

## Über die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd.

Von Dr. S. Zeisel.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 1. Juli 1886.)

Die vor einiger Zeit von Lieben und Zeisel<sup>1</sup> bewerkstelligte Synthese des Butyrylchlorals aus  $\alpha$ -Monochlor- und  $\alpha$ -Crotonaldehyd hat die Frage angeregt, ob diese Verbindung auch aus Crotonaldehyd durch Einwirkung von Chlor entstehen könne und, wenn nicht, in welchem Sinne dieser Aldehyd durch Chlor überhaupt verändert würde.

Es war a priori anzunehmen, dass sich vorerst zwei Atome Chlor additionell mit einem Molekül Crotonaldehyd zu  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbutyraldehyd vereinigen würden. In diesem sollte ein Wasserstoffatom durch Chlor substituirt werden. Es liess sich indess nicht vorhersehen, welche relative Stellung diesem zuletzt eingetretenen Chloratome im Moleküle zukommen würde. Je nachdem der Eintritt desselben in der  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung oder endlich im Formyl selbst erfolgte, konnten entstehen  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHO}$  Butyrylchloral,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHO}$  oder  $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHO}$ , zwei noch unbekannte Trichlorbutyraldehyde oder endlich  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COCl}$   $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbutyrylchlorid.

Nach den allerdings geringen Erfahrungen, welche über das Verhalten der Aldehyde der Fettreihe vorliegen, schien die zuletzt angeführte Möglichkeit am wenigsten wahrscheinlich.

Die in der vorliegenden Abhandlung beschriebenen Versuche zeigen jedoch, dass die Einwirkung von Chlor auf Croton-

---

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie, 1883, 531.

aldehyd in Wirklichkeit keinen anderen als diesen am wenigsten erwarteten Verlauf nimmt.

Als ich Chlor in der Kälte und im Dunkeln auf Crotonaldehyd einwirken liess, konnte ich leicht constatiren, dass eine additionelle Vereinigung beider Substanzen stattgefunden. Es war keine Chlorwasserstoffentwicklung zu bemerken. Die Gewichtszunahme des Crotonaldehyds entsprach dem Verhältnisse:  $C_4H_6O$  zu  $Cl_2$ .

Die nun ohne Kühlung, zuletzt bei  $100^\circ$  fortgesetzte Einwirkung ergab eine Verbindung der Formel  $C_4H_5Cl_3O$ , also von derselben empirischen Zusammensetzung, wie sie dem Butyrylchloral zukömmt. Dass in dieser Substanz das Chlorid der  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäure vorlag, folgt mit genügender Evidenz aus ihrem Verhalten gegen Wasser und gegen Methylalkohol. Mit dem ersteren setzt sie sich in Chlorwasserstoff und Dichlorbuttersäure um, mit dem letzteren zu Salzsäure und Dichlorbuttersäuremethylether. Die in dieser Dichlorbuttersäure enthaltenen zwei Chloratome können keine anderen sein als die zum Crotonaldehyd addirten; sie müssen sich daher in der  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung befinden. Dies folgt auch daraus, dass es mir möglich war, die Dichlorbuttersäure in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monochlorcrotonsäure überzuführen.

Der aus dem Crotonaldehyd entstandene  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbutyraldehyd verhält sich demnach gegen Chlor analog dem Benzaldehyd. Hier wie dort tritt das Chlor ins Formyl leichter ein als in den mit diesem verbundenen Atomecomplex.

Der zu den nachfolgenden Versuchen verwendete Crotonaldehyd war aus reinem Acetaldehyd mittels Natriumacetat dargestellt. Er siedete zwischen  $98^\circ$  und  $103^\circ$  C.

In 38.6 Grm. desselben wurde mit Wasser gewaschenes und vermittelst Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas eingeleitet, bis die farblos gewordene, ursprünglich gelbe Flüssigkeit eben die Chlorfarbe anzunehmen begann. Der Crotonaldehyd wurde während dieser Operation mit Eis gekühlt und vor Licht geschützt. Das Chlor wurde vollständig absorhirt. Eine Entwicklung von Chlorwasserstoff war nicht zu bemerken.

