

# Über die $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure und eine neue Synthese der Äpfelsäure

von

Dr. Karl Garzarolli Edl. von Thurnlackh,

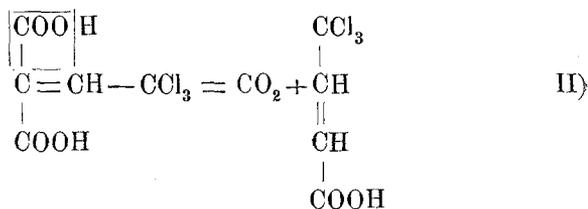
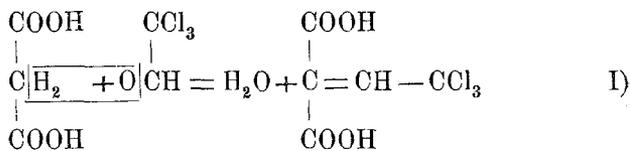
*Privatdocent an der k. k. deutschen Universität in Prag.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. October 1891.)

Stereochemische Betrachtungen waren es, die mich veranlassten, die Darstellung der  $\gamma$ -Trichlorcrotonsäure zu versuchen.

Schon vor Jahren hatte ich Versuche angestellt, Essigsäure mit Chloral zu condensiren, indess mit ungewünschtem Erfolge, da je nach den Versuchsbedingungen entweder Chloralacetat allein oder neben diesem bedeutende Mengen huminartiger Substanzen erhalten wurden. Da mittlerweile durch Komens<sup>1</sup> gezeigt worden ist, dass sich Chloral mit Malonsäureäthylester unter Wasseraustritt verbindet und Trichloräthylidenmalonsäureäthylester liefert, so versuchte ich jetzt Chloral direct mit Malonsäure zur Reaction zu bringen, um zur  $\gamma$ -Trichlorcrotonsäure zu gelangen.

Es war im Sinne folgender Gleichungen:



<sup>1</sup> Annalen d. Chemie, 218, 169.

die Bildung von Trichloräthylidenmalonsäure (I) oder von Trichlorcrotonsäure, beziehungsweise eines Gemisches beider Substanzen zu erwarten, aus welchem (ebenso wie aus Säure I) durch Erhitzen auf circa 160° C. Trichlorcrotonsäure entstehen konnte. Um die Bildung von Chloralacetat, das bei längerem Erhitzen von Chloral und Essigsäureanhydrid selbst unter 100° C. schon in beträchtlichen Mengen entsteht, zu vermeiden, wurde als Condensationsmittel Eisessig benützt.

Chloral und Malonsäure in molecularen Mengen mit einem Überschuss von Eisessig versetzt, wurden in einem Kolben, der mit einem Rückflusskühler verbunden war, auf dem Wasserbade erhitzt. Die Kühlröhre mündete unter Quecksilber, wodurch der Druck im Apparate erhöht und der Luftzutritt abgehalten werden konnte. Die Dauer des Erhitzens, das solange fortgesetzt wurde, als Kohlensäureentwicklung bemerkbar war und bis sich beim Erkalten keine Krystalle ausschieden, betrug, je nach den angewandten Mengen, 25 bis 40 Stunden. Die weitere Verarbeitung des Reactionsgemisches erfolgte in der Weise, dass dasselbe der Destillation unterworfen wurde; hatte die Flüssigkeit die Temperatur von 124° C. erreicht, so wurde die Destillation unterbrochen.

In einzelnen Fällen wurde das Destilliren bei einem Druck von 20 *mm* vorgenommen, wobei die Temperatur der Flüssigkeit nie 80° C. überstieg. Eine Mehrausbeute an dem Reactionproducte wurde jedoch dadurch nicht erzielt.

Das Destillat enthielt stets neben Essigsäure sehr bedeutende Mengen von Chloral.

