

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.

licher Erwärmung statt, so dass man zweckmässig von aussen kühlt. Unterbricht man den Chlorzutritt, ehe die Chlorcrotonsäuren vollständig gesättigt sind, so verschwindet die gelbgrüne Färbung nach kurzem Stehen. Sie bleibt selbst nach mehreren Tagen im Dunkeln unverändert, sobald ein Chlorüberschuss zugegen ist. In der Regel wurde der Chlorstrom erst unterbrochen, wenn weder Erwärmung noch Absorption mehr zu bemerken waren, die Lösung für 24 Stunden im Dunkeln sich selbst überlassen und dann das Lösungsmittel vor der Wasserluftpumpe im getrockneten Luftstrome vollständig abgedunstet.

In jedem Falle hinterblieb eine schneeweisse Krystallmasse, welche bei Anwendung vollkommen trockner Materialien beim Abpressen zwischen Filtrirpapier nichts Flüssiges an letzteres abgab, unter wenig Wasser aber bald zu farblosem schwerem Oele zerfloss, das sich erst in viel Wasser vollkommen löste.

Aus Petroläther von 40–50° Siedepunkt lässt sie sich leicht umkrystallisiren, sowohl durch allmähliches Verdunsten der kalt gesättigten, als auch durch Abkühlen der in der Wärme hergestellten, sehr concentrirten Lösung. Die Krystalle sind rhombische Tafeln, welche bei 51.5–52° schmelzen, unter Wasser zu Oel zerfliessen, welches sich nur schwer in Wasser löst, und von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ausserordentlich leicht und in grosser Menge aufgenommen werden.

Analyse: Ber. Proc.: C 25.07, H 2.61, Cl 55.61.

Präparat aus  $\beta$ -Chlorcrotonsäure: Gef. » » 24.75, » 2.78, » 55.45, 55.52.

» »  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure: » » » 25.28, » 2.66, » 55.57, 55.49.

Zurückführung der  $\alpha$ - $\beta$ - $\beta$ -Trichlorbuttersäure in  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren. Eine wässrige Lösung der  $\alpha$ - $\beta$ - $\beta$ -Trichlorbuttersäure wird von granulirtem Zink langsam verändert. Anfangs entwickelt sich etwas Wasserstoff in Bläschen und es scheiden sich Kryställchen von Zinksalzen aus, welche unveränderte Trichlorbuttersäure neben Chlorcrotonsäure enthalten. Bei mehrwöchigem Stehen verschwindet erstere vollständig und geht in letztere über. Als nach 6 Wochen das überschüssige Metall herausgenommen, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark übersättigt und ausgeäthert wurde, hinterliess die filtrirte ätherische Lösung beim Verdunsten eine krystallinische Masse, welche nach dem Abpressen und Trocknen zwischen 45 und 56° schmolz. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, aus Aether oder Petroläther daraus einheitliche Körper darzustellen, gelang nicht, wohl aber konnte sie durch Destillation mit Wasserdämpfen in einen mit diesen leicht flüchtigen und einen schwer flüchtigen Bestandtheil zerlegt werden.

Der erstere bestand aus  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure, denn er nahm beim Umkrystallisiren aus Petroläther bald den Schmelzpunkt

59.5° an, welcher auch weiterhin constant blieb. Die Formen der Krystalle — lange Nadeln und Prismen — waren absolut diejenige der aus Acetessigester gewonnenen  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure. Die Analyse führte zur Formel  $C_4H_5ClO_2$ .

Ber. Procente: C 39.83, H 4.15, Cl 29.46.

Gef. » » 39.85, » 4.21, » 29.44, 29.24.

Durch Ausäthern des wässrigen Rückstandes der Destillation wurde eine zweite, höher schmelzende Säure gewonnen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren den weiterhin nicht mehr veränderlichen Schmelzpunkt 94.5° annahm. Dieselbe ist, da auch sie zur gleichen Formel stimmende Analysenresultate ergab,  $\beta$ -Chlorcrotonsäure.

Gef. Procente: C 39.93, H 4.31, Cl 29.36.

