

403. Th. Zincke und Fr. Küster: Ueber die Einwirkung von Chlor auf Brenzcatechin und o-Amidophenol. V.

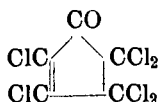
(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 9. August.)

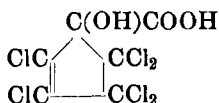
Einwirkung von Alkali auf das bei 92° schmelzende Keton C_5Cl_6O .

In unserer ersten Mittheilung ¹⁾ über das Product der Einwirkung von Chlor auf o-Amidophenol haben wir gezeigt, dass dasselbe — ein Diketon, $C_6Cl_6O_2$ — leicht in eine Oxysäure, $C_5Cl_6(OH)COOH$ und weiter in ein Keton, C_5Cl_6O übergeführt werden kann. Letzteres liess sich durch Alkali spalten, wobei eine Säure C_4Cl_5COOH erhalten wurde, welche wir später ²⁾ durch Reduction in eine ungesättigte Fettsäure C_4H_7COOH umwandelten.

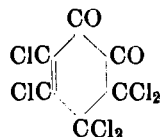
Diese Säure erschien uns als identisch mit der von Komnenos aus Malonsäure und Propionaldehyd erhaltenen, also als Propyldienessigsäure: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$, woraus wir einen Rückschluss auf die Constitution des Ketons C_5Cl_6O und der beiden anderen Verbindungen machten:



β : γ -Keton, C_5Cl_6O



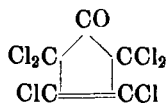
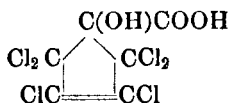
Oxysäure



Hexachlordiketon.

Weitere Versuche ergaben dann, dass die Oxysäure durch Erhitzen in eine isomere, ebenfalls der Formel: $C_5Cl_6(OH)COOH$ entsprechende Säure übergeht; bei der Oxydation dieser Säure entsteht eine mit dem ersten Keton isomere Verbindung C_5Cl_6O , welche auch durch Erhitzen des ersten Ketons erhalten werden kann.

Die Constitution der beiden neuen Verbindungen glaubten wir durch die Formeln:



γ : γ -Keton

wiedergeben zu dürfen, welche den nahen Zusammenhang mit den isomeren Verbindungen erkennen lassen.

Dieser nahe Zusammenhang steht ausser allem Zweifel, da das zweite Keton (γ : γ) wieder rückwärts in das erste (β : γ) übergeführt werden kann — es stellt sich ein Gleichgewichtszustand her —, und

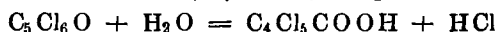
¹⁾ Diese Berichte 21, 2719.

²⁾ Diese Berichte 22, 486.

weiter auch beide Ketone mit Phosphorpentachlorid dasselbe Chlorid C_5Cl_8 liefern.

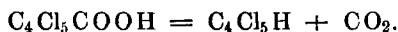
Die gegebenen Formeln gestatten indessen keine ausreichende Erklärung für das verschiedene Verhalten der beiden Ketone gegen Cyankalium und noch weniger für das eigenartige Verhalten gegen Ammoniak. Das $\gamma:\gamma$ -Keton liefert mit Ammoniak das Amid der aus dem $\beta:\gamma$ -Keton entstehenden Säure C_4Cl_5COOH , das $\beta:\gamma$ -Keton dagegen giebt dieses Amid nicht, sondern einen isomeren Körper, welcher seinem Verhalten nach kein Säureamid sein kann.

Unter diesen Umständen musste der Verlauf der Einwirkung von Alkali auf das $\gamma:\gamma$ -Keton (92° Schmp.) ein besonderes Interesse beanspruchen; dass Alkali darauf einwirkt und zwar augenscheinlich in derselben Weise wie auf das $\beta:\gamma$ -Keton, entsprechend der Gleichung:



wurde bereits erwähnt¹⁾, auch schon hervorgehoben, dass die entstehende Säure verschieden sei von der früher beschriebenen.

Diese Verschiedenheit ist in der That so gross, dass man zunächst dem Gedanken an eine ähnliche Constitution beider Säuren nicht Raum geben kann. Die aus dem $\gamma:\gamma$ -Keton entstehende Säure ist im Gegensatz zu der aus dem $\beta:\gamma$ -Keton erhaltenen ausserordentlich zersetzlich; ihre Reindarstellung bietet erhebliche Schwierigkeiten. Schwaches Erwärmen der wässrigen Lösung oder der Lösung der Alkalisalze genügt, um vollständige Zersetzung herbeizuführen, wobei verschiedene Zersetzungsproducte entstehen²⁾. Die Hauptmenge der Säure zerfällt aber entsprechend der Gleichung:



Leider ist die Verbindung C_4Cl_5H nicht sehr reactionsfähig und hat daher, so interessant sie auch sein mag, für die Constitutionsbestimmung der Säure wenig Werth. Die neben dieser Verbindung entstehenden Substanzen konnten wir ihrer geringen Menge wegen nicht näher untersuchen.

In ganz gleicher Weise verhält sich das $\gamma:\gamma$ -Keton C_5Cl_5BrO ³⁾ gegen Alkali, bei niedriger Temperatur giebt es eine Säure $C_4Cl_4BrCOOH$, welche ebenso leicht zersetzlich ist, wie die oben erwähnte Säure C_4Cl_5COOH , in alkalischer Lösung tritt schon bei ge-

¹⁾ Diese Berichte 23, 820.

