

- 1) Es existiert kein Oxychlorid von bestimmter Zusammensetzung, denn Eisenperchlorid kann bis zu $23\text{Fe}_2\text{O}_3$ aq. auflösen;
- 2) man kann das Hydrat durch die Analyse trennen, was nicht stattfinden könnte, wenn es sich um eine wirkliche Verbindung handeln würde;
- 3) es wird beim Zusatz einer Säure oder eines Salzes gefällt.“

Auf Seite 8 hätte Herr Schiff folgende Worte finden können:
 „Wir halten die basischen Nitrate für Gemische und nicht für Verbindungen, da sie auf Zusatz eines Salzes oder einer Säure ausfallen.“

Auf die übrigen Bemerkungen des Herrn Schiff will ich nicht eingehen, weil sie nicht auf Thatsachen beruhen. Nur wenn Herr Schiff eine regelrechte Kritik meiner Abhandlung geben wird, werde ich ihm antworten.

Florenz, 24. November.

595. Georg W. A. Kahlbaum: Zur Kenntniß einfacher gechlorter Crotonsäuren.

(Eingegangen am 20. December.)

Im weiteren Verlauf meiner Untersuchung¹⁾ über die durch Eintreten eines Chloratoms bedingten Veränderungen in den physikalischen Eigenschaften fetter Säuren musste ich unter Anderem auch die einfach gechlorten Crotonsäuren in den Bereich meiner Betrachtungen ziehen.

Von der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ sind bislang drei isomere bekannt: die Crotonsäure, die Isocrotonsäure (Quartenylsäure) und die Methacrylsäure. Von jeder lassen sich natürlich verschiedene Monochlorsubstitutionsprodukte ableiten. Es sind bisher beschrieben worden:

1. Monochlortetracrylsäure²⁾), Schmelzpunkt 94° ; Siedepunkt 206 bis 211° .
2. Monochlorcrotonsäure³⁾), Schmelzpunkt 96° ; Siedepunkt 206° .
3. Monochlorquartenylsäure⁴⁾), (Monochlorisocrotonsäure) Schmelzpunkt 59° , 5; Siedepunkt 194° , 8.
4. Monochlormethacrylsäure⁵⁾), Schmelzpunkt 59° .

¹⁾ Diese Berichte XII, 343.

²⁾ Geuther, Jenaische Zeitschrift VI, S. 561.

³⁾ Sarnow, diese Berichte IV, 781 und Ann. Chem. Pharm. 164, 93.

⁴⁾ Frölich, Jenaische Zeitschrift V, S. 83.

⁵⁾ Swartz, Bulletin de l'Acad. royl. de Belgique, 2. ser. XXXIII, S. 38. Gottlieb, Journal f. prkt. Chem. (II.) VIII, 88 u. (II.) XII, 1. Morawsky, Wien. Akad. Ber. Bd. 74, Abth. II, S. 46.

Die Säuren 1 und 3 werden aus Acetessigester (Aethylacet-säure), die 2. aus Trichlorbuttersäure, die letzte aus Citraconsäure und Citrabichlorbrenzweinsäure dargestellt.

In Folgendem soll es sich nur um die drei ersterwähnten Säuren handeln.

Trotz der schon von Sarnow hervorgehobenen Verschiedenheit seiner Monochlorcrotonsäure von der Monochlortetracrylsäure Geuther's ist später von Fittig¹⁾ nach Versuchen von Alberti²⁾ die Identität beider Säuren ausgesprochen worden, und in fast alle Lehrbücher übergegangen (Fittig, Richter, Gorup-Besanez, Regnault-Strecker). Die Erklärung hierfür ist wohl in der geringen Differenz der Schmelzpunkte, Siedepunkte und der grossen Aehnlichkeit der übrigen Eigenschaften der Säuren und ihrer Salze zu suchen. Der einzige wesentliche Unterschied zeigte sich den vorliegenden Angaben nach in dem Verhalten der Säure gegen Kalilauge. Während die Monochlortetracrylsäure nach Geuther durch Kalilauge in chlorfreie Tetrosäure, $C_4H_4O_2$, übergeführt werden soll, wollte es Sarnow ebensowenig gelingen, seine Monochlorcrotonsäure in Tetrosäure überzuführen, wie es Geuther mit der Monochlorquartenylsäure von Fröhlich erreichen konnte.

Sollte die Identitätsfrage der beiden Säuren wirklich gelöst werden, so musste offenbar der Untersuchende sich zunächst beide Säuren zu verschaffen suchen, die angegebenen Schmelzpunkte controliren und vor Allem den Versuch mit Kalilauge bei beiden Säuren unter sonst gleichen Umständen wiederholen.