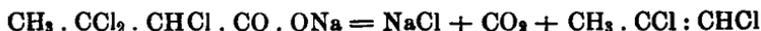
$\alpha$ - $\beta$ - $\beta$ -Trichlorbuttersäure liefert daher bei Entziehung von zwei Chloratomen in überwiegender Menge  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure neben etwas  $\beta$ -Chlorcrotonsäure.

Zersetzung des  $\alpha$ - $\beta$ - $\beta$ -trichlorbuttersauren Natriums in der Wärme. Eine durch Sättigung der Säuren mit kohlenstoffsaurem Natrium hergestellte Lösung des  $\alpha$ - $\beta$ - $\beta$ -trichlorbuttersauren Natriums entwickelt beim Erhitzen bis zum Sieden längere Zeit Kohlensäure und gleichzeitig geht mit den Wasserdämpfen ein schweres farbloses Oel über. Dieses wurde mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei es zwischen 84 und 86° destillirt. Chlorbestimmungen ergaben Werthe, welche sehr gut zu den für Dichlorpropylen berechneten stimmten.

Analyse: Ber. Procente: Cl 63.96.

Gef. » » 63.84, 63.81, 63.95.

Die Ausbeute an diesem, nach der Gleichung



gebildeten  $\alpha\beta$ -Dichlorpropylen beträgt etwa 65 pCt. von der theoretisch berechneten Menge.

Dieses Dichlorpropylen absorbirt trocknes Chlorgas mit grosser Begierde und unter so beträchtlicher Wärmeentwicklung, dass von aussen gekühlt werden muss. Als das Gas unabsorbirt hindurchging, wurde das Einleiten unterbrochen und nach einiger Zeit zur Entfernung des unveränderten Chlors ein trockner Luftstrom bis zur Entfärbung des Oeles hindurchgesogen. Bei der Destillation desselben ging weit-aus die grösste Menge zwischen 150 und 165° über, dann stieg das Thermometer rasch bis 200°, indem bald kohlige Zersetzung eintrat. Durch wiederholte Rectification des ersteren Antheiles wurden schliesslich unter nur geringem Verluste ein constant zwischen 153 und 154° siedendes farbloses Oel gewonnen, welches sich mit Aether und Alkohol mischt, aus letzterem aber durch Wasser grösstentheils

wieder abgeschieden wird. Es ist, wie zwei Chlorbestimmungen zeigten, das erwartete Tetrachlorpropan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ .

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

Procente: C 78.02.

Gef. » » 78.26, 78.07.

Durch Aetzkali liess sich dieses Tetrachlorpropan sehr leicht in ein Trichlorpropylen verwandeln. Es wurden zu diesem Zwecke 15 g des Tetrachlorürs mit wenig absolutem Alkohol vermischt und zu der von aussen gekühlten Flüssigkeit 5 g reines festes Aetzkali (1 Mol.) hinzugegeben. Die Masse erwärmte sich bald so stark, dass der Alkohol lebhaft kochte, wobei sich viel Chlorkalium als feines Krystallpulver abschied. Zur Vollendung der Reaction wurde dann noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und schliesslich so viel Wasser hinzugefügt, dass alles Chlorkalium in Lösung ging. Hierbei schied sich ein Oel ab, welches getrocknet und rectificirt wurde. Die Hauptmenge ging bei  $116-117^\circ$  über, änderte bei wiederholter Destillation ihren Siedepunkt nicht, und gab bei der Analyse Werthe, welche zur Formel eines Triphlorpropylens,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CCl}_2$  (?), stimmten.

Analyse: Ber. Procente: Cl 73.20.

Gef. » » 73.07, 73.31.

Es ist nach Feststellung dieser Thatsachen wohl nicht zu bezweifeln, dass das oben beschriebene Tetrachlorpropan vom Sdp.  $153-154^\circ$  identisch ist mit der von Borsche und Fittig<sup>1)</sup> bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorür auf unsymmetrisches Dichloraceton gewonnenen Verbindung, für die sie den Siedepunkt zu  $153^\circ$  fanden und welche durch alkoholische Kalilösung in ein bei  $115^\circ$  destillirendes Trichlorpropylen übergang. Das von uns aus dem Natriumsalze der Trichlorbuttersäure gewonnene Dichlorpropylen stimmt in seinem Siedepunkte ( $84-86^\circ$ ) zwar mit dem Acroleinchlorid,  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CHCl}_2$  ( $84.4^\circ$ ), überein, kann aber unmöglich dessen Constitution haben, sondern muss nach seiner Entstehung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CHCl}$  sein. Als solches sollte es mit dem von Friedel und Silva<sup>2)</sup> aus gechlortem Chloracetyl durch Erhitzen mit Wasser gewonnenen Dichlorpropylen, für welches der Siedepunkt zu  $75^\circ$  angegeben wurde, structidentisch sein. Ob die letztere Angabe auf einem Irrthum beruht, oder ob hier ein Fall geometrischer Isomerie vorliegt, kann nur durch besondere Versuche entschieden werden.