Als durch den erwähnten Farbenwechsel nach etwa vierstündiger Einwirkung die Beendigung der Chloraddition angezeigt

worden war, hatte sich das Gewicht des Crotonaldehyds um 39·1 Grm. vermehrt, gegenüber einer erwarteten Zunahme von 39·2 Grm. Hierauf wurde das Einleiten von Chlor in den gebildeten — nun nicht mehr gekühlten — Dichlorbutyraldehyd im Tageslichte fortgesetzt. Im späteren Verlaufe der Einwirkung wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Zur Vermeidung von Verlusten wurde die sich nun reichlich entwickelnde Chlorwasserstoffsäure durch einen Rückflusskühler abgeleitet. Der Kolben wurde von Zeit zu Zeit gewogen und die Einwirkung des Chlors sistirt, als die neue Gewichtszunahme 17·4 Grm. betrug. Die Gleichung  $C_4H_6Cl_2O + Cl_2 = C_4H_5Cl_3O + HCl$  lässt eine Zunahme von 18·8 Grm. erwarten.

Bei einem zweiten Versuche nahmen 26·7 Grm. Crotonaldehyd um 26·2 Grm. und weiterhin um 12·9 Grm. zu statt der berechneten 26·9 und 13·5 Grm.

Nach öfter wiederholter fractionirter Destillation gingen circa zwei Drittel des Rohproductes zwischen 160—162° über. Der Rest vertheilte sich hauptsächlich auf die Fractionen 157—160°, 162—165°, welche sich in ihrem Chlorgehalte nur wenig von der Hauptfraction unterschieden und auf einen nach der ersten Destillation verbliebenen über 170° siedenden, etwas ansehnlicheren Rückstand, offenbar chlorreichere Substitutionsproducte des Butyraldehyds enthaltend.

Die Hauptfraction ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

1. 0·3634 Grm. der Substanz lieferten mit CaO geglüht 0·8977 Grm. AgCl entsprechend 0·2220 Grm. Cl.
2. 0·2063 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten 0·5106 Grm. AgCl entsprechend 0·1263 Grm. Cl.
3. 0·371 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·3827 Grm. CO<sub>2</sub> entsprechend 0·10438 Grm. C und 0·0983 Grm. H<sub>2</sub>O entsprechend 0·01092 Grm. H.
4. 0·2915 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·2982 Grm. CO<sub>2</sub> entsprechend 0·08133 Grm. C und 0·0788 Grm. H<sub>2</sub>O entsprechend 0·00875 Grm. H.

In Procenten:

	Gefunden				Berechnet für $C_4H_8Cl_2O$
	I	II	III	IV	
C . . . .	—	—	28·13	27·90	27·36
H . . .	—	—	2·94	3·00	2·86
Cl . . .	61·10	61·23	—	—	60·65

Das Präparat besass demnach annähernd die Zusammensetzung eines dreifach gechlorten Butyraldehyds.

Zur vollständigen Reinigung wurde die fractionirte Destillation im Vacuum bei 30 Mm. Druck fortgesetzt. Der weitaus grösste Theil wurde endlich als unter diesem Drucke zwischen 67·5—71° C. siedend erhalten.

Die Analyse ergab nun befriedigende Zahlen. Nur der Chlorgehalt blieb noch etwas zu hoch. Dies dürfte auf eine geringe Verunreinigung der Substanz mit Chloriden höher gechlorter Buttersäuren zurückzuführen sein, welche durch Destillation nicht zu entfernen sind, weil ihr Siedepunkt möglicherweise dem des analysirten Chlorids sehr nahe liegt. Wenigstens siedet Judsons<sup>1</sup> Trichlorbutyrylchlorid aus Butyrylchloral bei 162—166°, also fast genau bei derselben Temperatur wie mein Product, und es ist — um einen analogen Fall herbeizuziehen — bekannt, dass die Siedepunkte der einfach, zweifach und dreifach gechlorten Acetylchloride sehr nahe bei einander liegen.

