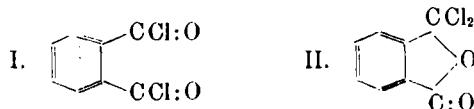


**61. K. v. Auwers und M. Schmidt: Über die Konstitution
der Chloride von 1.2- und 1.3-Dicarbonsäuren.**

(Eingegangen am 1. Februar 1913.)

Nachdem durch die kürzlich mitgeteilte Untersuchung¹⁾ chlorhaltiger organischer Körper genügende Klarheit über die spektrochemische Wirkung des Chlors in Verbindungen von bestimmten Typen gewonnen worden war, durfte man mit einiger Aussicht auf Erfolg den Versuch unternommen, die alte Streitfrage über die Natur des Succinylchlorids, Phthalylchlorids und ähnlicher Körper auf spektrochemischem Wege zu lösen. Während wir hiermit beschäftigt waren, erschienen Arbeiten von Scheiber²⁾, Bredt³⁾ und Ott⁴⁾, die mehr oder weniger ausführlich den gleichen Gegenstand behandelten. Mit Rücksicht auf den uns zur Verfügung stehenden Raum können wir die Ergebnisse und die zum Teil von einander abweichenden Ansichten der genannten Autoren hier nicht im einzelnen erörtern, sondern werden nur zum Schluß kurz auf sie Bezug nehmen. Doch sei im voraus bemerkt, daß die Arbeit von Ott für uns von besonderer Bedeutung gewesen ist, da erst sie uns einen völlig befriedigenden Abschluß unserer Untersuchung ermöglicht hat.

Schon Brühl⁵⁾ hat aus der Mol-Refraktion und -Dispersion des Phthalylchlorids den Schluß gezogen, daß diese Substanz die symmetrische Formel I



besitze, und Scheiber sowohl wie Ott haben nicht versäumt, auf dieses Argument hinzuweisen.

Zur Beurteilung der Sachlage diene Folgendes:

Chloratomen, die mit einer Carbonylgruppe direkt verbunden sind, kommen höhere Atomrefraktionen zu als solchen, die sich in einem sauerstofffreien kohlenstoffhaltigen Radikal befinden. Ferner sind die Refraktionsäquivalente für O" bekanntlich größer als für O'. Aus beiden Gründen ist zu erwarten, daß ein Körper von der Formel I eine größere Molrefraktion und auch Moldispersion besitzen wird als die isomere Verbindung II, und zwar betragen die Unterschiede zugunsten des Körpers I für M_a und $M_p + 1.30$, für $M_\beta - M_a + 0.09$ und

¹⁾ Auwers, B. 45, 2781 [1912].

²⁾ A. 389, 121 [1912]; Scheiber und Knothe, B. 45, 1551, 2252 [1912].

³⁾ B. 45, 1419 [1912]. ⁴⁾ A. 392, 245 [1912]. ⁵⁾ B. 40, 884, 896 f. [1907].

für $M_Y - M_a + 0.13$. Die gleichen Zahlen gelten natürlich für jedes beliebige andere Paar derartiger Isomeren.

Nun fand Brühl, daß das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des Phthalylchlorids sogar noch höher ist, als sich für die Formel I berechnet, und kam dadurch zu dem oben erwähnten Schluß, indem er dabei jene Exaltationen in üblicher Weise auf Rechnung der im Molekül des Chlorids vorhandenen Konjugationen setzte.

Die Brühlsche Beweisführung erscheint einleuchtend, aber sie wirkt bei näherer Prüfung nicht völlig überzeugend. Erstens stützt sie sich auf eine einzige Beobachtungsreihe an einem vereinzelten Körper; ohne passendes Vergleichsmaterial haben aber spektrochemische Konstitutionbestimmungen nur bedingten Wert. Dazu kommt, daß es sich in diesem Falle um ein Biderivat des Benzols handelt, und die optischen Verhältnisse bei diesen Substanzen so verwickelt sind, daß man hier mit Schlüssen doppelt vorsichtig sein muß. In der Tat steigen Bedenken gegen die unbedingte Richtigkeit der Brühlschen Schlußfolgerung auf, sobald man nach der inzwischen ausgearbeiteten Methode auf die quantitative Seite der Erscheinungen noch etwas näher eingeht und nicht die »molekularen«, sondern die »spezifischen« Exaltationen¹⁾ mit einander vergleicht.