Abspaltung von Chlorwasserstoff aus der  $\alpha$ - $\beta$ - $\beta$ -Trichlorbuttersäure. Versetzt man eine alkoholische Lösung von  $\alpha$ - $\beta$ - $\beta$ -Trichlorbuttersäure mit einer ebensolchen von 2 Mol. Aetzkali, so findet unter starker, leicht bis zum Sieden ansteigender Erwärmung

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 133, 114.

<sup>2)</sup> Compt. rend. 74, 807.

reichliche Ausscheidung von Chlorkalium statt. Nach vollendeter Reaction hinterlässt die Flüssigkeit beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein weisses Salzgemisch, welches beim Ausschütteln seiner wässrigen, mit Schwefelsäure übersättigten Lösung mit Aether an diesen eine starke Säure abgibt, die beim directen Verdunsten als Oel, nach längerem Stehen der ätherischen Lösung über Chlorcalcium aber als Krystallmasse zurückbleibt. Sie ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzöl und Ligroin ausserordentlich leicht löslich und zerfliesst unter wenig Wasser zu farblosem Oele, löst sich aber im 25fachen Gewichte wasserklar auf.

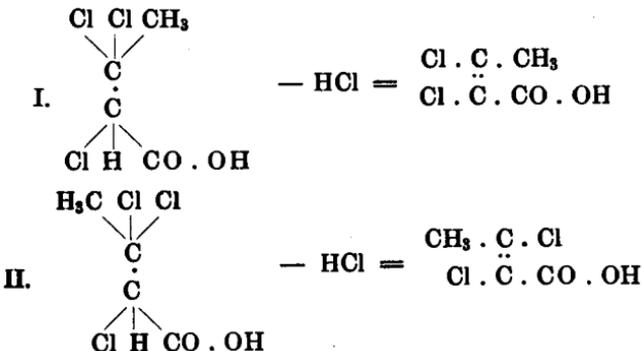
Sie ist indessen kein einheitlicher Körper, sondern lässt sich durch Behandeln mit kleinen Mengen leicht (40—45°) siedendem Petroläther in zwei Säuren von verschiedenen Schmelzpunkten zerlegen. Weit aus die Hauptmenge ist der leichter lösliche Bestandtheil, welcher nach öfterem fractionirten Krystallisiren aus Petroläther schliesslich den constanten Schmelzpunkt 75.5° annimmt. Die schwerer lösliche Säure dagegen, welche sich nur in sehr kleiner Menge bildet, nahm beim Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 92° an. Beide Säuren sind Dichlorcrotonsäuren,  $C_4H_4Cl_2O_2$ .

Ber. Proc.: C 30.97, H 2.58, Cl 45.80.

(Säure v. Schmp. 75.5°) Gef. » » 30.72, 31.19, » 2.94, 2.86, » 46.07, 46.01.  
( » » » 92°) » » » 30.87, » 2.64, » 45.83.

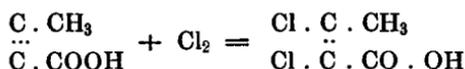
Das bei 75° schmelzende Hauptproduct der Zersetzung der  $\alpha\beta$ -Trichlorbuttersäure durch Alkali ist zweifellos eine  $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure,  $CH_3 \cdot CCl : CCl \cdot CO \cdot OH$ , die höher schmelzende Isomere dagegen könnte entweder eine structurverschiedene  $CH_2 : CCl \cdot CHCl \cdot CO \cdot OH$ , oder aber eine mit der ersteren structuridentische und geometrische Isomere sein.