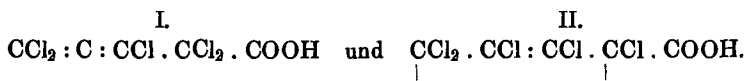
²⁾ Ganz anders ist der Verlauf der Reaction, wenn das Alkali bei 40 bis 50° auf das Keton einwirkt, die Zersetzungsproducte der Säure C_4Cl_5COOH treten dann nur in geringer Menge auf, das Hauptproduct ist eine zweibasische Säure, welche der Formel $C_5Cl_4O_4H_2$ zu entsprechen scheint. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus.

³⁾ Diese Berichte 23, 2210.

wöhnlicher Temperatur Zersetzung ein, wobei als Hauptproduct wohl die Verbindung C_4Cl_4BrH entsteht; in reinem Zustande haben wir dieselbe indessen nicht unter Händen gehabt.

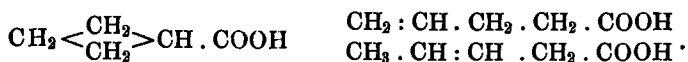
Wie sich aus dem Gesagten ergibt, weichen die beiden Säuren C_4Cl_5COOH in ihrem Verhalten sehr erheblich von einander ab; verhältnissmässig einfache Beziehungen, wie sie sich zwischen den beiden Ketonen C_5Cl_6O haben nachweisen lassen, erscheinen hier wenig wahrscheinlich, man wird an verschiedene Structurformeln denken müssen. Die für die beiden Ketone geltend gemachte Auffassung ermöglicht in der That die Aufstellung solcher Formeln; für die früher beschriebene Säure aus β : γ -Keton ist dieselbe bereits entwickelt worden, wir haben sie auf Grund der vermeintlichen Ueberführung in Propylden-essigsäure durch die Formel: $CCl_2:CCl.CCl:CCl.COOH$ ausgedrückt.

Für die Säure aus dem γ : γ -Keton kommen dann, da auch hier die Spaltung zwischen CCl_2 und CO stattfinden wird, im Wesentlichen zwei Formeln in Betracht ¹⁾:



Die Verbindung I ist nur wenig verschieden von der Säure $CCl_2:CCl.CCl:CCl.COOH$, das zweimal doppelt gebundene Kohlenstoffatom und namentlich die Nachbarschaft von CCl_2 und $COOH$ könnte aber doch den leichten Zerfall in C_4Cl_5H und CO_2 bedingen. Es ist aber auch denkbar, dass jene Bindung sofort in eine dreifache übergeht und die Säure $CCl_3.C:C.CCl_2.COOH$ entsteht, welche sich erheblich von der ersten Säure unterscheiden und ein anderes Verhalten zeigen kann. Auch bei Säure II ist eine Loslösung von CO_2 , wenn auch nicht gerade vorauszusetzen, so doch augenscheinlich leichter möglich wie bei Säure I.

Kommt nun der Säure aus γ : γ -Keton eine der oben gegebenen Formeln zu, so musste sie durch Reduction entweder Tetramethylen-carbonsäure oder Allylessigsäure resp. Aethylidenpropionsäure liefern:



Die erstere Säure dann, wenn Formel II richtig ist, eine der beiden anderen, wenn Formel I in Betracht gezogen werden muss, während aus der Säure mit dreifacher Bindung nur Aethylidenpropionsäure entstehen kann.

¹⁾ Die dritte, früher mit aufgeführte Formel kann als sehr unwahrscheinlich hier wegbleiben.

Die schon vor längerer Zeit angestellten Versuche haben aber ein ganz anderes Resultat ergeben; denn die durch Reduction erhaltene Säure C_4H_7COOH stimmte in jeder Hinsicht ganz mit der früher aus dem $\beta:\gamma$ -Keton erhaltenen überein, welche wir für identisch mit der Propylidenessigsäure halten mussten; sie addirte wie diese mit Leichtigkeit Bromwasserstoff und die entstandene Bromvaleriansäure gab beim Kochen mit Wasser kein Valerolacton¹⁾.

Hieraus durften wir schliessen, dass weder Tetramethylen-carbonsäure noch Aethylidenpropionsäure entstanden sei, erstere wird schwerlich Bromwasserstoff addiren und letztere hätte nach den Beobachtungen von Fittig und Fränkel²⁾ Valerolacton geben müssen, auch Allylessigsäure konnte nicht vorliegen, da das Bibromid flüssig blieb. Auf Grund unserer Kenntnisse der ungesättigten Säuren mussten wir also zu dem Schluss kommen, dass das Reductionsproduct Propylidenessigsäure sei; an die Möglichkeit einer Umlagerung dachten wir damals nicht, obwohl wir die Reduction der aus $\beta:\gamma$ -Keton entstehenden Säure in heisser alkalischer Lösung zu Ende geführt hatten.