Die Zahlen, die ich nun bei der Analyse erhielt, sind:

1. 0·1958 Grm. Substanz lieferten, mit CaO geglüht, 0·4844 Grm. AgCl entsprechend 0·11983 Grm. Cl.
2. 0·3967 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·3994 Grm. CO<sub>2</sub> entsprechend 0·10893 Grm. C und 0·106 Grm. H<sub>2</sub>O entsprechend 0·01178 Grm. H.
3. 0·3512 Grm. Substanz lieferten, mit CuO verbrannt, 0·3501 Grm. CO<sub>2</sub> entsprechend 0·9548 Grm. C und 0·0923 Grm. H<sub>2</sub>O entsprechend 0·01027 Grm. H.

<sup>1</sup> Bericht d. deutschen chem. G. III. 787.

In Procenten:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$C_4H_5Cl_3O$
C . . . .	—	27·46	27·19	27·36
H . . . .	—	2·97	2·92	2·86
Cl . . . .	61·18	—	—	60·65

Die Reinigung der Substanz wird — besonders wenn man bei gewöhnlichem Drucke destillirt — dadurch sehr erschwert, dass sie die Korkstopfen ausserordentlich rasch zerstört. Nachdem der Säurechloridcharakter der Substanz erkannt war, wurde mir auch klar, warum auch bei noch so wiederholter Destillation immer ein kleiner höher siedender Rückstand im Kölbchen verblieb: theils durch die Luftfeuchtigkeit, theils durch die Einwirkung auf den Stopfen hat sich immer eine kleine Menge Dichlorbuttersäure gebildet. Beim Destilliren im Vacuum macht sich dieser Übelstand weit weniger fühlbar. Aus dem genannten Grunde war der Siedepunkt auch der reinsten Substanz, die ich in Händen hatte, nicht vollkommen constant.

Dieses so gewonnene reine  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbutyrylchlorid ist eine farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, von penetrantem, höchst widerlichen Geruche. Ihr Dampf greift die Schleimhäute heftig an. Bei auf  $0^\circ$  reducirtem Barometerstande von 747 Mm. siedete die Verbindung bei  $163\cdot3$ — $164\cdot3^\circ$  C. corr. (Betrag der Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden  $3\cdot2^\circ$ ).

$\alpha$ - $\beta$ -**Dichlorbuttersäure.** Bringt man das Chlorid mit Wasser zusammen, so sinkt es als ein schweres Öl zu Boden; im Wasser ist sofort freie Chlorwasserstoffsäure nachzuweisen. Trotzdem wird die Substanz von Wasser nur sehr langsam verändert. Erst nach mehr als einer Woche ist, selbst bei öfterem Schütteln, der penetrante Geruch des Chlorids verschwunden und ein angenehmer obstartiger an dessen Stelle getreten. Das Volum des Öles verändert sich, wenn nicht viel Wasser angewendet wird, dabei nicht auffallend.

Etwas rascher, aber immerhin nicht schnell, erfolgt die Umwandlung, wenn dem Wasser Natriumbicarbonat in geringem Überschusse hinzugefügt wird. Das Carbonat braucht nicht ganz