Die  $\alpha\beta$ -Trichlorbuttersäure nämlich besitzt zwei Configurationen, welche den Austritt des Wasserstoffatoms mit einem der  $\beta$ -ständigen Chloratome ermöglicht, von welchen jede zu einer anderen  $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure führen muss:



Von diesen ist nun Configuration (II), wenigstens wenn das Kaliumsalz der Säure vorliegt, sicherlich die weitaus begünstigtere, sodass das Hauptproduct der Chlorwasserstoffabspaltung die  $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure mit centrisch-symmetrischer Stellung der Chloratome sein muss, welches bei 75° schmilzt.

Weit weniger begünstigt dagegen ist Configuration (I). Wenn diese überhaupt zur Abspaltung von Chlorwasserstoff gelangt, so muss die  $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure mit correspondirender oder plansymmetrischer Stellung der Chloratome entstehen, und sie daher könnte die bei 92° schmelzende schwerer lösliche Isomere sein. Eine Entscheidung über die Frage nach der Constitution der letzteren aber wird sich treffen lassen, wenn es gelingt, ein Dichlorür der Tetrolsäure darzustellen und dieses



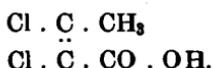
die Eigenschaften des aus der  $\alpha\beta\beta$ -Trichlorbuttersäure in geringer Quantität entstehenden Productes besitzt.

Addition von Chlor zu Tetrolsäure. Die Tetrolsäure wurde aus dem, bei der Umsetzung von Acetessigester mit Phosphor-pentachlorür neben den freien  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren entstehenden Gemische der Aethylester derselben nach der von Kahlbaum<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift dargestellt und aus Petroläther umkrystallisirt. Sie wurde in einer Menge von etwas über 20 pCt. vom Gewichte des Estergemisches in völlig reinem Zustande (Schmp. 76.5°) gewonnen.

Je 5 g Tetrolsäure wurden darauf in möglichst wenig Chloroform gelöst und reines trocknes Chlor langsam unter guter äusserer Kühlung eingeleitet, bis die Gewichtszunahme die für Zutritt von Cl<sub>2</sub> berechnete um etwas übertraf. Darauf wurde die Flüssigkeit 12 Stunden lang im Dunkeln stehen gelassen und zuletzt das Lösungsmittel mit dem Chlorüberschusse im trocknen Luftstrome abgedunstet. Es hinterblieb zunächst eine syrupdicke Flüssigkeit, welche im oft erneuerten Vacuum bald zu krystallisiren anfang und dann bei starkem Abkühlen zu einem Krystallbrei erstarrte. Letzterer wurde auf kalten porösen Thonplatten von anhängender Flüssigkeit befreit und aus warmem Petroläther von niedrigem Siedepunkt umkrystallisirt. Dabei wurde die Säure in farblosen Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 92° lag und sich bei wiederholter Krystallisation nicht mehr änderte. Die Analyse dieser, in Petroläther wesentlich schwerer als die Dichlorcrotonsäure vom 75° Schmp. löslichen Verbindung zeigte, dass sie ebenfalls eine Dichlorcrotonsäure — ihre Bildung, dass sie die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 2, 2338.

$\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure mit correspondirender Stellung der Chloratome ist:

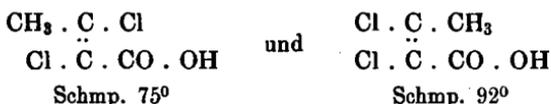


Analyse: Ber. für  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_4$ .

Procente: C 30.97, H 2.58, Cl 45.80.

Gef. » » 30.05, 30.83, » 2.59, 2.47, » 45.44, 45.51.

Behandlung der geometrisch isomeren  $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäuren mit Zinkstaub. Wenn den beiden Dichlorcrotonsäuren wirklich die ihnen zugeschriebenen Raumformeln



zukommen, so muss ihre Reactionsfähigkeit gegen Metalle eine sehr verschiedene sein, d. h. die Säure vom  $92^\circ$  Schmp. ihr Chlor unter Rückverwandlung in Tetrolsäure viel leichter abgegeben, als die Isomere von  $75^\circ$  Schmp. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung vollständig.