Als aber Fittig³⁾ darauf hinwies, dass ungesättigte $\beta:\gamma$ -Säuren beim Kochen mit Natronlauge in $\alpha:\beta$ -Säuren übergehen, haben wir die gesammten Reductionsversuche wiederholt und auch die Säure von Komnenos nochmals zum Vergleich dargestellt, diese Säure schien uns schon bei unseren ersten Versuchen nicht ganz einheitlich zu sein, wir vermutheten in ihr zwei geometrische Isomeren; wir haben daher eine Trennung resp. Reindarstellung mit Hülfe von Salzen versucht, anfangs mit dem Kalksalz, dann mit dem Baryumsalz und als während unserer Arbeit die Mittheilung von Ott⁴⁾ erschien, genau nach dessen Angaben; die nicht krystallisirenden Antheile des Baryumsalzes liessen wir unberücksichtigt.

Diese Methode, welche sich gut bewährt, wurde auch zur Reinigung der aus den beiden Säuren C_4Cl_5COOH in der Kälte herge-

¹⁾ Die Reduction der Säure aus $\gamma:\gamma$ -Keton verläuft leider viel weniger glatt, als die der Säure aus $\beta:\gamma$ -Keton, trotz grosser Sorgfalt entstehen mancherlei Nebenproducte, welche in die Säure übergehen und dieser eigenthümliche Eigenschaften verleihen. Die mit Wasserdampf überdestillirte Säure wirkt stark reducirend, ebenso das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Kalksalz. Anfangs glaubten wir, dass diese Wirkungen der Säure zukämen, wir haben uns aber in der Folge davon überzeugt, dass sie nur von Beimengungen herrühren, welche in verschiedener Weise, z. B. durch häufiges Destilliren entfernt werden können (vergl. den experimentellen Theil).

²⁾ Ann. d. Chem. 255, 27.

³⁾ Diese Berichte 24, 82.

⁴⁾ Diese Berichte 24, 2600.

stellten Säuren C_4H_7COOH benutzt, wobei fast ausschliesslich gut krystallisirendes, in Alkohol unlösliches Baryumsalz erhalten wurde, sodass diese Säuren augenscheinlich ganz einheitlich¹⁾ sind.

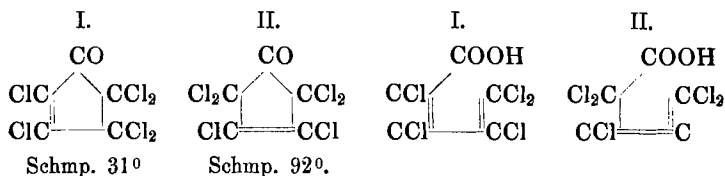
Verglichen wurden dann die freien Säuren, einige Salze und vor Allem die Löslichkeit der charakteristischen Baryumsalze.

Völlige Uebereinstimmung haben wir zwischen der Säure aus γ : γ -Keton (Schmp. 92°) und der Säure aus Malonsäure gefunden und es kann kein Zweifel mehr sein, dass hier identische Verbindungen vorliegen. Die Säure aus β : γ -Keton (Schmp. 32°) zeigte dagegen kleine Verschiedenheiten und das hat uns bis jetzt von einer Publication unserer Resultate abgehalten.

Durch die vor Kurzem erfolgte Veröffentlichung der Beobachtungen von Viefhaus²⁾ gewinnt die Sache aber ein anderes Ansehen; die Säure, welche Ott und auch wir für Propylidenessigsäure gehalten haben, ist nach Viefhaus Aethylidenpropionsäure, die in dem amorphen Baryumsalz von Ott enthaltene dagegen Propylidenessigsäure.

Die Nutzenanwendung dieser Beobachtung für unsere Arbeiten ergab sich von selbst, wir mussten die beiden durch Reduction erhaltenen Säuren der Oxydation unterwerfen; waren sie unter sich, sowie mit der Säure von Ott aus dem krystallisirten Baryumsalz, also der Aethylidenpropionsäure, identisch, so mussten sie dieselben Oxydationsproducte liefern wie diese. Das ist in der That der Fall, aus beiden Säuren haben wir Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure erhalten. Die Identität der drei Säuren steht somit fest und es fragt sich nun, welche Schlussfolgerungen lassen sich daraus für die Ketone C_5Cl_6O und die Säuren C_4Cl_5COOH ziehen?

Wie wir glauben, erscheinen jetzt die von uns aufgestellten oder in Aussicht genommenen Constitutionsformeln als sehr wahrscheinlich:

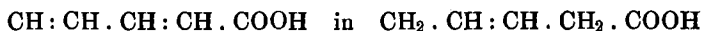


Bei der Reduction der Säure I, also beim Uebergang in eine höhere Sättigungsstufe, findet eine Verschiebung der doppelten Bindung statt, wie dieses bereits mehrfach beobachtet worden ist.

¹⁾ Ihrer Darstellung zufolge können sie auch nicht Gemische geometrisch isomerer Säuren sein.

²⁾ Diese Berichte 26, 215.

Die Säure verhält sich wie Muconsäure¹⁾, Cinnamenylacrylsäure oder Sorbinsäure²⁾, bei welchen beim Hydriren ein Uebergang der Kette:



stattfindet. Ob bei unserer Säure zuerst Hydrirung und dann Rücksubstitution eintritt oder ob die Reaction in umgekehrter Weise verläuft, ist gleichgültig³⁾.