Herr Alberti, von welchem die Identitätserklärung herrührt, ging jedoch anders zu Werke. Er stellte sich nach den Angaben von Geuther Chlortetracrylsäure dar, fand den Schmelzpunkt bei 93° (Geuther fand 94° , Sarnow 96°) und aus dieser das Monochlorcrotonamid mit dem Schmelzpunkt 107.5° (Sarnow fand 107°) und schloss nach Ausführung einer Chlorbestimmung, die zur Lösung der Frage von keinem Belang ist, folgendermassen: „somit war denn der positive Beweis für die Identität der von Sarnow und von Geuther dargestellten Chlorcrotonsäuren geliefert.“ Die Angabe Sarnow's, dass er beim Behandeln seiner Säuren mit Kalilauge „selbst wenn die verschiedensten Bedingungen innegehalten wurden, niemals ein ähnliches Zersetzungprodukt (wie die Tetrosäure) erhalten habe“ scheint Herrn Alberti darin seinen Grund zu haben: „dass bei der Ausführung dieser Reaction nicht alle Momente richtig beobachtet waren“. Die Sarnow'sche Säure selbst hat Herr Alberti nicht in der Hand gehabt.

¹⁾ Fittig, diese Berichte IX, 1195.

²⁾ Alberti, Inauguraldissertation, Strassburg 1876.

Ich war daher genötigt, dieser Frage näher zu treten, und möchte mir erlauben, die bei dieser Untersuchung gewonnenen Resultate in Folgendem mitzutheilen.

Löst man das Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester in Wasser, so erhält man eine Lösung zweier Säuren von der Formel $C_4H_5ClO_2$, nämlich der Monochlorquartenylsäure und der Monochlortetracrylsäure und ein gefärbtes, schweres Oel, welches sich als ein Gemisch der Aethylester dieser beiden Säuren ausweist. Schüttelt man die wässrige, von dem Oel getrennte Lösung mit Aether aus, so gewinnt man aus letzterem ein gut krystallisiertes, fast weisses Gemisch beider Säuren, welches nach einigen vergeblichen anderweitigen Versuchen in der von Geuther und Frölich angegebenen Weise mittelst Wasserdampf getrennt wurde.

Bei Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Trichlorbuttersäure¹⁾ entsteht die von Krämer und Pinner²⁾ entdeckte vielfach untersuchte Monochlorcrotonsäure, die auch von mir auf demselben Wege dargestellt wurde.

Monochlortetracrylsäure.

Die Monochlortetracrylsäure krystallisiert in blendend weissen, feinen, sehr spröden, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 94.5° , Erstarrungspunkt ungefähr 92° ³⁾. Eine Löslichkeitsbestimmung ergab 2.25 Th. Säure in 100 Th. wässriger Lösung bei 12.5° ; sie ist schon auf dem Wasserbade sublimirbar, mit Wasserdampf ist sie flüchtig, jedoch in sehr viel geringerem Masse als die Chlorisocrotonsäure.

Um die Tetrosäure kennen zu lernen, zog ich es vor, sie erst aus dem bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester als Nebenprodukt entstehenden Estergemisch darzustellen. Da nach Geuther's Angabe nur der Monochlortetracrylsäureester hierbei angegriffen wird, wurden 100 g des Oels einer Lösung von 160 g Kaliumhydrat in 480 g Wasser zugefügt. Sofort trat der auch von Geuther beobachtete, lauchartige Geruch deutlich hervor, welcher einem chlorhaltigen, bei nachfolgender Destillation mit Wasserdampf übergehenden Oel anhaftet. Nachdem noch 150 g Alkohol hinzugefügt waren, wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 18 Stunden erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und der Monochlorquartenylsäure zeigte sich der Rückstand, welcher die aus

¹⁾ Hierbei möchte ich bemerken, dass ich den Schmelzpunkt der umkrystallisierten, reinen Trichlorbuttersäure entgegen früheren Angaben nicht bei 44° , sondern bei 60° gefunden habe.

²⁾ Diese Berichte III, 383. Ann. Chem. n. Pharm. 158, 87.

