

und dann noch so viel Selen eintrug, als die Formel  $As_2Se_2S_3$  verlangt; Säuren scheiden aus dieser Lösung einen orangeröthen Niederschlag ab, welcher nach der Analyse

Ber. Procente: As 37.13, Se 39.09, S 33.78.

Gef. » » 37.21, » 38.70, » 23.66.

$As_2Se_2S_3$  ist. Interessant ist, dass das Selen, welches sich in Natronlauge nur nach langem Kochen löst, von der alkalischen Arsentrisulfidlösung mit grosser Leichtigkeit aufgenommen wird.

Die Dampfdichte dieses Körpers bestimmte ich bei ca.  $750^{\circ}$  und wurde  $D_1 = 6.402$  gefunden; die berechnete Dampfdichte ist  $D_1 = 13.964$ , also nahezu das Doppelte der experimentell gefundenen Zahl; es ist daher wahrscheinlich, dass die Molekel in 2 Theile zerfällt und der Dampf entweder aus  $As_2Se_2S$  und  $S_2$  oder aus  $As_2S_3$  und  $Se_2$  Molekeln besteht. In Anbetracht, dass das Selen bei hoher Temperatur den Schwefel aus seinen Metallverbindungen verdrängt, ist es sehr wahrscheinlich, dass der Dampf ein Gemenge von  $As_2Se_2S^{-1}$  und  $S_2$ -Molekeln ist.

Die Nomenclatur ist daher aus ähnlichen Gründen wie bei der vorhergehenden Verbindung berechtigt.

### 527. Victor Valentin: Ueber $\alpha\alpha$ - $\beta$ -Trihalogenbuttersäuren aus den geometrisch-isomeren $\alpha$ -Halogenocrotonsäuren.

(Eingegangen am 26. October.)

[Aus der Dissertation des Verf. mitgetheilt von Johannes Wislicenus.]

#### 1. $\alpha\alpha$ - $\beta$ -Trichlorbuttersäure aus den $\alpha$ -Chlorcrotonsäuren.

Die beiden  $\alpha$ -Chlorcrotonsäuren ( $99.2^{\circ}$  und  $66.5^{\circ}$  Schmp.) nehmen, wenn in ihre Schwefelkohlenstofflösung Chlorgas eingeleitet wird, dasselbe schnell auf und verwandeln sich dabei in die gleiche Trichlorbuttersäure. Da letztere in Schwefelkohlenstoff beträchtlich leichter löslich ist als die Ausgangsverbindungen, so ist es nicht notwendig, dieselben vollständig zu lösen, sondern es genügt, sie mit der fünffachen Menge Schwefelkohlenstoff zu übergiessen und nun trocknes Chlor hinzutreten zu lassen. Ist der Gasstrom ein schneller, so erwärmt sich die Flüssigkeit beträchtlich und wird zweckmässig von aussen gekühlt.

Sobald das Chlor unabsorbirt hindurchgeht, unterbricht man den Strom und lässt die tief grüngelbe Flüssigkeit 12 Stunden im Dunkeln stehen. Erscheint sie dann nahezu entfärbt, so wird noch einmal mit Chlor gesättigt und schliesslich Lösungsmittel und Chlorüberschuss.

<sup>1)</sup>  $As_2Se_2S$  wurde von Gerichten dargestellt. Diese Berichte 7, 26.

in trocknen Luftstrome vollkommen abgedunstet. Es hinterbleibt eine weisse Krystallmasse, welche bei Anwendung entwässerter Ingredienzien vollkommen trocken ist und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Petrolhexan rein gewonnen wird.

$\alpha\alpha$ - $\beta$ -Trichlorbuttersäure aus  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure vom Schmp.  $99.5^{\circ}$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , krystallisirt meist in rhombischen Tafelchen, seltener in Nadeln und Prismen und schmilzt bei  $59.5^{\circ}$ — $60^{\circ}$ . An feuchter Luft zieht sie begierig Wasser an und zerfliesst — schneller noch beim Uebergiessen mit wenig Wasser — zu farblosem Oel, welches sich in 20—25 Th. Wasser klar löst.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$ .