gelöst zu sein. Bei öfterem Umschütteln verschwindet allmählig das Öl unter Kohlendioxydentwicklung. 11 Grm. annähernd reines Chlorid hatten sich beispielsweise in sechs Tagen bis auf einen sehr kleinen Rest von fremdartigem Geruche in der Carbonatlösung vollkommen gelöst. Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt und das Ausschütteln nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fortgesetzt. Der Äther entzog der sauren Flüssigkeit die gebildete organische Säure, welche nach dem Abdestilliren des Äthers und Abdunsten seiner letzten Antheile als ein angenehm äpfelartig riechendes, öliges Liquidum hinterblieb. Das Öl enthielt eine beträchtliche Menge Wasser gelöst, welches im Vacuumdestillationsapparate bei allmählig bis auf 100° gesteigerter Temperatur entfernt wurde. Nach Entfernung des Wassers und nach dem Erkalten fing die noch im Siedekölbehen befindliche Säure alsbald zu krystallisiren an und wurde rasch vollkommen fest. Die Säure ging bei der nachfolgenden Destillation unter einem Drucke von 27 Mm. fast vollständig zwischen 132—133° C. corr. über. (Correctur für den herausragenden Quecksilberfaden 2·5°.) Das Destillat erstarrte theilweise schon im Kühlrohre.

Zur Analyse wurde der in der Vorlage befindlichen Krystallmasse ein Theil entnommen, zwischen Papier wiederholt scharf abgepresst und mehrere Tage über Schwefelsäure stehen gelassen. Die Analyse ergab die durch die Formel  $C_4H_6Cl_2O_2$  geforderten Werthe.

1. 0·3228 Grm. Substanz verbrauchten, mit Kalk geglüht und nach Volhard titirt, 42·7 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm. Cl entsprechend 0·1465 Grm. Cl.
2. 0·2126 Grm. Substanz lieferten, mit  $PbCrO_4$  verbrannt, 0·2349 Grm.  $CO_2$  entsprechend 0·06406 Grm. C und 0·0796 Grm.  $H_2O$  entsprechend 0·00884 Grm. H.

In Procenten:

	Gefunden		Berechnet für $C_4H_6Cl_2O_2$
	I	II	
C . . . .	—	30·13	30·59
H . . . .	—	4·16	3·83
Cl . . .	45·38	—	45·19

Der Schmelzpunkt dieser analysirten  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäure lag zwischen  $57^\circ$  und  $59^\circ$  C. Die geschmolzene Verbindung erstarrte zu nadel- und prismenförmigen Krystallen.

Eigenthümlich ist das Verhalten gegen Wasser. Bringt man davon wenige Tropfen zu der festen Säure, so zerfliessen die Krystalle zu einer dicklichen klaren Flüssigkeit. Jeder neu hinzukommende Tropfen Wasser bewirkt eine Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Führt man mit dem Wasserzusatz fort, so gelangt man an einen Punkt, wo die Trübung sich erhält, worauf bei weiterem Wasserzusatz die Säure oder ein Hydrat derselben als schweres Öl abgeschieden wird, welches sich in mehr Wasser schwierig löst. Das Öl erstarrt über Schwefelsäure zu Krystallen, die den ursprünglichen Schmelzpunkt  $57$ — $59^\circ$  C. zeigen. Durch dieses Verhalten ist erklärt, warum bei der beschriebenen Darstellung die Säure zuerst ölig erhalten wird.

Versetzt man eine wässrige Emulsion der Säure mit Silbernitrat, so scheidet sich ihr Silbersalz als körniger, anscheinend krystallinischer Niederschlag aus. Für die Analyse wurde es jedoch durch Fällung der neutralen Ammoniumsalzlösung der Säure mittelst Silbernitrat als weisser Niederschlag erhalten, der abgesaugt, gewaschen, abgepresst und im Vacuum getrocknet bei gelindem Glühen die durch die Formel  $C_4H_5Cl_2O_2Ag$  geforderte Menge Chlorsilber hinterliess.

0.1565 Grm. Substanz lieferten 0.0851 Grm.  $AgCl$  entsprechend 0.06405 Grm.  $Ag$  oder  $40.93\%$   $Ag$ , während die Formel  $C_4H_5Cl_2O_2Ag$   $40.90\%$  Silber verlangt.

