

mehr einer syrupförmigen Säure, welche wahrscheinlich eine Chloroxy-säure ist.

Wie mich meine theoretischen Anschauungen voraussetzen liessen, habe ich ferner aus der festen α - β -Dichlorbuttersäure durch Erhitzen der wässerigen Lösung ihrer neutralen Alkalosalze nach der Gleichung



ein neues, dem bei 35—36° siedenden, bekannten α -Chlorpropylen geometrisch Isomeres, das α -Chlorisopropylen gewonnen. Dasselbe ähnelt dem bekannten durchaus, siedet aber constant zwischen 33.2 und 33.5°. Die Analyse ergab Kohlenstoff 46.95 pCt., Wasserstoff 6.59 pCt. und Chlor 46.62 pCt., wogegen die Formel $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ verlangt bzw. 47.06 — 6.54 und 46.40 pCt.

Die Reaction ist eine träge und in ihr verlaufen Nebenprocesse, bei welchen die α -Chlorkrotonsäuren und die erwähnte syrupförmige Säure entstehen. Zugleich tritt leicht etwas Propylaldehyd auf. Die aus Isokrotonsäure gebildete flüssige α - β -Dichlorbuttersäure gibt in analoger Weise etwas des gewöhnlichen, zwischen 35 und 36° destillirenden α -Chlorpropylens.

Mit einer Untersuchung der Nebenproducte dieser Zersetzung und der Bedingungen, unter welchen Änderungen der geometrischen Constitution der Hauptproducte stattfinden, noch beschäftigt, behalte ich mir weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand und die isomeren α - β -Dibrombuttersäuren vor, von welchen die feste, nach den Beobachtungen des Herrn Langbein, bei der Alkalispaltung die bei 90° schmelzende α -Isobromkrotonsäure, die flüssige dagegen die bei 106.5° schmelzende α -Bromkrotonsäure liefert.

Leipzig im März 1887.

215. Nicolaus Zelinsky: Ueber Phtalsäurechloridäthylester und seine Umsetzung mit Natriummalonsäureester.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

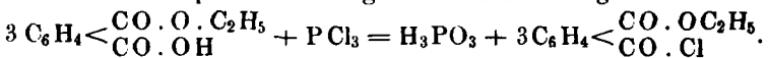
Nach mündlicher Mittheilung von Herrn Professor Wislicenus erhält man durch Vermischen einer warm gesättigten Lösung von Phtalsäureanhydrid in absolutem Alkohol mit einer Natriumäthylat-lösung schnell und in fast quantitativer Ausbeute das Natriumäthyl-Phtalat $\text{C}_6\text{H}_4 < \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 > \text{CO} \cdot \text{ONa}$ als weisse Krystallmasse, aus deren wässe-

riger Lösung sich beim Ansäuren der saure Aethylester der Phtalsäure als farbloses Oel abscheidet. Es wurde mir die Aufgabe, daraus die dem Chloroxalsäureäthylester entsprechende Verbindung $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot O \cdot C_2H_5 \\ COCl \end{matrix}$ zu bereiten und dieselbe auf Natriummalonsäureester einwirken zu lassen.

Zur Darstellung des Phtalsäurechloridäthylesters brachte ich anfangs das im Vacuum getrocknete Natriumäthylphtalat mit Phosphorpentachlorid in Reaction. Die Umsetzung verläuft sehr lebhaft unter Entwicklung eines mit grün gesäumter Flamme brennenden Gases, welches ohne Zweifel Chloräthyl ist.

Im Rückstande befindet sich dann hauptsächlich Phtalsäureanhydrid neben Chlornatrium und Phosphoroxychlorid. Weniger tief greifende Zersetzung erfolgt, wenn man ein indifferentes Lösungsmittel, am besten Benzol oder Toluol, vor der Vermischung der Ingredienzien diesen zugiebt und während des Verlaufes der Umwandlung möglichst kühlt. Das Phosphoroxychlorid von der erwarteten Verbindung vollkommen zu trennen, ist jedoch unmöglich, denn schon beim Abdestilliren desselben und des Verdünnungsmittels im Vacuum tritt Chloräthyl aus, so dass sich in dem zurückbleibenden Oele sofort Nadeln von Phtalsäureanhydrid abscheiden.