Procente: Cl 55.61.

Gef. » » 55.64, 55.55, 55.58.

Eigenschaften und Zusammensetzung stimmen daher vollkommen mit denjenigen der durch Oxydation von Butylchloral zuerst von Krämer und Pinner<sup>1)</sup> dargestellten, von Judson<sup>2)</sup>, Garzarolli<sup>3)</sup> weiter untersuchten Trichlorbuttersäure überein. Zur vollständigen Identificirung wurde aus ihr und aus käuflicher Trichlorbuttersäure das höchst charakteristische, in Aether lösliche, in kaltem Wasser fast unlösliche Bleisalz dargestellt, indem frisch gefälltes, mit Wasser, Alkohol und trockenem Aether ausgewaschenes Bleicarbonat in Aether suspendirt und nach Zusatz von Trichlorbuttersäure so lange geschüttelt wurde, bis jede Spur von Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte. Die vom Bleicarbonat abfiltrirte Lösung hinterliess in beiden Fällen beim Verdunsten im trocknen Luftstrome ein farbloses, im Exsiccator nicht ganz fest werdendes Oel, welches an feuchter Luft allmählich krystallinisch erstarrte. Bei Anwendung von wasserhaltigem Aether resultirte sofort das krystallinische Salz.

Analyse des vacuumtrocknen Bleisalzes  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_2)_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus beiden Säuren.

Ber. Procente:  $\text{H}_2\text{O}$  5.77, Pl 33.17.

Gef. » » 5.89, 5.85, » 32.90, 33.05.

$\alpha\alpha$ - $\beta$ -Trichlorbuttersäure aus  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure vom Schmp.  $66.5^{\circ}$ <sup>4)</sup>. Die letztere verhält sich bei der Aufnahme von Chlor genau wie die  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure und liefert bei  $59.5^{\circ}$ — $60^{\circ}$  schmelzende Trichlorbuttersäure, welche in rhombischen Tafeln krystallisirt und durch Wasser in ein in 20—25 Th. Wasser lösliches Oel verwandelt wird.

Analyse: Ber. Procente: Cl 55.61.

Gef. » » 55.56.

Das Bleisalz besass genau die oben beschriebenen Eigenschaften.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 3, 389.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 3, 785.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 182, 181.

<sup>4)</sup> Wislicenus, diese Berichte 20, 1003.

Zersetzung des  $\alpha\alpha$ - $\beta$ -trichlorbuttersauren Natriums in der Wärme. Die neutralen Natriumsalze käuflicher, der aus  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure und der aus  $\alpha$ -Chlorisocrotonsäure erhaltenen Trichlorbuttersäure zersetzen sich beim Erwärmen schon unterhalb  $100^{\circ}$  unter starker Kohlensäureentwicklung und Trübung und liefern als Destillat ein farbloses schweres Oel, das schon von Judson <sup>1)</sup> beim Kochen des Silbersalzes, mit Wasser gewonnene bei  $78^{\circ}$  ohne Vor- und Nachlauf siedende  $\alpha\alpha$ -Dichlorpropylen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CCl}_2$ .

Analyse: Ber. Procente: Cl 63.96.

Gef. » » 63.62, 63.79.

Dasselbe riecht angenehm ätherartig wenn es frisch ist, nimmt aber an der Luft mit der Zeit einen unangenehmen scharfen Geruch an und entwickelt dabei schwache Salzsäurenebel.