Das  $\alpha$ - $\beta$ -dichlorbuttersäure Silber ist — wie ja auch seine Bildung aus freier Säure und Silbernitrat zeigt — in verdünnter Salpetersäure schwer löslich. Concentrirte löst es leicht und fast klar. War jedoch das Salz vorher mit Wasser gekocht worden, so hinterbleibt nach Zusatz von concentrirter Salpetersäure Chlorsilber ungelöst.

Das Bariumsalz ist amorph und in Wasser sehr leicht löslich. Es wurde durch Neutralisiren der Säure mit gefällttem Bariumcarbonat in der Kälte und Abdunsten im Vacuum als weisse gummiartige Masse erhalten.

Mit der Lösung dieses Bariumsalzes gab verdünnte Eisenchloridlösung einen fleischfarbigen Niederschlag, der sich beim Kochen zu einem rotbraunen Harze zusammenballte, Bleinitrat eine harzige, weisse, beim Kochen unter Wasser schmelzende Fällung, Quecksilberchlorid in der Kälte eine Trübung, beim Kochen eine stärkere weisse Ausscheidung, die sich beim Erkalten nicht wieder löste und bei Zusatz von Ammoniak grau wurde.

Als die  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäure bei gewöhnlichem Drucke destillirt wurde, entwickelte sich, während die Verbindung zwischen  $212^{\circ}$  und  $216^{\circ}$  C. überging, etwas Salzsäure. Das Destillat erstarrte nur zum Theile. Der Schmelzpunkt der daraus isolirten festen chlorhaltigen Säure war nur um  $4$ — $5^{\circ}$  höher als der der ursprünglichen Substanz. Wenn demnach durch diese einmalige Destillation die Dichlorbuttersäure sich zum Theil in ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monochlorcrotonsäure umgewandelt hat, so war der Betrag dieser Veränderung jedenfalls kein grosser.

Friedrich<sup>1</sup> hat  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäure durch Addition von Chlor und Crotonsäure erhalten. Er beschreibt sie als eine zähe, auch über Schwefelsäure nicht erstarrende Flüssigkeit, die sich, bei gewöhnlichem Drucke mehrfach destillirt in ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monochlorcrotonsäure verwandelt und sich selbst unter vermindertem Drucke nicht unzersetzt destilliren lässt.

Diese Angaben weichen von den meinen nicht unerheblich ab. Ich glaube indess für die Reinheit meines Präparates, die Constanz des Siedepunktes unter vermindertem Drucke und die Analysenergebnisse anführen zu dürfen. Bei Friedrich's Säure erscheint eine, vielleicht nicht zu vernachlässigende Verunreinigung mit Rücksicht auf ihre Darstellungsweise und der dabei beobachteten Erscheinungen nicht ausgeschlossen. Bei der Einwirkung von Chlor auf Crotonsäure wurde von Friedrich Chlorwasserstoffentwicklung bemerkt. Er hält aber eine etwa eingetretene weitergehende Substitution für unwahrscheinlich, da „die Gewichtszunahme nicht einmal der theoretisch aufnehmbaren Menge Chlor entsprach und dieselbe beim weiteren Ein-

<sup>1</sup> Ann. d. Ch. u. Ph. 219, 372.

leiten unter Verdünnen mit Schwefelkohlenstoff oder Erwärmen nicht vergrössert wurde.“ In Bezug auf diesen Punkt bin ich anderer Meinung. Es kann recht wohl unter den von Friedrich beschriebenen Versuchsumständen die Wirkung des Chlors auf Crotonsäure eine doppelte sein: ein Theil des Chlors kann addirt werden, ein anderer Theil desselben kann substituierend wirken. Durch die Substitution würde Chlorwasserstoff gebildet, von dem aber bloss ein Theil zur Beobachtung zu kommen braucht, weil der andere sich zu noch unveränderter Crotonsäure addirt haben kann, um Monochlorbuttersäure zu bilden. Die durch Substitution gebildete Monochlorcrotonsäure kann selbstverständlich noch Chlor addiren und Trichlorbuttersäure bilden. Eine einfache Überlegung zeigt nun, dass das Einwirkungsproduct von Chlor und Crotonsäure bis zur Hälfte der Menge der angewandten Säure sich einerseits in Trichlorbuttersäure, anderseits in Monochlorbuttersäure umwandeln könnte, ohne dass die Gewichtszunahme von der für die Addition von Chlor und Crotonsäure berechneten zu differiren brauchte. Der blosser Umstand, dass in Friedrich's Falle diese theoretische Gewichtszunahme nicht überschritten wurde, ist demnach kein Kriterium für die Reinheit der von ihm dargestellten  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäure und andere beizubringen, hat er nicht versucht.