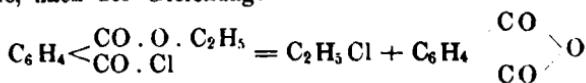
Besser, obgleich auch nicht vollkommen zum Ziele fürend, erwies sich die Umsetzung des in Benzol gelösten sauren Phtalsäureäthylesters durch Phosphortrichlorid gemäss der Gleichung:



Bei kurzem Erwärmen des Gemisches auf dem Wasserbade scheidet sich Phosphorigsäure als zähe Masse an den Kolbenwandungen so vollständig ab, dass die Flüssigkeit nur noch kaum nachweisbare Spuren von Phosphorverbindungen enthält. Wird dann die abgegossene Lösung in einen mit fortdauernd wirkender Wasserstrahl-Luftpumpe verbundenen Vacuumexsiccator gebracht, so hinterbleibt nach dem Entfernen des Benzols ein Oel, welches sehr chlorreich ist, in dem aber stets schon einige Krystalle von Phtalsäureanhydrid sichtbar sind. Letztere vermehren sich beim Stehen im Exsiccator sehr beträchtlich. Wird das Oel erwärmt, so tritt Chloräthyl aus und schliesslich bleibt Phtalsäureanhydrid allein zurück oder sublimirt theilweise in den charakteristischen langen Nadeln. Dass hier wirklich Phtalsäureanhydrid vorlag, bewies sowohl der Schmelzpunkt (128°) als auch die Elementaranalyse.

Nach den angeführten Beobachtungen ist es übrigens nicht zweifelhaft, dass sowohl aus dem sauren Phtalsäureäthylester als seinem Natriumsalze der gesuchte Phtalsäurechloridäthylester wirklich entsteht. Nur analysenrein konnte er bis jetzt nicht erhalten werden,

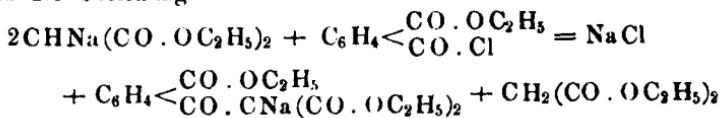
weil er sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell in der Wärme, nach der Gleichung:



zersetzt.

Nach vielfachen vergeblichen Versuchen, ihn wenigstens soweit rein zu gewinnen, dass der stets zu niedrig gefundene Chlorgehalt des Präparates der theoretischen Zahl bis auf 0.5 bis 1 pCt. nahe käme, wurde auf besseren Erfolg verzichtet und direct zur Einwirkung des Rohproductes auf Natriummalonsäureester geschritten. Es wurde zu diesem Zwecke die von der abgeschiedenen phosphorigen Säure abgegossene Benzollösung direct zu in Benzol oder Toluol vertheiltem Natriummalonsäureester gegeben, welcher durch völlige Umsetzung von, in dem aromatischen Kohlenwasserstoffe gelösten Malonsäureester mit der berechneten Menge sehr dünnen Natriumdrahtes leicht erhalten wird.