Die oben aufgeworfene Frage, ob die Säure $\text{CCl}_2:\text{C}:\text{CCl}.\text{CCl}_2.\text{COOH}$ in die isomere mit dreifacher Bindung übergeht, hat sich mit Sicherheit nicht entscheiden lassen. Eine Addition von Chlor und Brom gelang nicht, doch beweist dieses wenig, da die Säure zu leicht zersetzlich ist, um glatte Reaction zu erlauben. Aber auch das Spaltungsproduct $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{H}$ nahm kein Brom auf, woraus vielleicht auf Abwesenheit der dreifachen Bindung geschlossen werden darf; es könnte dann der Formel: $\text{CCl}_2:\text{C}:\text{CCl}.\text{CCl}_2\text{H}$ entsprechen.

Was die schon früher erwähnte Bildung kleiner Mengen der Säure $\text{CCl}_2:\text{CCl}.\text{CCl}:\text{CCl}.\text{COOH}$ aus $\gamma:\gamma$ -Keton angeht, so muss dieselbe wohl auf eine Umlagerung zurückgeführt werden, sei es, dass das Keton selbst eine solche erfährt, sei es dass sie während des Austritts von Salzsäure aus der ohne Frage zuerst entstehenden Säure: $\text{CCl}_2\text{H}.\text{CCl}:\text{CCl}.\text{CCl}_2.\text{COOH}$ erfolgt. Die einmal abge-

¹⁾ v. Bayer und Rupe, Ann. d. Chem. 256, 1.

²⁾ Fittig, diese Berichte 24, 82.

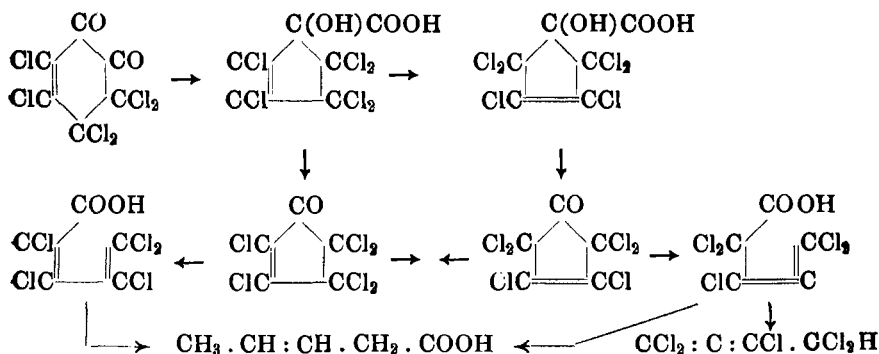
³⁾ Auf die näheren Beziehungen zwischen der Muconsäure und Pentachlorpentolsäure haben wir schon vor längerer Zeit hingewiesen, auch die Möglichkeit ins Auge gefasst, dass sowohl ihr Reductionsproduct als auch die Säure aus Malonsäure Aethylidenpropionsäure sein können (diese Berichte 23, 818). Für unsere Versuche mussten damals aber die Beobachtungen von Fittig und Fränkel (Ann. d. Chem. 255, 27) maassgebend sein. Diese erhielten aus dem Reductionsproduct von Bernsteinsäure mit Acetaldehyd eine Säure $\text{C}_4\text{H}_7\text{COOH}$, welche sie als sicher verschieden von der Allylessigsäure erkannten; sie liess sich leicht und glatt in Valerolacton überführen und konnte daher nur Aethylidenpropionsäure sein. Unsere Säure giebt dagegen, wie wir gezeigt haben, kein Lacton (diese Berichte 24, 908).

Dass die Beobachtungen von Fittig und Fränkel nicht mit denen von Viefhaus und von uns in Uebereinstimmung stehen, bedarf keiner besonderen Auseinandersetzung; sollte die Säure von Fittig trotzdem, dass sie kein krystallisirendes Dibromid giebt, doch Allylessigsäure gewesen sein?

Zu untersuchen wäre jetzt noch das Verhalten der Säure aus dem amorphen Baryumsalz (Propyldenessigsäure nach Viefhaus), lässt sich diese mit Hilfe von Bromwasserstoff in ein Lacton überführen? Nach unseren Versuchen (diese Berichte 14, 908) mit der nur durch Destillation gereinigten Säure sollte man es eigentlich nicht erwarten, wir erhielten nur Spuren von Lacton.

schiedene Säure $\text{CCl}_2 : \text{C} : \text{CCl} . \text{CCl}_2 . \text{COOH}$, haben wir nicht in die isomere Säure umwandeln können.

Die folgende Zusammenstellung enthält die hier besprochenen Beziehungen und Uebergänge:



Nicht berücksichtigt ist in dieser Tabelle die Einwirkung von Ammoniak auf die beiden Ketone (vergl. oben und diese Berichte 23, 822 und 2220), sowie der Uebergang der $\beta : \gamma$ -Oxysäure in $\gamma : \gamma$ -Keton durch Oxydation mit unterbromiger Säure (diese Berichte 23, 2205) und in Perchlorindon, $\text{C}_9\text{Cl}_6\text{O}$, durch Kochen mit Wasser (Ann. d. Chem. 272, 243).

Bemerkenswerth ist, dass bei der Reduction der Säure $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$ aus dem bei 92° schmelzenden Keton ein Nebenproduct in geringer Menge entsteht, eine Säure, welche mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Sie scheint der Formel $\text{C}_4\text{H}_5\text{COOH}$ zu entsprechen, ihre Constitution aber ist nicht aufgeklärt worden; wir wissen nicht, ob die Säure eine dreifache oder zwei doppelte Bindungen enthält, auch konnte nicht festgestellt werden, unter welchen Bedingungen sie entsteht.

