Versuchen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Wagstaffe angestellt habe, entsteht durch Kochen von Butylchloral, Acetophenon und Eisessig ein Condensationsproduct, welches durch Umkrystallisiren aus Ligroin und schliesslich aus 50 procentigem Alkohol gereinigt, bei 110° schmolz und welches die Zusammensetzung des Butylchloral-Acetophenons besass.

Auffallend ist der Umstand, dass die Condensationsproducte des Chlorals und Butylchlorals mit Aceton nahezu denselben Schmelzpunkt besitzen wie die correspondirenden Verbindungen des Acetophenons. Auch die Säuren aus Chloralaceton und Chloralacetophenon scheinen nahezu gleich zu schmelzen.

Butylchloral-Aldol.

Dasselbe entsteht durch 6—7stündiges Erhitzen von 1 g Paraldehyd mit 4 g Butylchloral im Einschmelzrohr auf $140-150^{\circ}$. Das Reactionsproduct wurde zur Zersetzung unangegriffenen Butylchlorals mit überschüssiger stark verdünnter Natronlauge geschüttelt, darauf mit Aether aufgenommen und nach Verdampfen des Aethers der fractionirten Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Als das Oel anfang merklich langsamer überzugehen und in Wasser untersank, wurde die Vorlage gewechselt und das übergelassene schwach gelbliche Oel in Aether aufgenommen, mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, nach Abdampfen des Aethers ein bis zwei Tage ins Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin gestellt. Es hinterblieb ein schwachgelbliches dickflüssiges Oel.

I. 0.2822 g Substanz gab mit Kalk geglüht 0.4755 g Chlorsilber.

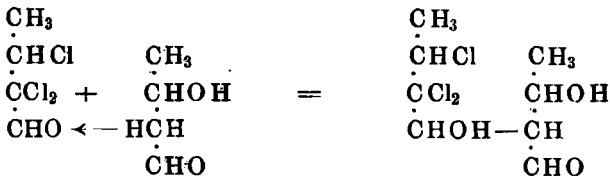
0.2631 g Substanz lieferte 0.3518 g Kohlensäure und 0.1238 g Wasser.

II. 0.2678 g Substanz einer zweiten Darstellung lieferte nach dem Glühen mit Kalk 0.4426 g Chlorsilber.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{13}Cl_3O_3$
	I.	II.	
C	36.46	—	36.43 pCt.
H	5.23	—	4.93 »
Cl	40.81	40.88	40.42 »

Da die Analysen zur Formel $C_8H_{13}Cl_3O_3$ stimmen, so scheinen also zunächst 2 Moleküle Acetaldehyd zu Aldol zusammengetreten zu sein und dieses sich dann mit Butylchloral condensirt zu haben. Die Bezeichnung Butylchloral-Aldol scheint demnach gerechtfertigt.

Die umfassenden Untersuchungen von Lieben und seinen Schülern haben bekanntlich die Gesetzmässigkeit ergeben, dass bei Condensationen von fetten Aldehyden untereinander die Aldehydgruppe des einen Aldehyds dasjenige Kohlenstoffatom des anderen Aldehyds angreift, welches der Aldehydgruppe dieses letzteren zunächst benachbart ist. Hiernach wird also die Condensation von Butylchloral mit Aldol zu Butylchloral-Aldol nach folgender Gleichung verlaufen:



Ob die mit Wasserdämpfen leichter flüchtige erste Fraction vielleicht den erwarteten Butylchloral-Aldehyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, enthält, habe ich noch nicht festgestellt; jedenfalls ist derselben wohl auch noch ein Theil des durch Behandlung von Butylchloral mit Natronlauge gebildeten Dichlorpropylens beigemischt. Die Ausbeute von Butylchloral-Aldol beträgt nur etwa zwanzig Procent vom angewandten Paraldehyd und wird auch durch Zusatz von Eisessig zum Gemisch und Erhitzen auf 100° kaum vermehrt.

Das Butylchloralaldol ist ein dickflüssiges Oel von schwach terpeninartigem Geruch. Es ist nicht unzersetzt flüchtig. Von den gewöhnlichen indifferenten organischen Lösungsmitteln wird es leicht aufgenommen, von Wasser aber kaum gelöst. Mit Bisulfit geht es keine Verbindung ein, dagegen bildet es bei etwa vierstündigem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin in stark concentrirter weingeistiger Lösung — unter ähnlichen Bedingungen wie das Chloral nach V. Meyer (Ann. Chem. Pharm. 264, 118) — ein krystallisirtes Oxim. Gelegentlich der Chlorbestimmung durch Glühen mit Kalk wurde die Bildung eines nahezu farblosen chlorfreien Oeles beobachtet, welches in das vorgelegte Reagirrohr destillirte und nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrte. Dieselben besaßen einen dem Diphenyl ähnlichen Geruch und schmolzen unscharf gegen 50° .