#### **Monochlorcrotonsäuren aus $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäure.**

Wenn auch die von mir dargestellte Dichlorbuttersäure sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke etwas resistenter zu verhalten schien als die Friedrich'sche, war es doch nicht schwer, sie durch Zusammenbringen mit überschüssiger Kalilauge schon in der Kälte in ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monochlorcrotonsäure überzuführen.

Als sie in überschüssiger Kalilauge gelöst, nach einigem Stehen mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt wurde, hinterliess dieser nach dem Abdestilliren eine krystallinische Substanz, welche abgepresst, aus Benzin, dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt  $87$ — $98^{\circ}$  C. und den Chlorgehalt der Monochlorcrotonsäure besass.

$0.251$  Grm. Substanz, mit CaO geglüht und nach Volhard titirt, verbrauchten  $21.7$  CC. Silberlösung vom Titre  $0.003431$  Grm.

Cl entsprechend 0·0744 Grm. Cl oder 29·64% Cl, während die Formel  $C_4H_5ClO_2$  29·44% Cl fordert.

Friedrich hat für das durch Erhitzen von (unreiner?)  $\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäure erhaltene Gemenge von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorcrotonsäure den Schmelzpunkt 89·5—95° C. beobachtet. Nach dem Erhitzen mit überschüssiger Kalilauge hat er daraus  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkte 97·5° erhalten können.

Offenbar hatte ich es mit demselben Gemenge der beiden Chlorcrotonsäuren zu thun. Nach dreistündigem Erhitzen von 0·5 Grm. des Säuregemisches mit überschüssiger 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschütteln mit Äther u. s. w. erhielt ich eine Säure vom Schmelzpunkte 97—98° C. und dem Chlorgehalte der Monochlorcrotonsäure, deren Schmelzpunkt sich weder durch nochmaliges Erhitzen mit Kalilauge, noch durch Umkrystallisiren änderte — also reine  $\alpha$ -Chlorcrotonsäure.

0·1521 Grm. Substanz, mit CaO geglüht und nach Volhard titirt verbrauchten 13·2 CC. Silberlösung vom Titre 0·003431 Grm. Cl entsprechend 0·0453 Grm. Cl oder 29·79% Cl.

Das Gemenge derselben Chlorcrotonsäuren hatte ich übrigens schon im ersten Stadium der Untersuchung direct aus dem Chlorid  $C_4H_5Cl_3O$  erhalten, das ich damals noch für einen Aldehyd angesehen und, um es in dieser Richtung mit dem Butyrylchloral und Natterer's Trichlorbutyraldehyd zu vergleichen, mit überschüssiger Kalilauge zusammengebracht hatte. Die Verbindung hatte sich unter freiwilliger Erwärmung und fast ohne Färbung vollkommen gelöst, worauf in der schon erwähnten Weise die gemengten Chlorcrotonsäuren mit allen bereits beschriebenen Eigenschaften abgeschieden werden konnten.