Die beiden Säuren wurden in Mengen von je 0.5 g in gleich viel Benzol (10 g) gelöst und jeder Lösung die gleiche Menge von gereinigtem Zinkstaub zugesetzt. Nach gutem Umschütteln wurden die Gemische drei Tage lang neben einander stehen gelassen, dann die Benzollösungen abgedunstet, die Rückstände mit Wasser ausgezogen, die Zinkstaubrückstände in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die wässrigen Auszüge hinzugegeben und nach Zusatz von etwas Salpetersäure Silbernitrat zugesetzt.

Das Product der bei  $75^\circ$  schmelzenden Dichlorcrotonsäure gab nur eine schwache Opalescenz. Es war daher so gut wie gar kein Chlor aus der Säure ausgetreten.

Das Product der bei  $92^\circ$  schmelzenden Säure dagegen lieferte einen starken Niederschlag von Chlorsilber, welcher gesammelt und wie gewöhnlich zur Wägung gebracht wurde. Seine Menge betrug 0.9010 g, was einer Chlormenge von 0.22290 g oder 44.58 pCt. entspricht. Die  $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäure vom  $92^\circ$  Schmp. war, da sie im Ganzen 45.80 pCt. Chlor enthält, fast vollkommen zersetzt worden.

Auch beim Arbeiten in wässriger Lösung stellten sich die gleichen Verhältnisse heraus. Je 0.5 g der Dichlorcrotonsäuren wurden in 100 ccm Wasser gelöst, mit gleich viel reinem, fein granulirtem Zink versetzt und paarweise neben einander im Dampfbade erhitzt. Auch hier gab die Menge des Chlorsilbers das Maass der Zersetzung. Dieselbe betrug:

bei einer Dauer der Erhitzung	aus Dichlorcrotonsäure, Cl.C.CH <sub>3</sub> Cl.C.CO.OH, Schmp. 92°	aus Isodichlorcrotonsäure, CH <sub>3</sub> .C.Cl Cl.C.CO.OH, Schmp. 75°
von 12 Stunden	62.20 pCt.	4.28 pCt.
» 18 »	94.58 »	8.04 »
» 24 »	99.78 »	11.74 »

Nach der Abscheidung des Chlorsilbers wurde der letzten Zersetzungsflüssigkeit der Dichlorcrotonsäure durch Ausäthern Tetrolsäure entzogen, die sehr leicht auf ihren Schmelzpunkt 76.5° gebracht werden konnte. Auch die Dichlorisocrotonsäure lieferte Tetrolsäure, wenn die Zersetzung durch Zink durch 30tägiges Zusammenstehen und darauf folgendes 100stündiges Erwärmen vollendet wurde, nur haftet derselben auch jetzt noch etwas Isodichlorcrotonsäure hartnäckig an, so dass die Analyse nur 56.32 pCt. Kohlenstoff (statt 57.14 pCt.), aber 4.80 pCt. Wasserstoff (gegen 4.77 pCt.) ergab.

Es ist nach diesen Versuchen als erwiesen anzusehen:

1) dass beide geometrisch isomeren  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren sich mit 1 Mol. Chlor zu der gleichen  $\alpha\beta\beta$ -Trichlorbuttersäure verbinden;

2) dass diese, bei 52° schmelzende  $\alpha\beta\beta$ -Trichlorbuttersäure bei der Entchlorung durch granulirtes Zink wieder in beide  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren, von denen die  $\beta$ -Chlorisocrotonsäuren der Menge nach weitaus überwiegt, zurückgeführt wird;

3) dass die  $\alpha\beta\beta$ -Trichlorbuttersäure durch überschüssiges Aetzkali in völliger Uebereinstimmung mit der Theorie unter Abspaltung von Chlor und Wasserstoff die beiden geometrisch isomeren  $\alpha\beta$ -Dichlorcrotonsäuren, und zwar diejenige mit centrisch symmetrisch gestellten Chloratomen (75° Schmp.) in weitaus vorwiegender Menge liefert, wogegen die nur in geringer Quantität gebildete geometrisch isomere Säure (92° Schmp.) fast glatt bei der Verbindung von Tetrolsäure mit Chlor entsteht.

Leipzig. I. chemisches Universitäts-Laboratorium.