Chloral-Aldol.

Je 2.4 g Paraldehyd, 8 g Chloral und 8 g Eisessig wurden im Einschmelzrohr 9 — 10 Stunden im Wasserbad erhitzt. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser versetzt, mit Soda neutralisirt und mit Aether extrahirt und der Aetherrückstand mit Wasserdampf destillirt. Das übergegangene Oel wurde durch ein feuchtes Filter vom Wasser getrennt, von Crotonaldehyd durch Schütteln mit Bisulfitlösung befreit, in Aether aufgenommen, mit Potasche getrocknet und das nach Ver-

jagen des Aethers hinterbleibende nahezu farblose Oel im Vacuum-Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug nur etwa fünf Procent vom angewandten Paraldehyd.

Die Analysen stimmen zwar nicht genügend scharf zu einer der zu erwartenden Formeln, nähern sich aber immerhin sehr viel mehr der Formel des Chloralaldols, $C_6H_9Cl_3O_3$, als der des Chloraldehyds, $C_4H_5Cl_3O_3$.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_6H_9Cl_3O_3$	für $C_4H_5Cl_3O_3$
C	29.95	30.57	25.06 pCt.
H	4.05	3.82	2.61 »
Cl	44.32	45.22	55.61 »

Vielleicht sind die zu niedrigen analytischen Zahlen auf eine theilweise Oxydation zur entsprechenden Säure zurückzuführen.

Versuche den Campher mit Chloral zu condensiren, — Chloralhydrat und Campher geben bekanntlich ein lockeres Additionsproduct ¹⁾ — waren bisher ohne den gewünschten Erfolg.

Die mittelst Chloral ausführbaren Synthesen scheinen mir namentlich vom pflanzenphysiologischen Gesichtspunkte aus besonderes Interesse zu bieten. Denn wenn auch von dem Vorkommen des Chlorals in den Pflanzen selbstverständlich keine Rede sein kann, so ist doch von Brunner ²⁾ und Chuard in vielen Pflanzen die dem Chloral entsprechende Hydroxylverbindung, die Glyoxylsäure, nachgewiesen worden, und man darf wohl voraussetzen, dass Condensationen, welche das Chloral eingeht, sich auch — vielleicht unter etwas modificirten Bedingungen — mit der Glyoxylsäure ausführen lassen werden. Diese letztere Annahme wird gestützt durch die Beobachtung Böttinger's ³⁾, dass Glyoxylsäure sich mit Benzol zu Diphenyl-Essigsäure condensirt, ebenso wie Chloral mit Benzol — beim Schütteln mit Schwefelsäure — nach v. Baeyer ⁴⁾ Diphenyltrichloräthan bildet.

Den Beobachtungen von Brunner und Chuard zufolge scheint die Glyoxylsäure in einem gewissen Entwicklungsstadium der Pflanzen in den grünen Pflanzentheilen ziemlich allgemein verbreitet zu sein. Sie wurde nachgewiesen in unreifen Trauben, Aepfeln, Pflaumen, Johannisbeeren und in besonders reichlicher Menge in noch grünen

¹⁾ Zeidler, Jahresberichte 1878, 645.

²⁾ Diese Berichte XIX, 595. Die Angabe, dass in den grünen Trauben Glyoxylsäure, sowie Glykolsäure vorkommen, ist in neuester Zeit von Ordonneau Bull. soc. chim. [3] 6, 261—264 angezweifelt worden.

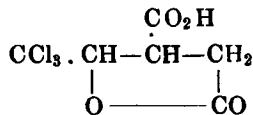
³⁾ Diese Berichte XIV, 1240 Fussnote.

⁴⁾ Diese Berichte V, 1098.

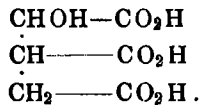
Stachelbeeren, ferner in den Blättern dieser Pflanzen. Dagegen fand sich diese Säure nicht mehr in den reifen Früchten. Mit Recht weisen daher Brunner und Chuard auf den Umstand hin, dass das allmähliche Abnehmen der Glyoxylsäure beim Reifen der Früchte nicht unwesentlich sein dürfte für die Bildung der Fruchtsäuren.

Brunner ¹⁾ nimmt an, dass einige Pflanzensäuren durch Reduction der Glyoxylsäure entstehen können, welche letztere sich durch Sauerstoffabgabe aus Oxalsäure bilden würde. Als Reductionsproducte der Glyoxylsäure fasst Brunner einerseits die Glykolsäure, andererseits die Weinsäure auf, welche durch weitere Reduction die Aepfelsäure und Bernsteinsäure liefern würde. Einige Synthesen, welche neuerdings mittelst Choral ausgeführt wurden, deuten nun aber auch noch einen anderen Weg an, auf welchem sich complicirtere Pflanzensäuren aus Glyoxylsäure bilden können.