Hierzu ist es zunächst erforderlich, festzustellen, wie sich bei Säuren mit einer Doppelbindung in α -Stellung zum Carboxyl die spezifischen Exaltationen von freier Säure, Ester und Chlorid normalerweise ungefähr zu einander verhalten. Die folgende kleine Tabelle gibt hierüber einige Auskunft; ihre Zahlen sind teils aus älterem Material, teils aus neuen Versuchen (vergl. exper. Teil) berechnet worden.

Tabelle I.

	Σ_a	Σ_D	Exaltation für	
			$\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$\Sigma_Y - \Sigma_a$
Crotonsäure	+ 1.21	—	+ 34 %	—
Crotonsäure-chlorid	+ 0.92	+ 0.97	+ 33 »	+ 39 %
Crotonsäure-äthylester	+ 0.54	+ 0.57	+ 20 »	+ 21 »
Benzosäure	+ 0.93	—	+ 37 %	—
Benzoyl-chlorid	+ 0.63	+ 0.72	+ 37 »	+ 42 %
Benzosäure-äthylester	+ 0.43	+ 0.49	+ 26 »	+ 26 »
Zimtsäure-chlorid	+ 2.76	+ 2.93	+ 160 %	+ 188 %
Zimtsäure-äthylester	+ 1.95	+ 2.10	+ 92 »	+ 105 »

¹⁾ Über die Bedeutung dieser Ausdrücke vergl. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 2 Ann. [1911].

Man sieht, daß die Chloride in den Exaltationen der spezifischen Refraktion die Ester überragen, ihrerseits aber von den freien Säuren übertroffen werden; hinsichtlich der Dispersion stehen Säuren und Chloride gleich, während die Ester auch hier die geringsten Exaltationen aufweisen. Der Satz von Brühl¹⁾: »Die allgemeine Erscheinung, daß die Aldehyde und Acylchloride größere Exaltationen ergeben als die zugehörigen Säuren und Ester . . . « muß daher in Bezug auf die Chloride berichtigt werden²⁾.

Bei dem Phthalylchlorid und dem Phthalsäure-diäthylester — die optischen Konstanten der freien Säure sind nicht bekannt — sind nun folgende Werte gefunden worden:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Phthalyl-chlorid	+ 0.61	+ 0.66	+ 37 %	+ 41 %
Phthalsäure-diäthylester . . .	+ 0.56	+ 0.58	+ 23 *	+ 25 *

Vergleicht man diese Zahlen mit denen der ersten Tabelle, so findet man zwar bei den Dispersionen das zu erwartende Verhältnis, aber die Exaltationen der Refraktion erscheinen beim Phthalylchlorid gegen die des Esters auffallend klein. Ferner stimmen die $E\Sigma$ -Werte des Phthalylchlorids und des Benzoylchlorids fast überein, obwohl bei Annahme der symmetrischen Formel für das Phthalylchlorid dieses zwei »aktive« Konjugationen im Molekül besitzt, das Benzoylchlorid dagegen nur eine. Auf der anderen Seite ergeben sich aber, wenn man den beim Phthalylchlorid gefundenen Werten die für die Lactonformel berechneten gegenüberstellt, Exaltationen von unwahrscheinlicher Höhe; auch wenn man berücksichtigt, daß bei einem Lacton von der Formel II ebenfalls Refraktion und Dispersion um gewisse Beträge über die Norm erhöht sein würden. Ein sicherer Schluß auf die Konstitution dieser Verbindung aus seinem spektrochemischen Verhalten ist daher nicht möglich, so lange man nicht passende Vergleichssubstanzen heranzieht.

Als solche bieten sich in erster Linie dar die Chloride der Fumarsäure und der Isophthalsäure, da für diese Substanzen Lactonformeln nach dem räumlichen Bau ihrer Moleküle ausgeschlossen erscheinen. Erwünscht wäre es gewesen, auch das Maleinsäurechlorid untersuchen zu können, aber da die Literaturangaben über diesen Körper wenig Aussicht für die Gewinnung genügend reiner,

¹⁾ a. a. O. S. 897.

²⁾ Die aus Tabelle I abgeleitete Regel gilt nicht nur für die spezifischen, sondern auch für die molekularen Refraktionen und Dispersionen.

namentlich von Fumarylchlorid freier, Präparate eröffnen, wurde vorläufig darauf verzichtet¹⁾.

Für die spezifischen Exaltationen bei den Chloriden und Estern jener beiden Säuren ergibt sich folgendes Bild:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Fumarsäure-chlorid	+ 0.75	+ 0.78	+ 38 %	+ 42 %
Fumarsäure-diäthylester . . .	+ 0.64	+ 0.67	+ 25 »	+ 28 »
Isophthalyl-chlorid	+ 0.88	+ 0.96	+ 50 %	+ 55 %
Isophthalsäure-diäthylester . .	+ 0.70	+ 0.74	+ 32 »	--

Danach sind die Exaltationen der Refraktion beim Phthalylchlorid und beim Fumarylchlorid annähernd, und die Erhöhungen ihrer Dispersion völlig gleich.

