

mit Wasser vollständig ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt und die vereinigte wässrige Lösung mit Silbernitrat ausgefällt. Aus der gewogenen Menge Chlorsilber wurde der Betrag der Zersetzung des Chlorids durch das Metall berechnet. Derselbe betrug bei etwa vierstündigem Erhitzen auf 180°:

|           |                             |                               |
|-----------|-----------------------------|-------------------------------|
|           | Plansymmetr. v. 172° Schmp. | Centrisymmetr. v. 129° Schmp. |
| Versuch I | 70.60                       | 59.25 pCt.                    |
| » II      | 74.22                       | 62.14 »                       |

Wird eine Lösung des Diorthodichlortolans in warmem Chloroform mit Chlorgas gesättigt, nach zwölfstündigem Stehen abgedampft und das krystallinische Product aus Petroläther umkrystallisirt, so erhält man abermals die beiden geometrisch isomeren Dichloride, von welchen das schwerer lösliche abermals den Schmelzpunkt 172° zeigt, das leichter lösliche dagegen scharf bei 129° schmilzt.

Das letztere, centrisymmetrische, ist jetzt endlich rein.

|                         |          |         |           |
|-------------------------|----------|---------|-----------|
| Analyse: Ber. Procente: | C 52.83, | H 2.52, | Cl 44.65. |
| Gef. »                  | » 52.82, | » 2.58, | » 44.69.  |

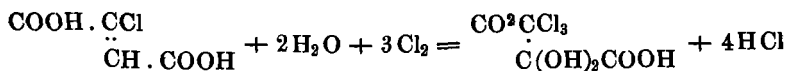
Auch das plansymmetrische gab, wie übrigens auch schon in den früher erhaltenen Präparaten, bei einer Chlorbestimmung den richtigen Halogengehalt.

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| Analyse: Ber. Procente: | Cl 44.65. |
| Gef. »                  | » 44.63.  |

### 130. Otto Büchner: Beitrag zur Kenntniss der Trichlorbrenztraubensäure.

[Aus der Dissertation des Verfassers, Leipzig 1891, mitgetheilt von J. Wislicenus.]  
(Eingegangen am 13. März.)

Bei dem Versuche, die nach Perkin und Duppa durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Weinsteinsäure und Zersetzung des möglichst gereinigten Chlorfumarylchlorid dargestellte Chlorfumarsäure weiter mit Chlor zu verbinden, machte ich die Beobachtung, dass bei Anwesenheit von Wasser Trichlorbrenztraubensäure gewonnen wird:



Ich bin nach mehreren Abänderungen bei dem folgenden Verfahren stehen geblieben:

Die Lösung von Chlorfumarsäure (das von mir benutzte Präparat schmolz bei 191° und war durch die Analyse als rein erkannt) in

der sechsfachen Menge Wasser wird in Selterswasserflaschen im Düstern unter Eiskühlung so lange mit Chlorgas gesättigt, bis die ganze Masse zu Krystallwasser-Chlor erstarrt ist. Das verschlossene Gefäss lässt man dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Masse zu einer farblosen Flüssigkeit geworden ist. Man sättigt dann in derselben Weise wieder mit Chlor, wartet abermals die Entfärbung ab und wiederholt die gleiche Behandlung so oft, bis die gelbgrüne Färbung auch nach 24stündigem Stehen nicht mehr verschwindet. Im Anfange ist die Chlorwirkung schon nach wenigen Stunden beendet, allmählich geht sie langsamer vor sich, so dass man bald täglich nur einmal chloriren kann. Im Ganzen sind etwa 2 Wochen für die vollständige Durchführung jeder Operation erforderlich.

Der Chlorüberschuss wird schliesslich durch einen Luftstrom entfernt und die Lösung erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine farblose, aus flachen Nadeln bestehende Krystallmasse, die am besten aus siedendem Chloroform umkrystallisirt wird.

Man erhält so farblose durchsichtige Prismen, die sich beim Stehen über Schwefelsäure trüben und verwittern. Sie schmecken und reagiren stark sauer und schmelzen frisch bei 102°. Die Analyse ergab für die exsiccatorrockne Substanz die Formel  $C_3H_3Cl_3O_4$ .