Durch Erhitzen von Choral mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid auf 110—120° erhielt Miller ²⁾ in Fittig's Laboratorium Trichlormethylparaconsäure.



Diese Säure tauschte dann bei Behandlung mit Barytwasser ihr Chlor gegen Hydroxyl aus und lieferte ein Isomeres der Citronensäure



Dieselbe Säure, deren Isolirung wegen ihrer grossen Löslichkeit in Wasser, ihrer Unlöslichkeit in Aether und in Chloroform nicht ganz leicht sein dürfte, könnte sich ja wohl auch im Pflanzenreich aus Glyoxylsäure und Bernsteinsäure bilden. Durch Wasserabspaltung könnte diese »Isocitronensäure« in die Aconitsäure und durch Anlagerung von Wasser in die gewöhnliche Citronensäure übergehen.

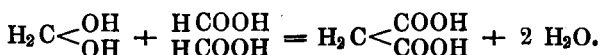
Wie schon oben erwähnt, hat Garzarolli von Thurnlackh aus Choral und Malonsäure die inactive Aepfelsäure synthetisch dargestellt. In ähnlicher Weise mag sich — zum Theil wenigstens — diese weit verbreitete Säure auch in den Pflanzen bilden, indem ein

¹⁾ Diese Berichte III, 977. IX, 984, XII, 541. Anmerk. Uebrigens scheint mir auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass die Glyoxylsäure durch Condensation zweier Moleküle Ameisensäure entsteht. Glykolsäure tritt neben Oxalsäure bekanntlich schon beim Behandeln von Glyoxylsäure mit Alkalien auf.

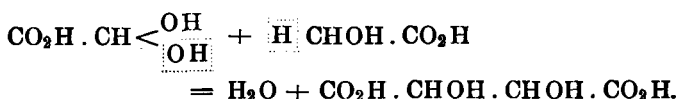
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 255, 43.

Molekül Glyoxylsäure mit einem Molekül Malonsäure unter Abspaltung von Kohlensäure zusammentritt.

Die Malonsäure ist in der That im Pflanzenreiche — bisher allerdings nur in den Runkel-Rüben — aufgefunden worden von Lippmann¹⁾. Möglicherweise verdankt dieselbe ihre Entstehung der Condensation von 1 Molekül Formaldehyd mit zwei Molekülen Ameisensäure:



Ferner könnte die Glyoxylsäure wohl auch bei der Bildung der Weinsäure theilhaftig sein. Da die Glyoxylsäure sowohl wie die Glykolsäure²⁾ in den unreifen Trauben vorkommen soll, und da ferner beide Säuren bei dem Reifen der Trauben allmählich verschwinden, so liesse sich vielleicht annehmen, dass diese beiden Säuren sich zu Weinsäure condensiren:



Schliesslich sei noch kurz auf einige Synthesen hingewiesen, welche ebenfalls mit Hülfe des Chlorals bewerkstelligt wurden, wenn auch die Hydroxylverbindungen (resp. Säuren), welche den so erhaltenen chlorhaltigen Condensationsproducten entsprechen, bisher nicht im Pflanzenreich aufgefunden sind.

von Baeyer³⁾ und seine Schüler gewannen durch Condensation von Chloral mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und mit Phenolen Derivate des unsymmetrischen Diphenyl-Aethans. von Miller und Spady⁴⁾ sowie Einhorn⁵⁾ führten ebenfalls sehr glatt verlaufende Synthesen aus, indem sie Chloral mit α - und γ -Methylpyridinen resp. Methylchinolinen erwärmten. Indem sie das Chlor gegen Hydroxyl austauschten, gelangten sie zu den Milchsäuren und Acrylsäuren der Pyridin- resp. Chinolinreihe, welche wegen der nahen Beziehungen zu manchen Pflanzenbasen besonderes Interesse beanspruchen.

Herrn Karl Bernhart sage ich für die energische und geschickte Unterstützung bei Ausführung der vorstehend mitgetheilten Versuche besten Dank.

1) Diese Berichte XIV, 1183.

2) Erlenmeyer, Jahresber. der Chemie 1866, S. 373.

3) Diese Berichte V, 1098; O. Fischer, diese Berichte VII, 1191; E. Jäger, diese Berichte VII, 1197; ter Meer, diese Berichte VII, 1200.

4) Diese Berichte XVIII, 3402.

5) Ann. Chem. Pharm. 246, 164.