Ebenso stimmen bei den Estern diese optischen Konstanten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Damit werden aber die oben gegen die Brühl'sche Schlußfolgerung erhobenen Bedenken hinfällig, und die symmetrische Formel des Phthalylchlorids erscheint tatsächlich im Einklang mit seinem spektrochemischen Verhalten. Interessant ist es nebenbei, daß nach diesen Beobachtungen die aromatischen *o*-Dicarbonsäuren und ihre Derivate sich optisch anscheinend eng an die acyclischen, ungesättigten Verbindungen vom Typus der Fumar- und Maleinsäure anschließen und wie diese durch besondere Eigentümlichkeiten ausgezeichnet sind²⁾.

Daß die Exaltationen bei dem Chlorid und dem Ester der Isophthalsäure nicht unbeträchtlich höher sind, als bei den *ortho*-Verbindungen, ist für das hier behandelte Problem ohne Bedeutung, denn derartige Unterschiede kommen bei analog gebauten orthoisomeren Benzolderivaten häufig vor. Träte die Erscheinung nur bei den Konstanten des Chlorids auf, so könnte man allerdings im Zweifel sein, ob dies nicht auf einen Unterschied in der Konstitution hindeute; da aber auch die Exaltationen des Esters stärker sind, ist der Grund für diese Verschiedenheiten lediglich in der Orthoisomerie zu suchen.

Bei alledem kann nicht verkannt werden, daß die besonderen optischen Verhältnisse, die bei den Benzolderivaten bestehen, in diesem und ähnlichen Fällen gewisse Schwierigkeiten bieten, und ein Rest von Unsicherheit noch zurückbleibt. Daß das Phthalylchlorid nicht ausschließlich oder vorwiegend der asymmetrischen Formel entspricht, kann allerdings auf Grund der angeführten Versuche als bewiesen

¹⁾ Auf eine Anfrage teilte mir Hr. Ott mit, daß es auch ihm nicht möglich gewesen sei, die letzten Reste von Fumarylchlorid aus den Präparaten von Maleinsäurechlorid zu entfernen.
K. A.

²⁾ Vergl. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 115f. [1911].

angesehen werden. Offen aber bleibt die Frage, ob nicht etwa die in gewöhnlicher Weise gewonnenen Präparate dieser Verbindung regelmäßig Gemische darstellen, die einem Gleichgewicht von viel *symm.* Derivat und wenig *as.* Derivat entsprechen. Denn es ist vorläufig nicht möglich, die Mol-Refraktion und -Dispersion des reinen *symm.* Phthalylchlorids so genau voraus zu berechnen, daß man aus den gefundenen Werten ohne weiteres die Einheitlichkeit der Substanz ersehen könnte. Auch ist es bekanntlich schwierig, diese Verbindung völlig frei von Anhydrid zu erhalten; kleine Beimengungen dieses Körpers könnten daher unter Umständen das Bild etwas trüben.

Es war daher erforderlich, analoge Versuche mit möglichst einfachen Verbindungen anzustellen, und wir haben aus diesem Grunde die Chloride der Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Korksäure und Sebacinsäure spektrochemisch untersucht¹⁾). Das Ergebnis liegt in der folgenden Tabelle vor; die Zahlen sind die Mittelwerte, die sich aus den einzelnen Beobachtungsreihen ergeben.

Tabelle II.

Chlorid der	Exaltation für			
	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$\Sigma_f - \Sigma_\gamma$
Oxalsäure	+ 0.23	+ 0.25	+ 7 %	+ 6 %
Malonsäure	+ 0.08	+ 0.10	+ 2 »	—
Bernsteinsäure	+ 0.01	+ 0.03	+ 2 »	+ 3 %
Glutarsäure	± 0.00	+ 0.01	± 0 »	± 0 »
Korksäure	+ 0.20	+ 0.21	- 1 »	± 0 •
Sebacinsäure	+ 0.18	+ 0.19	+ 2 »	—

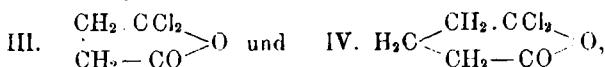
In diesem Fall ist das Resultat eindeutig. Die vorstehenden Werte sind aus den gefundenen und den für die symmetrischen Formeln der Chloride berechneten abgeleitet worden. In keinem Fall sind nennenswerte Abweichungen zu verzeichnen. Höchstens könnte man beim Oxalylchlorid von einem Ansatz zu einer »Exaltation« sprechen und hierin die Wirkung der Konjugation O:C.C:O erblicken²⁾.