Der bei der Destillation erhaltene Rückstand erstarrte, wenn diese im Vacuum ausgeführt wurde, nach dem Erkalten sofort. Im anderen Falle wurde derselbe in einer Schale längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um noch anhaftende Essigsäure zu entfernen und dann durch Abkühlung ebenfalls zur Krystallisation gebracht. Die so erhaltenen Substanzen wurden in Wasser gelöst und die Lösung, da sie gelblich gefärbt und trübe war, mit wenig Thierkohle behandelt.

Das Filtrat erstarrte nach dem Eindampfen zu einer strahlig krystallinischen Masse, die sich nach einigen Tagen in kleine, harte, glasglänzende Kryställchen umwandelte. Dieselben wurden

von der syrupösen Mutterlauge abgesaugt und aus dieser, nach Zusatz einer geringen Menge Wassers, nach einigen Tagen wieder eine neue Krystallisation gewonnen. Bei Wiederholung dieses Vorganges wurde noch eine dritte Krystallauscheidung erhalten. Der geringe Rest der Mutterlauge wurde bei weiterer Concentration ebenfalls fest und gab nach dem Abpressen und Umkrystallisiren mit den vorerwähnten identische Krystalle; Malonsäure konnte in demselben nicht nachgewiesen werden.

Die zwei ersten Fractionen wurden vereinigt, umkrystallisirt und die so erhaltene Substanz zur Analyse benützt.

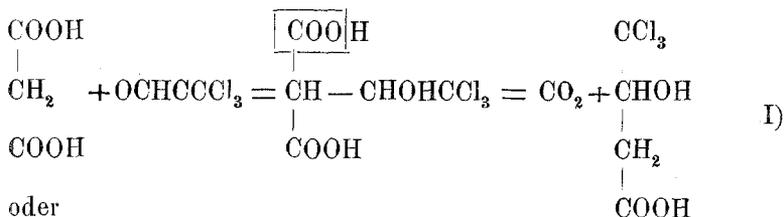
1. 0·3356 g Substanz gab 0·2835 g Kohlensäure und 0·0824 g Wasser.
2. 0·3141 g Substanz gab 0·6513 g Chlorsilber.
3. 0·2159 g Substanz gab 0·1839 g Kohlensäure und 0·0574 g Wasser.

Diese Bestimmungen führen zur Formel  $C_4H_5Cl_3O_3$ .

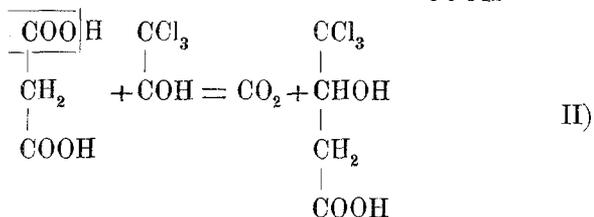
	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
$C_4$ . . . . .	23·14%	23·04	—	23·23
$H_5$ . . . . .	2·41	2·72	—	2·95
$Cl_3$ . . . . .	51·27	—	51·27	—
$O_3$ . . . . .	23·18	—	—	—
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/> 100·00			

Die Substanz, eine Säure, muss nach ihrer Bildungsweise und nach ihrem chemischen Verhalten als  $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure bezeichnet werden.

Die Bildung derselben kann nun entweder in der Weise erfolgen, dass sich das Chloral zur Malonsäure addirt und die entstandene Trichloräthylidenmalonsäure unter Kohlensäureabgabe in die Trichloroxybuttersäure übergeht, oder aber die Malonsäure zerlegt sich unter dem Einflusse des Chlorals ( $HCl$ ?) und des Eisessigs in Kohlensäure und Essigsäure und diese vereinigt sich mit dem Chloral. Folgende Gleichungen symbolisiren diese Vorgänge:



oder



Die Ausbeute an dieser neuen Säure erreicht in den günstigsten Fällen kaum 50% der berechneten, es bleiben stets bedeutende Mengen von Chloral unangegriffen, doch findet sich nie Malonsäure vor.

Ich habe bereits Versuche in Angriff genommen, welche auf einem anderen Wege zur Entscheidung der oben angeregten Fragen über die Bildungsweise dieser Säure beitragen sollen.