Da sich beim Zusatz der Chloridlösung zum Natriummalonsäureester mit dem entstehenden Chlornatrium stets eine intensiv gelb gefärbte organische Natriumverbindung ausscheidet, welche ohne Zweifel nach der Gleichung:

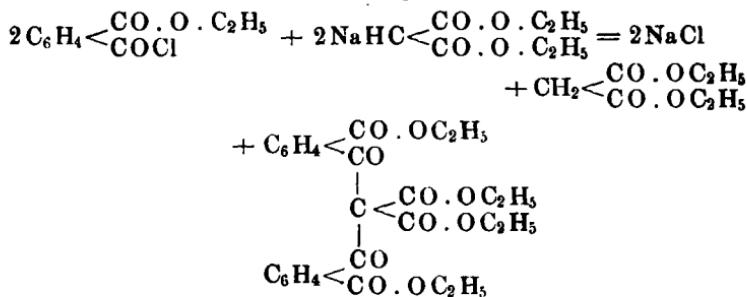


gebildet wird und sich nachher nur schwer mit der zweiten Hälfte des Chlorides umsetzt, so thut man besser, den Natriummalonsäureesterbrei portionenweise in die Chloridlösung einzutragen. Die Masse erwärmt sich dabei von selbst und kann sogar durch Wasser von aussen gekühlt werden, ohne dass der Process dadurch zu sehr verlangsamt wird. Sind die Ingredienzien ungefähr im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte mit einander vermischt worden, so reagirt nach kurzem Aufkochen eine kleine, mit Wasser vermischte Probe vollkommen neutral. Auf dem Saugfilter wird die Benzollösung jetzt von dem reichlich abgeschiedenen Chlornatrium getrennt und im Vacuum abdestillirt. bis nach dem Kohlenwasserstoff auch eine grosse Menge unveränderten Malonsäureesters übergegangen ist. Es hinterbleibt dann ein bei stärkerem Erhitzen sich zersetzendes bräunliches Oel, welches aschenlos verbrennt und beim allmälichen Zusatze von alkoholischer Kalilösung schon in der Kälte ein krystallinisches Kaliumsalz abscheidet. Letzteres lässt sich durch Waschen mit Alkohol reinigen und liefert dann beim Ansäubern seiner wässerigen Lösung mit Schwefelsäure eine in Wasser sehr schwer lösliche krystallinische Säure. Durch Umkristallisiren aus Aether lässt sich dieselbe leicht

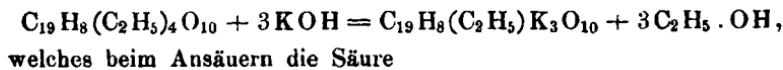
vollkommen rein gewinnen und giebt nun bei der Elementaranalyse Zahlen (Kohlenstoff 58.94 und 59.10 pCt.; Wasserstoff 4.02 und 3.84 pCt.), welche zur Formel $C_{21}H_{16}O_{10}$ (berechnet Kohlenstoff 58.88 pCt. und Wasserstoff 3.74 pCt.) führen. Die Säure schmilzt bei etwas oberhalb 180° , zersetzt sich dabei aber in Kohlensäure und eine neue feste Säure.

Wird das ölförmige Product mit einem grossen Ueberschusse alkoholischer Kalilösung vermischt und kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich ebenfalls ein Kaliumsalz ab, welches sich aber in vielen Beziehungen und namentlich beim Ansäuern anders als das vorerwähnte verhält. Eine Kaliumbestimmung ergab in der durch Waschen mit Alkohol gereinigten Verbindung 28,24 pCt. Metall.

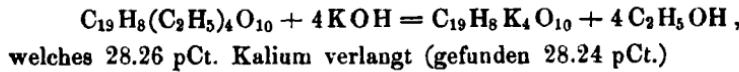
Aus den vorstehenden, durch längere Krankheit des Verfassers vorläufig unterbrochenen Versuchen ergiebt sich, dass das ölförmige Product der Einwirkung von Phtalsäurechloridäthylester auf Natrium-malonsäureester der nach der Gleichung:



gebildete Ester einer vierbasischen Säure sein muss. Aus demselben bildet sich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung in der Kälte ein dreibasisches Kaliumsalz



liefert. Ein Ueberschuss von Kalilösung verseift dagegen bei kurzem Erwärmen zum vierbasischen Kaliumsalze



Leipzig, Laboratorium des Professors Wislicenus.