Von wesentlicher Bedeutung ist, daß auch die Chloride der Bernsteinsäure und Glutarsäure normale Werte geliefert haben. Diese Körper unterscheiden sich also spektrochemisch nicht von den Chloriden der anderen Dicarbonsäuren, für die nur acyclische Formeln in Frage kommen.

¹⁾ Für gütige Überlassung einiger Präparate von Oxalylchlorid sagen wir Hrn. Staudinger wärmsten Dank.

²⁾ Vergl. Eisenlohr, Spektrochemie org. Verbindungen, S. 128 ff. [1912].

Wären Succinylchlorid und Glutarylchlorid die Lactone



so wären die gefundenen optischen Werte unverständlich, denn sie würden dann Exaltationen von folgender Höhe darstellen:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$		$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Succinylchlorid	+ 0.85	+ 0.87		+ 19 %	+ 17 %
Glutarylchlorid	+ 0.79	+ 0.80		+ 16 "	+ 15 "

während die Konstitution solcher Lactone keinerlei spektrochemische Anomalien voraussehen lässt.

Auch für die Annahme, daß etwa Succinyl- und Glutarylchlorid Gemische echter Säurechloride und gechlorter Lactone seien, bietet ihr spektrochemisches Verhalten keinen Aufhalt.

Gegen die Schlußfolgerung, daß nach ihrem spektrochemischen Verhalten Succinylchlorid und Glutarylchlorid gewöhnliche offenkettentümige Säurechloride sind, war damals, als wir diese Untersuchung ausführten, rein theoretisch noch ein Einwand denkbar. Man konnte nämlich annehmen, daß gechlorte Lactone wie III und IV trotz ihrer völlig abweichenden Konstitution doch im Brechungsvermögen ganz oder nahezu mit den isomeren echten Säurechloriden übereinstimmten. Wenn dies auch äußerst unwahrscheinlich ist und mit vielfältigen Erfahrungen auf spektrochemischem Gebiet in Widerspruch stehen würde, so konnte es doch nicht als absolut unmöglich bezeichnet werden, so lange man nicht derartige Verbindungen wirklich kannte und optisch geprüft hatte.

Wir haben daher auch nach dieser Richtung hin Versuche ange stellt und uns bemüht, zweifach gechlorte Lactone der gedachten Art oder ähnliche Substanzen herzustellen, hatten jedoch damit keinen Erfolg. Allerdings konnten wir aus dem Silbersalz der γ,γ,γ -Trichlorerotonsäure einen Körper gewinnen, in dem vermutlich das Lacton $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \\ || \\ \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} > \text{O}$ vorlag, also ein Isomeres des *syn.* Fumarsäure- oder Maleinsäurechlorids. (Vergl. die folgende Mitteilung.) Es ist uns aber nicht gelungen, diese Substanz in reinem Zustande zu erhalten, und wir können daher dem Ergebnis der spektrochemischen Untersuchung, obwohl es gut zu jener Formel stimmt, keinen Wert beilegen.

Ein Körper, der vielleicht den fraglichen Dichlorlactonen nahe steht, ist das sogenannte Lävulinsäurechlorid oder Chlor-valero lacton, für das die Formel $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CCl} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} > \text{O}$ angenommen wird. Aber

auch diese Verbindung konnte bis jetzt nicht rein erhalten werden¹⁾) und ist so zersetzblich, daß wir nicht hoffen durften, ein für optische Messungen brauchbares Präparat zu gewinnen²⁾.

Wir mußten uns daher zunächst damit begnügen, die beiden α, δ -Dichlor-valerolactone, die Leuchs und Giua³⁾ kürzlich dargestellt haben, optisch zu untersuchen und mit einigen halogenfreien Lactonen und Oxyden derselben Autoren zu vergleichen⁴⁾.

Tabelle III.