Als abgeschlossen betrachten wir die Arbeit hiermit nicht, es ist noch Verschiedenes, was der Aufklärung bedarf, so die Verbindung $\text{C}_{10}\text{Cl}_{10}\text{H}_2\text{O}_3$, welche bei der Oxydation der $\gamma : \gamma$ -Oxysäure neben dem $\gamma : \gamma$ - $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ entsteht, ferner der Verlauf der Einwirkung von Ammoniak auf die Ketone und der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxycyanid. Auch die homologen Verbindungen und deren schliessliche Ueberführung in Fettsäurederivate verdienen Interesse. Ueber letztere hoffen wir bald Mittheilung machen zu können.

Experimenteller Theil.

Pentachlorbutencarbonsäure, C_4Cl_5COOH , aus dem
 γ : γ -Keton C_5Cl_6O .

Reines bei 92° schmelzendes γ : γ -Keton, C_5Cl_6O , wird in fein zerriebenen Zustand mit zehnprocentiger Natronlauge, welche durch eine Kältemischung unter 0° abgekühlt ist, zum dünnen Brei angerührt und das Gemisch unter zeitweiligem Umrühren bei 0° stehen gelassen. Die Umwandlung beginnt bald, man kann sie unter dem Mikroskop sehr gut verfolgen; die Fragmente des Ketons verschwinden allmählig und feine, silberglänzende Schüppchen und Nadelchen des Natronsalzes der Säure treten an ihre Stelle. Die Reaction ist beendet, sobald eine Probe der gut durchgerührten Masse sich in Eiswasser klar auflöst.

Zur Abscheidung der Säure saugt man das Natronsalz rasch ab, wäscht es mit einer gesättigten unter 0° abgekühlten Sodalösung aus, löst in möglichst wenig Eiswasser und filtrirt in concentrirte Salzsäure, welche ausreichend Eisstücke enthält. Die Säure scheidet sich dann in kleinen schneeweissen Nadelchen ab, sie wird abfiltrirt, mit stark abgekühlter verdünnter Salzsäure ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet.

Die so dargestellte Säure bildet ein weisses, krystallinisches Pulver und schmilzt bei $97-98^\circ$; in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig ist sie leicht löslich, kann aber aus keinem dieser Lösungsmittel umkrystallisirt werden, da Zersetzung eintritt. Aus einem Gemisch von Aether und Benzin gelingt das Umkrystallisiren ebenfalls nicht, besser aus heissem, gut gereinigtem Benzin, doch tritt auch hier unter Umständen Zersetzung ein.

Die Analysen wurden mit der so erhaltenen Säure ausgeführt.

Analyse: Ber. für C_4Cl_5COOH .

Procente: C 22.20, H 0.37, Cl 65.59.

Gef. » » 21.79, » 0.50, » 65.15.

Charakteristisch ist das Verhalten der Säure gegen Wasser: in kaltem Wasser löst sie sich klar auf, bei gelindem Anwärmen färbt sich die klare Lösung milchig, es entweicht Kohlensäure und ein sehr charakteristischer Geruch macht sich bemerkbar.

Viel beständiger ist die Säure bei Gegenwart von Salzsäure; in verdünnter Salzsäure nur wenig löslich, schmilzt sie beim Erhitzen damit zunächst ohne Zersetzung, bei längerem Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit etwas und der charakteristische Geruch des Zersetzungsproductes ist wahrnehmbar.

Die Zersetzung der Säure beim Erhitzen mit Wasser verläuft nicht ganz einfach, es treten verschiedene Producte auf, doch wiegt die Verbindung C_4Cl_5H vor. (Vergl. unten.)

Natriumsalz der Säure. Mit etwas Soda verunreinigt erhält man das Salz auf die oben beschriebene Weise. Es ist in Wasser und in Alkohol leicht, in Aether schwer löslich; aus der Lösung in Aether kann es durch Petroleumäther ausgefällt werden und bildet dann silberglänzende Schüppchen.

Das so gereinigte und bis zur Gewichtsconstanz im Vacuum getrocknete Salz ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. für C_4Cl_5COONa

Ber. Procente: Na 7.88,

Gef. » 7.55.

Die bei der Darstellung des Natriumsalzes (vergl. oben) erhaltene alkalische Lauge enthält die als Nebenproduct entstehende isomere Säure, gleichzeitig aber noch beträchtliche Mengen der oben beschriebenen. Um sie auf diese verarbeiten zu können, muss die Lauge sofort in stark abgekühlte verdünnte Salzsäure eingetragen werden; die Säure scheidet sich hierbei meist ölig ab, wird aber beim Stehen in der Kälte (unter 0°) bald krystallinisch. Man filtrirt, presst ab, und trägt nun in kalte Natronlauge ein, wobei sich das Natronsalz der Säure abscheidet, welches wie oben behandelt wird.

Die isomere Säure sammelt sich in der Mutterlauge an, ihre Menge ist gering, sie kann aber leicht rein erhalten werden, indem man die mit Salzsäure versetzte Lauge erhitzt, wodurch die noch vorhandene zweite Säure zersetzt wird. Man filtert, zieht mit Soda aus und fällt mit Salzsäure.