³⁾ Die Angabe von Geuther, dass sich die Monochlortetracrylsäure beim Schmelzen unter Abgabe von Salzsäure zersetzt, kann ich nicht bestätigen, ein in der Richtung gemachter Versuch lieferte ein negatives Resultat.

der Monochlortetracrylsäure entstandene Tetrolsäure hätte enthalten müssen, völlig verharzt. Nach mehreren weiteren Versuchen wurden folgende Verhältnisse geeignet gefunden: 50 g der gemischten Ester, 80 g Kalihydrat, 480 g Wasser, 100 g Alkohol wurden 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskübler erhitzt und aufgearbeitet. Auch bei diesem Versuch konnte die Verbarzung nicht völlig vermieden werden, jedoch ergab der Kolbenrückstand beim Ausschütteln mit Aether, Trocknen des Aethers mit geglühtem Kupfersulfat nach dem Verdunsten grosse, gut ausgebildete Krystalle, die sich durch Abwesenheit von Chlor und durch ihren Schmelzpunkt von 76° ¹⁾ als die gesuchte Tetrolsäure erwiesen. Nachdem so die günstigsten Bedingungen zur Ueberführung der Monochlortetracrylsäure in Tetrolsäure festgestellt waren, wurde der Versuch mit reiner, bei 94.5° schmelzender Säure wiederholt. Nach achtständigem Kochen war die Reaction beendet, die wie oben ausgeschiedene Säure war chlorfrei und schmolz bei 76° .

Tetrolsäure ist eine in compacten, breiten Tafeln krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 76° . Sie ist leicht und vollkommen in Blättern sublimirbar, mit Wasserdampf nicht flüchtig und nur an besonders feuchter Luft ist sie zerfliesslich.

Monochlorcrotonsäure.

Die Monochlorcrotonsäure ist der Monochlortetracrylsäure äusserlich ziemlich ähnlich, doch unterscheidet sie sich von dieser dadurch, dass die weissen Nadeln oft sehr schmal, plattenförmig und sehr biegsam sind. Sie schmilzt bei 97.5° und erstarrt bei 97° ; sie ist in Wasser etwas schwerer löslich als die Monochlortetracrylsäure. 100 Th. Lösung enthielten bei 12.5° ; 1.97 Th. Säure. Sie ist leicht und vollkommen sublimirbar und mit Wasserdampf flüchtig, wenn auch schwieriger als die Monochlorisocrotonsäure.

100 g Monochlorcrotonsäure wurden 18 Stunden im Oelbade mit dem dreifachen der theoretischen Menge Kalihydrat (wässrige Lösung 1:3) unter Zusatz von 200 g Alkohol am Rückflusskübler erhitzt. Der Rückstand zeigte nach dem Aufarbeiten völlig unveränderte Monochlorcrotonsäure vom Schmp. 97° . Verharzung hatte nicht stattgefunden. Ebensowenig trat der so charakteristische, lauchartige Geruch auf. Einen gleich negativen Erfolg hatten zwei, unter sonst gleichen Umständen angestellte Versuche mit dem Aethylester dieser Säure, von denen bei dem einen 12 Stunden, bei dem andern 24 Stunden erhitzt wurde.

Zum Schluss wurden noch folgende drei Versuche nebeneinander in gleichen Apparaten angestellt. Zwei Kolben, jeder enthaltend 10 g

¹⁾ Siehe auch Lagermark, diese Berichte XII, 854.

einer der beiden Säuren, und je 15 g Kalihydrat, 100 g Wasser und 25 g Alkohol, ein dritter mit einem Gemenge von 9 g Monochlorcrotonsäuro und 1 g Monochlorisocrotonsäure, (um dem etwaigen Einwurf zu begegnen, dass eine Verunreinigung mit der Isosäure die Reaction einleite) der gleichen Menge Kalibhydrat, Wasser und Alkohol. Nach achständigem Erhitzen auf dem Wasserbade zeigte eine Probe, dass nur die Monochlortetracrylsäure entchlort sei.

Die beiden andern Kolbeninhalte erwiesen sich völlig intact. Eine Chlorbestimmung, die mit der so behandelten Monochlorcrotonsäure, die, um rein, mit dem Schmp. 97.5°, erhalten zu werden, nur einmal aus Wasser umkristallisiert zu werden brauchte, ergab als

	Gefunden	Berechnet
Cl	28.89 pCt.	29.46 pCt.

Durch diese Versuche ist, glaube ich, bewiesen, dass die Säuren isomer und nicht identisch sind.

Monochlorquartenylsäure oder Monochlorisocrotonsäure krystallisiert in feinen, bei 59.5° schmelzenden Nadeln, die mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig, in Wasser schwer löslich sind.

Um dem Einwurf zu begegnen, dass bei der Zersetzung der gemischten Ester auch Monochlorquartenylsäure, wenn auch nur theilweise sich in Tetrolsäure umgesetzt haben sollte, wurde auch diese Säure der Einwirkung von Kalilauge unterworfen.