**$\alpha$ - $\beta$ -Dichlorbuttersäuremethylläther.** Nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, dass das Chlorid  $C_4H_5Cl_3O$  auf Methylalkohol unter spontaner Erwärmung und Entwicklung von Chlorwasserstoff einwirkte, wurden 8·3 Grm. Dichlorbutyrylchlorid in 6 Grm. Methylalkohol unter Kühlung eintropfen gelassen und das gebildete Product durch Zusatz von Wasser als ein schweres Öl, von angenehmem Obstgeruche abgeschieden. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit Chlorecalcium betrug dessen Menge 6·7 Grm. Es ging bei 28 Mm. Druck voll-

kommen unzersetzt zwischen 82·7—85·7° C. corr. über. (Correc-  
tur für den herausragenden Quecksilberfaden 0·7°.) Das Product  
einer zweiten Darstellung siedete im Vacuum bei derselben  
Temperatur, bei gewöhnlichem Drucke unter geringer, durch  
Salzsäurebildung erkennbarer Zersetzung bei 174—180°.

Das im Vacuum destillirte Präparat ergab bei der Analyse  
für die Formel  $C_5H_8Cl_2O_2$  passende Werthe.

1. 0·1937 Grm. Substanz, mit Kalk geglüht und nach Volhard  
titrirt, verbrauchten 23·4 CC. Silberlösung vom Titre  
0·003431 Grm. Cl entsprechend 0·0803 Grm. Cl.
2. 0·1533 Grm. Substanz ergaben mit Bleichromat verbrannt  
0·1953 Grm.  $CO_2$  entsprechend 0·05327 Grm. und 0·0656 Grm.  
 $H_2O$  entsprechend 0·00729 Grm. H.

In Procenten:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_5H_8Cl_2O_2$
C . . . .	—	34·68	35·10
H . . . .	—	4·75	4·69
Cl . . . .	41·45	—	41·42

Dass der analysirte Körper wirklich der Methyläther der  
Dichlorbuttersäure war, bestätigte auch die Methoxylbestimmung:<sup>1</sup>

0·1526 Grm. Substanz lieferten 0·2056 Grm. AgJ ent-  
sprechend 17·79% Methoxyl gegenüber den durch die Formel  
 $C_4H_5Cl_2O(OCH_3)$  geforderten 18·14%.

Der Äther zeigte auf Wasser von 4° C. bezogen, die Dichte  
1·2809 bei 0° C., 1·2614 bei 18·3° C. und 1·2355 bei 41·1° C.

Am Schlusse der anfangs citirten Abhandlung wird von  
Lieben und Zeisel die Bildung des Butyrylchlorals aus Acet-  
aldehyd durch die von ihnen experimentell nachgewiesene additio-  
nelle Vereinigung von  $\alpha$ -Monochlorcrotonaldehyd mit Chlor zu  
eben dieser Verbindung in befriedigender Weise erklärt und  
zugleich gezeigt, dass der Chlorcrotonaldehyd durch Conden-

<sup>1</sup> Die Bestimmung war mit einer durch die Flüchtigkeit der Ver-  
bindung bedingten Modification, auf die ich in einer demnächst zu ver-  
öffentlichenden Notiz zurückkommen werde, nach dem in den Monatsheften  
für Chemie 1885, pag. 989 mitgetheilten Verfahren ausgeführt.

sation von Acetaldehyd mit Monochloracetaldehyd entstehen kann. Der Annahme, dass Monochlorcrotonaldehyd durch Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd gebildet werden könne, standen damals bloss theoretische Bedenken und die eine Thatsache entgegen, dass Crotonaldehyd unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Acetaldehyd bis nun nicht aufgefunden werden konnte. Dementsprechend durfte diese Möglichkeit bloss als wenig wahrscheinlich hingestellt, aber nicht mit voller Sicherheit für unzulässig erklärt werden. Indem ich nun gezeigt habe, dass durch die Einwirkung von Chlor auf Crotonaldehyd weder Monochlorcrotonaldehyd noch Butyrylchloral entstehen, sondern das dem letzteren — allerdings nicht im engeren Sinne — isomere  $\alpha$ - $\beta$ -Trichlorbutyrylchlorid, ist die Frage nach der Bildungsweise des Trichlorbutyraldehyds aus Acetaldehyd zum Abschlusse gebracht.

---