## 2. $\alpha\alpha$ - $\beta$ -Tribrombuttersäure aus den $\alpha$ -Bromcrotonsäuren.

Nach Michael und Norton <sup>2)</sup> sollten die beiden  $\alpha$ -Bromcrotonsäuren sich mit 2 Atomen Brom zu zwei anscheinend verschiedenen Tribrombuttersäuren verbinden. Für die aus  $\alpha$ -Bromcrotonsäure vom Schmp.  $106.5^{\circ}$  entstehende Tribrombuttersäure gaben sie den Schmelzpunkt zu  $111^{\circ}$ , für die aus  $\alpha$ -Bromisocrotonsäure vom Schmp.  $92^{\circ}$  dagegen zu  $114^{\circ}$  und behaupteten, dass die erstere in Wasser leicht, die letztere dagegen schwerer löslich sei. Damals wurden beide Bromcrotonsäuren noch für structurverschieden gehalten. Später erkannten Michael und Browne <sup>3)</sup> die  $\beta$ -Bromcrotonsäure vom Schmp.  $92^{\circ}$  als Allo- $\alpha$ -Bromcrotonsäure <sup>4)</sup>, welche nach Michael und Pendleton <sup>5)</sup> die gleiche Tribrombuttersäure wie die Isomere liefert, für welche nun der Schmelzpunkt zu  $115.5^{\circ}$ — $116^{\circ}$  gefunden wurde.

Dieselbe Beobachtung habe ich bereits zu einer Zeit gemacht, in welcher die Versuche der beiden Letztgenannten noch nicht veröffentlicht waren. Beide geometrisch-isomeren  $\alpha$ -Bromcrotonsäuren verbanden sich in Schwefelkohlenstofflösung leicht mit Brom und hinterliessen nach Abdunsten des Lösungsmittels im trocknen Luftstrome feste Massen, welche aus Aether umkrystallisirt in glänzenden Prismen vom Schmp.  $115^{\circ}$ — $115.5^{\circ}$  erhalten wurden.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Br}_3\text{O}_2$ .

Ber. Procente: Br 73.85.

Tribrombuttersäure aus  $\alpha$ -Bromisocrotons.: Gef. » » 73.74, 73.64.

» »  $\alpha$ -Bromcrotonsäure: » » » 73.93.

Zersetzung des tribrombuttersauren Natriums in der Wärme. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes trübte sich bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 3, 789.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 1202.

<sup>3)</sup> American Chem. Journ. 9, 280.

<sup>4)</sup> Vergl. Wislicenus, Ueber die räumliche Anordnung der Atome, Leipzig 1877, S. 44.

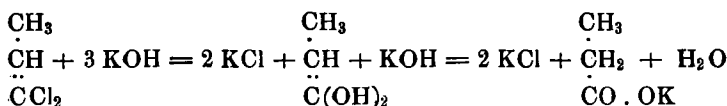
<sup>5)</sup> Michael und Pendleton, Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 1.

noch niedrigerer Temperatur als diejenige des trichlorbuttersauren Natriums unter Kohlensäureentwicklung und liess beim Kochen mit den Wasserdämpfen ein farbloses schweres Oel übergehen, von welchem ohne besondere Vorsicht 75 pCt. der nach der Gleichung  $C_4H_4Br_3NaO_2 = CO_2 + NaBr + C_3H_4Br_2$  berechneten Menge erhalten wurde. Dieses  $\alpha\alpha$ -Dibrompropylen  $CH_3 \cdot CH \cdot CBr_2$  wurde mit Chlorcalcium getrocknet und destillirte glatt zwischen  $125^0$  und  $126^0$ . Frisch dargestellt roch es angenehm ätherisch, nahm aber beim Stehen an der Luft noch leichter als das  $\alpha\alpha$ -Dichlorpropylen unter Entwicklung von Bromwasserstoffnebeln den unangenehmen scharfen Geruch an.

Analyse: Ber. Procente: Br 80.00.

Gef. » » 79.83, 79.74.

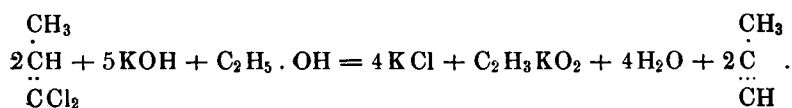
Verhalten der  $\alpha\alpha$ -Dihalogenpropylene gegen alkoholische Kalilösung. Das  $\alpha\alpha$ -Dichlorpropylen und  $\alpha\alpha$ -Dibrompropylen hatte ich in solcher Menge gewonnen, dass ich sie auf ihr Verhalten gegen alkoholische Kalilösung untersuchen konnte. Es erschien denkbar, dass dabei ein Uebergang in Propionsäure



stattfinden, oder aber unter Abspaltung von Halogen und Wasserstoff zunächst  $\alpha$ -halogensubstituirtes Allylen



entstehen, oder endlich das letztere durch gleichzeitige reducirende Wirkung der alkoholischen Kalilösung in das Allylen selbst übergeführt werden konnte:



Die letztere Umwandlung findet nun wirklich statt, wenn die beiden Dihalogenpropylene mit einem Ueberschusse von Kali in absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt werden. Die Zersetzung tritt bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und auch bei  $100^0$  kaum bemerkbar ein, wohl aber bei  $150^0$ . Indessen ist von dem  $\alpha\alpha$ -Dichlorpropylen selbst nach 4tägigem Erwärmen auf letztere Temperatur erst ein Theil umgewandelt, während das  $\alpha\alpha$ -Dibrompropylen schon nach 12 Stunden vollkommen zersetzt ist.

Die wieder erkalteten Röhren, in denen sich viel Kaliumhaloid abgeschieden hat, öffnen sich beim Anschmelzen der Spitze unter starkem Druck und es strömt ein ganz wie Allylen riechendes, mit stark leuchtender Flamme brennendes Gas aus. Um seine Natur zu erkennen, wurden die Röhren in einem Kochsalz-Eisgemenge stark

erkältet, geöffnet und schnell ein Kautschukrohr übergeschoben, welches das aus den allmählich erwärmten Röhren entweichende Gas in mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung gefüllte Kugelapparate übertreten liess. Es entstanden weisse voluminöse Niederschläge, welche auf Filtern gesammelt, gut ausgewaschen und über Schwefelsäure bis zu constantem Gewichte getrocknet wurden. Beim Erhitzen auf dem Platinbleche verpufften sie heftig und entwickelten beim Erwärmen mit Salzsäure wieder Allylen. Die Mengen des dabei abgeschiedenen Chlorsilbers entsprachen dem für Silberallylen,  $C_3H_3Ag$ , berechneten Werthe.

Analyse: Ber. Procente: Ag 73.47

Gef. » » 73.16 aus Dichlorpropylen.

» » » 73.35 » Dibrompropylen.

Die vom Kaliumhaloïd nach dem Austreiben des Allylens abfiltrirten alkoholischen Lösungen wurden mit Wasser vermischt, wobei die mit Dibrompropylen erhaltene klar blieb, die vom Dichlorpropylen stammende sich unter Abscheidung des unveränderten Antheiles der öligen Verbindung trübte. Die wässrig-alkoholischen Lösungen wurden mit Schwefelsäure genau neutralisirt, auf dem Wasserbade verdampft, die Rückstände bei  $120^\circ$  getrocknet und mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es hinterblieben sehr geringe Mengen eines stark hygroskopischen Salzes, die zu weiterer Untersuchung nicht ausreichten, beim Ansäuern mit Schwefelsäure aber starken Essigsäuregeruch entwickelten. Ob auch Propionsäure vorhanden war, konnte nicht festgestellt werden.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.

## 528. Wl. Szenic und R. Taggesell: Ueber Derivate der $\beta$ -Chlorcrotonsäure.

(Eingegangen am 26. October.)

(Aus den Dissertationen der Verfasser mitgetheilt von Joh. Wislicenus.)

Wie vorauszusehen war, liefern die beiden geometrisch isomeren  $\beta$ -Chlorcrotonsäure bei directer Verbindung mit Chlor dieselbe  $\alpha$ - $\beta$ - $\beta$ -Trichlorbuttersäure,  $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CO \cdot OH$ .

Um die letztere zu gewinnen, wurden die nach Geuther's Methode<sup>1)</sup> aus Acetessigester und Phosphorpentachlorür dargestellten und getrennten  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren in etwa dem 5fachen Gewichte Schwefelkohlenstoff gelöst und ein Strom vollkommen getrockneten Chlorgases schnell eingeleitet. Die Absorption findet unter beträcht-

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. Chem. 1871, 240.