Nach dem Umkrystallisiren schmolz die Säure bei 127° und zeigte alle Eigenschaften der früher beschriebenen Säure C_4Cl_5COOH .

Tetrachlormonobrombutencarbonsäure $C_4Cl_4BrCOOH$ aus
 $\gamma:\gamma$ -Keton C_5Cl_5BrO .

Zur Darstellung dieser Säure aus dem bei 102° schmelzenden $\gamma:\gamma$ -Keton C_5Cl_4BrO verfährt man genau so wie bei der Darstellung der Pentachlorcarbonsäure.

Aus dem Natriumsalz abgeschieden und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen bildet die Säure weisse mikroskopische Prismen, welche nach dem Trocknen im Exsiccator bei $101-101\frac{1}{2}^\circ$ schmelzen; die Schmelze erstarrte krystallinisch und schmolz alsdann bei 114° .

Die Analysen sind mit Substanz von verschiedener Darstellung ausgeführt, getrocknet wurde im Vacuum über Schwefelsäure.

Analyse: Ber. für $C_4Cl_4BrCOOH$.

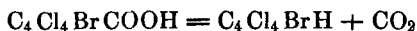
C 19.06, H 0.32, Cl 45.06, Br 25.40,

» 18.67, 18.99. » 0.39, 0.38. • 45.23, 44.90. » 25.22, 25.47.

Die Säure gleicht durchaus der oben beschriebenen Pentachlorcarbonsäure, sie lässt sich indessen leichter umkrystallisiren; aus

heissem Benzin werden lange farblose Nadeln, aus Aether-Benzin compacte klare Körner erhalten; das Schmelzen dieser Krystalle fand bei 110° unter Blasenbildung statt, bei mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzin tritt Zersetzung ein.

Die wässrige Lösung der Säure trübt sich beim Erwärmen rasch unter Abscheidung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oels, von charakteristischem Geruch; nach den bei der entsprechenden Chlorverbindung gemachten Erfahrungen muss hier die Verbindung C_4Cl_4BrH nach der Gleichung:



entstanden sein. Isolirt haben wir die Verbindung nicht.

Die Verarbeitung der alkalischen Lauge des ursprünglichen Natronsalzes kann in derselben Weise geschehen wie bei der Pentachlorsäure. Erhitzt man schliesslich den letzten Rest der Lauge, um die Säure zu zersetzen, so erhält man neben harzigen Producten und der flüchtigen, öligen Verbindung eine feste, gut krystallisirende, bromhaltige Säure, in welcher wir die Tetrachlorbrombutencarbonsäure, $C_4Cl_4BrCOOH$, der ersten Reihe vermutheten. Die Analyse liess aber erkennen, dass ein Gemisch dieser Säure mit der früher beschriebenen Säure C_4Cl_5COOH vorlag; wir fanden 55,37 pCt. Chlor und 12,48 pCt. Brom, was nahezu für ein Gemisch gleicher Moleküle der Säuren stimmt.

Der Schmelzpunkt dieses Gemisches lag bei 125—126°, der des Ammonsalzes bei 186°; aus heissem Benzin wurden ganz ähnliche Nadeln erhalten.

Pentachlorbutdien oder -butin, C_4Cl_5H .

Man löst die oben beschriebene Pentachlorbutencarbonsäure in Wasser, erwärmt die Lösung auf dem Wasserbade, solange noch Entwicklung von Kohlensäure stattfindet, und destillirt alsdann mit Wasserdampf. Das Pentachlorbuten geht als wasserhelles Oel rasch über, im Destillationsgefäss bleibt ein halbfester, zum Theil in kohlensaurem Natron löslicher Körper zurück; die Natur dieser Verbindungen haben wir nicht ermitteln können.

Um das Pentachlorbuten zu reinigen, wird das schwach sauer reagirende Destillat mit Soda alkalisch gemacht, das Oel mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether verdampft und der Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen.

So gereinigt bildet das Pentachlorbuten ein farbloses Oel von charakteristischem, durchdringendem Geruch; bei 75—80 mm Druck siedet es bei 125°.

Die Analyse hat keine ganz befriedigenden Resultate ergeben, obgleich die Verbindung anscheinend rein war.

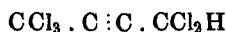
Analyse: Ber. für C_4Cl_5H .

Procente: C 21.21, H 0.44, Cl 78.35.

Gef. » » 21.68, » 0.46, » 77.41.

Die Verbindung ist sehr beständig, eine Entziehung von Chlorwasserstoff, welche wir in der Hoffnung versuchten, einen krystallisirbaren Körper zu erhalten, gelang nicht, eben so wenig eine Addition von Brom.

Was die Constitution dieser Verbindung, welche vielleicht in Beziehung zum Perchlormethylen von Ort¹⁾ steht, angeht, so wird ihr eine der beiden folgenden Formeln



zukommen.

Reduction der Säuren C_4Cl_5COOH und $C_4Cl_4BrCOOH$.