#### γ-Trichlor-β-oxybuttersäure

krystallisirt in kleinen, glasglänzenden, scheinbar rhombischen Täfelchen oder Blättchen, welche mitunter Streifung und deren Flächen (schon bei geringer Vergrößerung) sehr bedeutende Unebenheiten zeigen. Lässt man die Krystalle längere Zeit an der Luft liegen, so werden sie undurchsichtig und zerfallen bei Berührung zu einem weissen Pulver. Dass hiebei nicht etwa Wasserabgabe stattfindet, zeigt Analyse III S. 519), welche mit solchem Material ausgeführt wurde. Die Trichloroxybuttersäure ist in heissem Wasser sehr leicht, etwas schwerer in kaltem löslich. Methyl- und Äthylalkohol lösen sie sehr leicht, Chloroform und besonders Äther in geringerer Menge.

Der Schmelzpunkt der einmal geschmolzenen Säure liegt bei 118.5° C. In der Absicht, aus derselben Trichlorcrotonsäure darzustellen, wurde die Trichloroxybuttersäure im Vacuum (20 mm Druck) während 2 Stunden auf 180° C. erhitzt, es destillirten hiebei einige Tropfen einer Flüssigkeit über, welche an der Luft stark rauchte, da sie Chlorwasserstoffsäure enthielt.

Der gelb gefärbte, beim Erkalten erstarrende Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und im Vacuum eingedunstet. Es schied sich ein weisses Krystallmehl aus. Die darüber stehende dickliche Flüssigkeit zeigte selbst nach einigen Tagen keine Neigung zu krystallisiren. Auf Zusatz einer geringen Menge Wassers löste sich jedoch der weisse Körper auf, und es begann die Abscheidung von Krystallen, die den Habitus und Schmelzpunkt der Oxysäure zeigten.

Desshalb wurde die Mutterlauge dieser Krystalle eingedampft und der feste Rückstand mit denselben zusammen nochmals im Vacuum destillirt.

Zuerst gingen hiebei wenige Tropfen einer wässerigen Flüssigkeit über, und dann destillirte zwischen 190—210° C. — Druck 20 mm — ein Öl, das aber schon im Kühlrohr erstarrte. Der Rückstand war kaum nennenswerth, in Folge Zersetzung geschwärzt.

Das gelblich gefärbte Destillat wurde in kochendem Chloroform gelöst und die Lösung an der Luft langsam verdunsten gelassen. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden nach dem Waschen mit kaltem Chloroform abgepresst und aus derselben Flüssigkeit umkrystallisirt. Ein Theil des Lösungsmittels wurde im Wasserbade verdunstet und beim Erkalten schieden sich jetzt, nicht mehr wie früher — beim langsamen Verdampfen — Täfelchen, sondern weisse, seideglänzende Nadelchen ab. Aus der Mutterlauge krystallisirten beim freiwilligen Verdampfen wieder Täfelchen.

Der Schmelzpunkt der in Nadeln krystallisirenden Substanz liegt zwischen 117·4° C. bis 117·8° C.

I. 0·3233 g dieser Substanz gab 0·2745 g Kohlensäure und 0·0725 g Wasser.

II. 0·2995 g Substanz gab 0·6202 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C <sub>5</sub> . . . . .	23·14	23·16	—
H <sub>5</sub> . . . . .	2·41	2·49	—
Cl <sub>3</sub> . . . . .	51·27	—	51·20
O <sub>3</sub> . . . . .	23·18	—	—
	<hr/> 100·00		

Die Analysen zeigen, dass Trichloroxybuttersäure vorliegt, und es lässt sich demnach dieselbe im Vacuum unzersetzt destilliren.

Aus Fehling'scher Lösung scheidet die Säure kein Kupferoxydul ab, eine alkalische Silberlösung wird jedoch beim Erwärmen von derselben reducirt.

Da die  $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so wurde sie auch in Bezug auf optische Activität untersucht. Sie ist optisch inactiv.