15 g reiner, bei 59° schmelzender Säure wurde in gleicher Weise, wie die Monochlortetracrylsäure mit Kalilauge gekocht; nach dem Ansäuren und Einleiten von Wasserdampf war die Monochlorquartenylsäure unverändert mit dem Wasserdampf in das Destillat gegangen. Zum Ueberfluss wurde auch noch der Versuch gemacht, den Aethyl-ester in Tetrolsäure überzuführen. 15 g reiner Monochlorquartenylsäure wurden mit Alkohol und Salzsäuregas in 42 g rohen Esters verwandelt. Dieser wurde mit einer Lösung von 26 g Kalibhydrat in 78 g Wasser und 50 g Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, ohne dass es mir gelang, in dem Produkt Tetrolsäure nachzuweisen.

Es sind also zwischen den isomeren Säuren folgende Unterschiede ins Auge zu fassen:

Monochlorquartenylsäure, Schmp. 59.5°. Sie ist leicht flüchtig mit Wasserdampf, bei 7° lösen 79 Gewichtstheile Wasser ein Gewth. Säure. Mit Kalilauge giebt sie keine Tetrolsäure.

Monochlortetracrylsäure, Schmp. 94.5°. Sie ist schwer flüchtig mit Wasserdampf, bei 12.5° lösen 44.4 Gewth. Wasser; bei 19° 35 Th. Wasser 1 Th. Säure. Sie krystallisiert in langen, spitzen, spröden Nadeln, und geht, mit Kalilauge behandelt, in Tetrolsäure über.

Monochlorcrotonsäure, Schmp. 97.5°. Bei 12.5° lösen 50.8 Th. Wasser, bei 19° 39 Th. Wasser, 1 Th. Säure. Sie krystallisiert in breiten, biegsamen Nadeln und geht, mit Kalilauge behandelt, nicht in Tetrosäure über.

Das Ergebniss, dass die Monochlorcrotonsäure nicht in Tetrosäure übergeföhrt werden kann, und somit von der Monochlortetracrylsäure verschieden ist, dürfte demhach einen Aufschluss über die Formeln dieser Säuren geben.

Nach Geuther's vorzüglichen Angaben, die ich völlig und in jeder Hinsicht bestätigen kann,¹⁾ geben die beiden aus Acetessigester entstehenden Säuren verschiedene Crotonsäuren, nämlich die Chlor-tetracrylsäure liefert feste, bei 72° schmelzende Crotonsäure, wogegen die Chlorquartenylsäure die isomere, flüssige Isocrotonsäure (Quartenylsäure) liefert. Die gleiche feste Crotonsäure erhält man andererseits aus der Monochlorcrotonsäure Sarnow's.

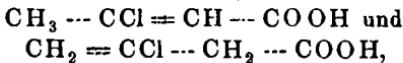
Es sind daher Monochlortetracrylsäure und Monochlorcrotonsäure aufzufassen als Derivate der festen Crotonsäure, von welcher 3 Monosubstitutionsderivate denkbar sind

- 1) $\text{CH}_2\text{Cl} \cdots \text{CH} \cdots \text{CH} \cdots \text{COOH}$
- 2) $\text{CH}_3 \cdots \text{CCl} \cdots \text{CH} \cdots \text{COOH}$
- 3) $\text{CH}_3 \cdots \text{CH} \cdots \text{CCl} \cdots \text{COOH}$.

Aus dem Acetessigester,

$\text{CH}_3 \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$,
lassen sich unter Annahme des intermediären Produktes,
 $\text{CH}_3 \cdots \text{CCl}_2 \cdots \text{CH}_2 \cdots \text{COOH}$,

zwei gechlorte Crotonsäuren erwarten, nämlich



von denen nur die erste der festen Crotonsäure zugehören kann und ich glaube daher, dass man die sub 2 verzeichnete Formel für die Chlortetracrylsäure festhalten muss, für die Sarnow'sche Säure bleiben also nur die Formeln 1 und 3. Während nun Wallach²⁾ der Formel 1 den Vorzug giebt, möchte ich mich für die dritte entscheiden, da diese der grossen Aehnlichkeit mit der Monochlortetracrylsäure am besten Ausdruck verleiht.

Basel, Bernoullianum, den 13. December 1879.

¹⁾ Vergl. auch: Hemilian, Ann. Chem. Pharm. 174, 829.

²⁾ Wallach und Böhringer, Ann. Chem. Pharm. 178, 801. Diese Berichte VI, 1539.