Bei unseren ersten Versuchen haben wir ausschliesslich die Säure C_4Cl_5COOH benutzt, später wurde auch die leichter darstellbare, bromhaltige Säure angewendet, welche in Gestalt des frisch dargestellten Natriumsalzes zur Verwendung kam. Dieses wurde in 20 bis 25 Theile Wasser eingetragen, welches Eis und überschüssige Schwefelsäure enthielt, die Mischung durch ein Rührwerk in Bewegung gesetzt und nun abwechselnd 4procentiges Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure zugefügt bis etwa doppelt soviel Natrium verbraucht worden war, als die Theorie verlangt. Die Flüssigkeit war nie alkalisch geworden und ihre Temperatur nicht über $+1^0$ gestiegen. Nun wurde die Reduction mit ebenso viel Natriumamalgam ohne Zusatz von Schwefelsäure fortgesetzt, eine Erwärmung der Flüssigkeit aber sorgfältig vermieden, dann mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und mit Wasserdampf destillirt, so lange noch Säure überging. Das saure Destillat wurde mit Soda neutralisirt und zur Trockne verdampft. Die Ausbeute an roher Säure, aus der angewandten Menge Soda berechnet, betrug 30—35 pCt. der möglichen²⁾.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. (2) 27, 213.

²⁾ Bei unseren ersten Versuchen (diese Berichte 23, 821), wo wir nicht ganz so sorgfältig verfahren, erhielten wir eine Säure, welche auf salpetersaures Silber und essigsaures Kupfer stark reducirend einwirkte und die fuchsinschweifige Säure röthete: diese Eigenschaften zeigte auch das wiederholt aus Alkohol umkrystallisirte Kalksalz, bei dessen Analyse annähernd die berechneten Werthe erhalten wurden. Die aus dem Kalksalz abgeschiedene und destillirte Säure ergab dagegen zu wenig Kohlenstoff (57.4 und 57.7 anstatt 60.0 pCt.), sie enthielt augenscheinlich einen sauerstoffreichen Körper, und dieser muss die Ursache des starken Reductionsvermögens sein. Durch Umkrystallisiren des Kalksalzes verminderte sich die reducirende Wirkung der Säure nicht, wohl aber durch Erwärmen mit Natronlauge. Alle Versuche, der fraglichen Substanz habhaft zu werden, schlugen fehl.

Aus dem Natriumsalz wurde die Säure durch überschüssige, mit dem doppelten Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure abgeschieden, abgehoben, der Rest mit Aether ausgezogen und nach dem Abdunsten des Aethers destillirt. Der Siedepunkt war von vornherein ein nahezu constanter, die Säure ging zwischen 192 und 194° über (kurzes Thermometer ganz im Dampf).

Die Analyse der einigemal destillirten Säure ergab:

Analyse: Ber. für $C_5H_8O_3$.

	Procente: C 60.00,	H 8.00,
Gef.	» 59.66, 59.92,	» 8.42, 8.15.

In den Eigenschaften stimmte die Säure gut mit der aus dem bei 32° schmelzenden Keton überein, auch die Salze zeigten grosse Aehnlichkeit. Das Silbersalz lässt keine Verschiedenheit erkennen; Proben verschiedener Darstellung ergaben 52.07, 52.19 und 52.23 Silber, während sich 52.15 berechnen. Das Kupfersalz zeigte insofern einen Unterschied, als der anfangs grüne Niederschlag bald blau wurde und dann bei 118—120° schmolz, die Abscheidung von Kupferoxydul trat aber auch bei 170—175° ein. Genau verglichen sind die Baryumsalze (siehe unten).

Verhalten gegen Bromwasserstoff. Wie wir früher gefunden haben, addirt die Säure C_4H_7COOH aus dem bei 32° schmelzenden Keton mit Leichtigkeit Bromwasserstoff, es entsteht eine Säure $C_4H_8BrCOOH$ und diese giebt beim Kochen mit Wasser nur Spuren von Valerolacton; es geht fast alles in eine bromfreie, in Wasser leicht lösliche Säure über. Ganz ebenso verhält sich die Säure von Komnenos und daraus haben wir geschlossen, dass beiden Säuren die Formel: $CH_3.CH_2.CH:CH.COOH$ zukommt, da nach den Versuchen von Fittig und Fränkel¹⁾ die aus Acetaldehyd und Bernsteinsäure darstellbare Säure, welche durch die Formel: $CH_3.CH:CH.CH_2.COOH$ ausgedrückt wird, unter denselben Bedingungen leicht und glatt in Valerolacton übergeht.

Die oben beschriebene Säure verbindet sich ebenfalls leicht mit Bromwasserstoff, wir haben sie zunächst mit rauchender Säure geschüttelt und dann noch Bromwasserstoff eingeleitet, wodurch vollständige Lösung stattfindet. Nach mehrtägigem Stehen wurde auf Eis gegossen, die ausfallende Säure abgehoben, mit Eis gewaschen und über Kalihydrat und Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, worauf sie ein fast farbloses, dickes, stark saures Oel bildete.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für $C_5H_8BrO_3$.

	Procente: C 33.15, H 4.99, Br 44.18.
Gef.	» 33.05, » 5.19, » 44.21.

¹⁾ Diese Berichte 24, 910.

²⁾ Ann. d. Chem. 255, 27.

Beim Kochen dieser Säure mit Wasser traten dieselben Erscheinungen ein, wie bei der früher untersuchten Säure, es entstand eine im Wasser leicht lösliche Säure neben Spuren eines indifferenten Oels, wahrscheinlich Valerolacton.

Vergleich der auf den angegebenen Wegen erhaltenen
Säuren $C_5H_8O_2$.