#### $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersaures Calcium.

Zur Herstellung dieser Verbindung wurde die Säure in Wasser gelöst, mit einem Überschuss von Calciumcarbonat bei möglichst gelinder Wärme digerirt und die Lösung nach dem Filtriren im Vacuum eingedampft. Die ausgeschiedenen Krystalle, feine weisse Nadelchen, wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und nach dem Pressen zwischen Filtrirpapier an der Luft getrocknet.

Das Salz ist auch in Alkohol löslich.

0·5370 g Substanz verlor, bei mehrstündigem Aufbewahren über Schwefelsäure 0·0018 g, beim Erhitzen auf 100° C. 0·0795 g an Gewicht.

0·2672 g Substanz (bei 100° C. getrocknet) gab 0·0782 g schwefelsauren Kalk.

0·1882 g bei 100° getrockneter Substanz gab 0·3558 g Chlorsilber.

	Berechnet:	Gefunden
	$2\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_3)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$	
H <sub>2</sub> O . . . . .	15·00%	14·80%
	$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_3)_2$	
Ca . . . . .	8·83	8·60
Cl. . . . .	46·98	46·74

#### $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersaures Silber

wurde aus dem Kalksalz durch Vermischen der Lösung desselben mit Silbernitratlösung hergestellt. Das Silbersalz fällt nicht sofort aus, sondern scheidet sich allmählig, und zwar in langen Nadeln

ab. Dieselben wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure bei Lichtabschluss getrocknet. Das Salz, im trockenen Zustande nicht sehr lichtempfindlich, löst sich im kalten Wasser merklich auf, mit Wasser gekocht findet Abscheidung von Chlorsilber und geringe Reduction statt.

0·1658 g Substanz gab 0·0706 g Chlorsilber.

	Berechnet: $\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_3)$	Gefunden
Ag . . . . .	34·34%	34·50%

$\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersaures Methyl.

Zur Gewinnung dieses Esters wurde die Säure in Methylalkohol gelöst, in die Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet und die mit Gas gesättigte Flüssigkeit einige Zeit gelinde erwärmt.

Der Ester wurde mit Wasser abgeschieden, gewaschen, mit einer Natriumbicarbonatlösung entsäuert und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten eine krystallinische Masse, die nach dem Auspressen zwischen Filtrirpapier aus Methylalkohol umkrystallisirt wurde.

Die Substanz, welche im reinen Zustand ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen besitzt, wurde in grossen, glänzenden Tafeln erhalten, die an einzelnen Flächen gestreift waren. Sie schmilzt zwischen 61·2 bis 61·6° C.

I. 0·2070 g Substanz gab 0·2045 g Kohlensäure und 0·0603 g Wasser.

II. 0·3335 g Substanz gab 0·6470 g Chlorsilber.

	Berechnet: $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{O}_3$	Gefunden	
		I.	II.
C <sub>5</sub> . . . .	27·12%	26·94	—
H <sub>7</sub> . . . .	3·17	3·24	—
Cl <sub>3</sub> . . . .	48·04	—	47·98
O <sub>3</sub> . . . .	21·67	—	—
	<hr/> 100·00		

$\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -acetylobuttersäure.

Trichloroxybuttersäure wurde mit dem gleichen Gewichte Essigsäureanhydrid im verschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 130° C. erhitzt. Das Reactionsproduct in Wasser gegossen schied ein Öl ab, das mehrmals mit Wasser geschüttelt und dann mit Äther gelöst wurde. Beim Verdampfen der Ätherlösung hinterblieb eine krystallinische Masse, welche zwischen Filtrirpapier ausgepresst und mehrere Tage über Ätzkali aufbewahrt wurde.

Die trockene Masse wurde aus Chloroform umkrystallisirt und über Kalihydrat und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Die  $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -acetylobuttersäure bildet kleine, seidenglänzende Nadelchen, die einen eigenthümlichen Geruch, der besonders stark beim Schmelzen der Säure auftritt, besitzen.

Sie ist in Alkohol, Äther und Chloroform leicht, in Wasser nur sehr wenig löslich und löst sich in Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung auf. Der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 86–87° C., doch ist derselbe nicht scharf, da die Substanz schon bei 74° C. zu erweichen beginnt.