Analyse: Ber. Proc.: C 17.18, H 1.43, Cl 50.84.  
Gef. » « 17.11, 17.28, » 1.44, 1.51, » 50.85, 50.88.

Die Säure ist identisch mit der von Schreder<sup>1)</sup> aus Gallussäure und Salicylsäure durch Behandeln mit Salzsäure und Kaliumchlorat zuerst dargestellten »Isotrichlorglycerinsäure«, welche von Claisen und Antweiler<sup>2)</sup> auch aus Trichloracetylcyanür gewonnen wurde. Sie besitzt denselben Schmelzpunkt, löst sich wie diese leicht in Wasser, Alkohol und Aether, sehr viel schwerer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, so gut wie gar nicht in Petroläther; sie lässt sich fast unzersetzt destilliren, reducirt Fehling'sche Lösung und eine ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silber spiegels und wird durch Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt in Chloroform und Oxalsäure gespalten. Als 1.2881 g mit Kalilauge übersättigt, durch Destillation das Chloroform übergetrieben und die mit Essigsäure angesäuerte Lösung mit Chlorcalcium versetzt wurde, fiel oxalsaures Calcium aus. Dasselbe wurde gesammelt, gewaschen, verbrannt und bis zu constantem Gewichte im Gebläse geglüht. Es hinterblieben 0.3435 g Calcium, entsprechend einer Oxalsäuremenge von 0.552054 g oder 42.86 pCt., während nach der Gleichung:

$$CCl_3 \cdot C(OH)_2 \cdot CO \cdot OH = CHCl_3 + CO \cdot OH \cdot CO \cdot OH$$

42.96 pCt. entstehen sollten.

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen 177, 284.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 13, 1939.

Trichlorbrenztraubensäure-Aethylester stellte ich durch Sättigung einer Lösung der Säure in der fünffachen Alkoholmenge mit Chlorwasserstoff dar. Das nach dem Abdestilliren aus dem Wasserbade hinterbleibende Oel wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen, in Aether aufgenommen, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und nach Entfernung des Aethers im Vacuum rectificirt. Bei 21 mm Quecksilberdruck ging bei gegen  $110^{\circ}$  ein farbloses Oel über, dessen Zusammensetzung der Formel  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  entsprach:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_3$ .

Procente: C 27.33, H 2.28, Cl 48.52.

Gef. » » 27.22, 27.26, » 2.54, 2.49, » 47.85, 47.98.

An feuchter Luft beginnt der Ester nach einiger Zeit krystallinisch zu erstarren, schneller wenn man die 1 Mol. entsprechende Wassermenge hinzufügt. Der Schmelzpunkt der sorgfältig abgepressten farblosen Krystallmasse liegt bei  $34.5^{\circ}$ . Die Analyse ergab, dass der ölförmige Ester 1 Mol. Wasser gebunden hatte:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_4$ .

Procente: C 25.26, H 2.95, Cl 44.84.

Gef. » » 25.14, 25.26, » 2.98, 3.17, » 44.82, 44.79.

Die Reduction der Trichlorbrenztraubensäure mit Zinn und Salzsäure lieferte Milchsäure, welche der Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen und in Form ihres Zinksalzes identificirt wurde. Letzteres schoss aus heissem Wasser in aus kleinen Prismen zusammengesetzten Warzen und Krusten an, deren Wassergehalt der Formel  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2\text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$  entsprach.

Analyse: Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  18.18.

Gef. » » 18.28.

Auch die Verbrennungsanalyse des bei  $105^{\circ}$  getrockneten Salzes lieferte stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ZnO}_6$ .

C 29.63, H 4.11, Zn 26.75.

» 29.57, » 4.27, » 26.96.

Versuche, ein Phenylhydrazon oder Oxim der Trichlorbrenztraubensäure oder ihres Esters darzustellen, scheiterten, da die Spaltung in Chloroform und Oxalsäure durch die freien Basen sofort, ja etwas langsamer sogar durch ihre essigsauen Salze erfolgt. Bei jedem Versuche wurde die Oxalsäure als Calciumsalz gewogen und durch eine Calciumbestimmung seine Natur zweifellos festgestellt.