Die oben mitgetheilten Versuche berechtigen zu dem Schluss, dass die aus den beiden isomeren Ketonen erhaltenen Säuren C_4H_7COOH identisch sind. Um aber nichts unversucht zu lassen, haben wir, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, die Baryumsalze in Bezug auf ihre Löslichkeit verglichen und endlich im Anschluss an die Versuche von Viefhaus auch die Oxydationsproducte der Säuren untersucht. Zu dem Vergleich der Baryumsalze haben wir auch das der Säure aus Propionaldehyd und Malonsäure herangezogen.

Bestimmung der Löslichkeit der Baryumsalze. Die Darstellung der Säuren geschah in angegebener Weise, durch mehrmaliges Destilliren wurden sie gereinigt, dann in die Baryumsalze übergeführt und diese nach der Methode von Ott¹⁾ umkrystallisirt.

Die aus Malonsäure dargestellte Säure ergab in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Ott zwei verschiedene Baryumsalze, ein in absolutem Alkohol unlösliches und ein leicht lösliches, welches letzteres wir nicht weiter beachtet haben. Aus den beiden anderen Säuren wurde dagegen nur das unlösliche Salz erhalten.

Eine Angabe von Ott und Viefhaus müssen wir aber berichtigen, nach welchen das in Alkohol unlösliche Salz in heissem Wasser weniger löslich sein soll, als in kaltem. Das ist nicht der Fall; wir haben bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung dieses Salzes andauernd in zugeschmolzenen Röhren auf 100^0 erhitzt, ohne dass Ausscheidung erfolgte, während umgekehrt bei 100^0 gesättigte Lösungen, welche von überschüssigem Salz abfiltrirt waren, beim Erkalten unter Ausscheidung von Blättchen fast erstarrten.

Die zu der Löslichkeitsbestimmung dienenden Antheile der Baryumsalze sind wiederholt umkrystallisirt worden, sie wurden dann wochenlang unter häufigem Umschütteln mit Wasser in Berührung gelassen, dann einen halben Tag lang constant auf 12.5^0 gehalten, die Lösungen von ungelöstem Salz abfiltrirt, gewogene Mengen in einer Platinschale bei 100^0 zur Trockne verdampft und bei 110^0 bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

- I. Säure aus Propionaldehyd und Malonsäure
21.5908 g Lösung gaben 3.4080 g Rückstand.

¹⁾ Diese Berichte 24, 2600.

- II. Säure aus Keton von 32° Schmelzpunkt
62.4250 g Lösung gaben 10.4950 g Rückstand.
III. Säure aus Keton von 92° Schmelzpunkt
21.9769 g Lösung gaben 3.4943 g Rückstand.

Hieraus ergeben sich die Verhältnisszahlen:

I.	II.	III.
100 : 15.8	100 : 16.8	100 : 15.9.

Bei Bestimmung II ist kein Fehler vorgekommen, wie sich aus Folgendem ergibt: das Salz wurde in heissem Wasser gelöst, das beim Erkalten sich Abscheidende abfiltrirt (I) und die Lösung mit etwas Alkohol gefällt (II). Aus beiden Fractionen wurden bei 12.5° gesättigte Lösungen dargestellt und diese wie oben untersucht.

I.	II.
14.081 g Lösung	9.58 g Lösung.
2.404 g Rückstand.	1.58 g Rückstand.
100 : 17.	100 : 16.5.

Die Differenz in der Löslichkeit ist nicht erheblich genug, um daraus auf Verschiedenheit der Säuren zu schliessen, auch spricht hiergegen ganz entschieden das gleiche Verhalten bei der Oxydation. Wahrscheinlich enthält die Säure II kleine, sehr schwer zu entfernende Verunreinigungen.

Oxydation der Säuren aus den beiden Ketonen mit übermangansaurem Kali. Wir haben zu diesem Versuche die sorgfältig gereinigten Baryumsalze der beiden Säuren angewendet. Je 5 g derselben wurden mit der nöthigen Menge Kaliumcarbonat zersetzt, das Baryumcarbonat abfiltrirt und nun genau so verfahren, wie es Vie f h a u s ¹⁾ bei der Oxydation der aus Propionaldehyd und Malonsäure erhaltenen Säuren gethan hat. Die Oxydation vollzieht sich leicht, es entsteht aus beiden Säuren Kohlensäure, Oxalsäure und Essigsäure. Die letztere wurde durch Destillation der stark angesäuerten Flüssigkeiten abgeschieden, in das Silbersalz übergeführt und dieses analysirt.

Das aus Säure II (vergl. oben) erhaltene Salz ergab: 64.45 pCt. Silber, das aus Säure III erhaltene 64.81 pCt. Silber, während sich 64.67 pCt. berechnen.

Diese Resultate lassen mit Sicherheit erkennen, dass wir aus beiden Ketonen ein und dieselbe Säure erhalten haben und dass diese identisch ist mit der Säure des schwerlöslichen Baryumsalzes, welches sich aus der Propylydenessigsäure von Komnenos darstellen lässt.

Auf Grund ihres Verhaltens bei der Oxydation darf diese Säure als Aethylidenpropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ angesprochen werden, doch steht diese Folgerung nicht im Einklang mit anderweitigen Beobachtungen, worauf schon oben hingewiesen wurde.

¹⁾ Diese Berichte 26, 915.