0.4017 g Substanz gab 0.4182 g Kohlensäure und 0.0998 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
	$\text{C}_4\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{Cl}_3\text{O}_3$	
C <sub>8</sub> . . . . .	28.87	28.39
H <sub>7</sub> . . . . .	2.81	2.76

Überführung der  $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure in Äpfelsäure.

Trägt man Trichloroxybuttersäure in concentrirte Lösungen von Kali- oder Barythydrat ein, so erfolgt eine ziemlich heftige Reaction, die nach kurzer Zeit beendigt ist.

Die Flüssigkeit gibt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure eine kräftige Reaction auf Chlor; neutralisirt man dieselbe mit Salzsäure, und fügt man eine Chlorcalciumlösung zu, so scheidet sich beim Kochen ein krystallinischer Niederschlag ab.

Die ganze zur Verfügung stehende Menge des Reactionsproductes wurde daher auf diesem Wege auf das Kalksalz verarbeitet.

Dieses wurde abgesaugt und gewaschen, dann die Hälfte desselben mit verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung mit der anderen Hälfte des Kalksalzes versetzt, filtrirt und zur Krystallisation gestellt. Weder unter den gewöhnlichen Bedingungen, noch im Vacuum konnte eine krystallinische Ausscheidung erzielt werden, stets resultirte eine gummiartige Masse. Diese wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit Alkohol gefällt; der anfangs amorphe Niederschlag wurde nach längerem Erwärmen krystallinisch. Dieses krystallinische Kalksalz wurde abgesaugt, gut ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Salz erwies sich als vollständig chlorfrei. In Salpetersäure gelöst und neutralisirt gab es mit Bleiacetat einen im kochenden Wasser schmelzenden Niederschlag.

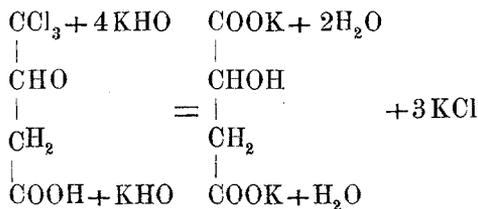
0·3856 g der Substanz, welche, bei 100° C. getrocknet, nur 0·0005 g an Gewicht verlor, gab 0·3022 g schwefelsauren Kalk.

0·2174 g Substanz gab 0·2200 g Kohlensäure und 0·0511 g Wasser.

	Berechnet $C_4H_4CaO_5$	Gefunden
C <sub>4</sub> . . . . .	27·90 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	27·60
H <sub>4</sub> . . . . .	2·33	2·61
Ca . . . . .	23·25	23·03
O <sub>5</sub> . . . . .	46·52	—
	<hr/> 100·00	

Zusammensetzung und Eigenschaften des Kalksalzes, sowie die Eigenschaft des Bleisalzes, in kochendem Wasser zu schmelzen, stimmen mit jenen der betreffenden Salze der Äpfelsäure überein.

Die Reaction zwischen  $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure und Kalihydrat verläuft demnach im Sinne folgender Gleichung:



Da dem Kalksalze der auf diesem Wege erhaltenen Äpfelsäure die Fähigkeit fehlt, mit Salpetersäure behandelt ein kristallisierbares saures Salz zu bilden, so dürfte diese Äpfelsäure mit der von Loyd<sup>1</sup> aus Fumarsäure gewonnenen identisch sein.

Das Studium der  $\gamma$ -Trichlor- $\beta$ -oxybuttersäure und der daraus erhaltenen Äpfelsäure wird fortgesetzt.

Herrn Prof. Dr. K. H. Huppert in Prag und Herrn Dr. Gust. Schacherl, Privatdocent an der Universität in Wien, in deren Laboratorien diese Arbeit ausgeführt wurde, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für das Interesse, das sie dieser Untersuchung entgegen brachten und für die Unterstützung, welche sie mir hiebei zutheil werden liessen.

---

<sup>1</sup> Annalen d. Chemie, 192, 80.