	Σ_{α}	Σ_D	Exaltation für	
			$\Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
<chem>CH2.CC1OCC1.CC2CC(C(=O)OC)CC2</chem>	+ 0.05	+ 0.05	$\pm 0\%$	$\pm 0\%$
<chem>CH3OC(=O)CC1CC(C(=O)OC)CC1</chem>	- 0.05	- 0.05	$\pm 0\%$	$\pm 0\%$
<chem>C2H5OCC1CC(C(=O)OC)CC1</chem>	- 0.08	- 0.08	$\pm 0\%$	- 1
<chem>CCl2CC1CC(C(=O)OC)CC1</chem> (I)	- 0.04	- 0.05	- 2	- 3
<chem>CCl2CC1CC(C(=O)OC)CC1</chem> (aus kryst. Ester)	+ 0.02	+ 0.02	$\pm 0\%$	- 2
<chem>CCl2CC1CC(C(=O)OC)CC1</chem> (II) (aus öligem Ester)	+ 0.02	+ 0.02	$\pm 0\%$	- 2

Sämtliche Verbindungen sind spektrochemisch normal, denn die verschiedenen kleinen Depressionen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Wenn auch die untersuchten Chlorderivate nicht direkt vergleichbar mit den hypothetischen Dichlor-lactonen sind, da das Chlor im Lactonring bei ihnen eine andere Stellung einnimmt, so macht doch das normale Verhalten dieser Substanzen es noch unwahrscheinlicher, daß halogenierte Lactone irgendwelche optische Anomalien besitzen.

Als letzte Gruppe von Säurechloriden haben wir eine Anzahl von Derivaten verschiedener Camphersäuren untersucht.

Nach Bredts⁵⁾ Ansicht sind die Chloride der gewöhnlichen *d*-Camphersäure und ihres Monochlorderivats Lactone, wäh-

¹⁾ Vergl. Wolff, A. 229, 271 [1885] und Bredt, A. 256, 334 [1890].

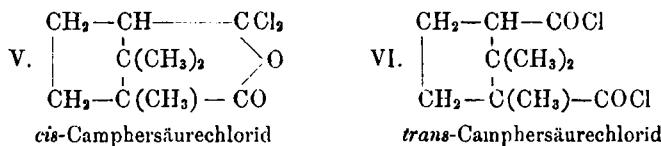
²⁾ Übrigens hat die oben angeführte Formel an Wahrscheinlichkeit verloren, seitdem Ott die Eigenschaften des asymm. Chlor-maleinsäurechlorids kennen gelehrt hat.

³⁾ B. 45, 1964 ff. [1912].

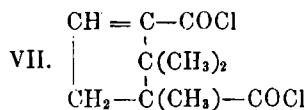
⁴⁾ Die Präparate wurden uns von Hrn. Leuchs gütigst zur Untersuchung geliehen, wofür wir besten Dank sagen.

⁵⁾ B. 45, 1419 [1912] und private Mitteilung.

rend die analogen Derivate der *l-trans*-Camphersäure und der Dehydro-camphersäure echte Säurechloride darstellen. Man hätte also z. B. die strukturisomeren Verbindungen:



und sollte entsprechende Unterschiede im spektrochemischen Verhalten beobachten. Leider wird die Untersuchung dieser Verbindungen in manchen Fällen dadurch beeinträchtigt, daß sich völlig reine Präparate nicht herstellen lassen. Dies gilt namentlich für die Chloride der gewöhnlichen und der *l-trans*-Camphersäure, denn ohne fraktionierte Destillation sind die Reaktionsprodukte für optische Zwecke unbrauchbar, und bei der Destillation, auch unter stark verminderter Druck, lagern sich, nach gefälliger Mitteilung von Hrn. Bredt, die beiden Chloride z. T. in einander um. Glücklicherweise ist letzteres, wie uns gleichfalls Hr. Bredt mitteilte, bei den Chloriden der *d*-Chlor-camphersäure und der Dehydrocamphersäure nicht der Fall, so daß sich diese beiden Substanzen in verhältnismäßig hoher Reinheit darstellen lassen. Da nun der erste dieser Körper nach Bredt ein Lacton, der zweite ein echtes Chlorid (VII) sein soll, mußte die Untersuchung dieser beiden Verbindungen.



von besonderem Interesse sein. Wir sind daher Hrn. Bredt zu großem Dank dafür verpflichtet, daß er so freundlich war, uns reine Präparate beider Substanzen zu überlassen. Als weiteres Vergleichsmaterial benutzten wir die Chloride der *cis*- und der *trans*-Camphersäure. Da wir sie durch Destillation im Vakuum reinigten, stellten die erhaltenen Präparate Gemische beider Chloride, also nach Bredt Gemische von Lacton und Chlorid, dar¹⁾. Es waren daher, wenn die Bredtsche Auffassung zutraf, bei diesen Körpern spektrochemische Konstanten zu erwarten, die zwischen den für beide Formen berechneten Werten lagen.

¹⁾ In der folgenden Tabelle sind die Präparate nach ihrem Ausgangsmaterial benannt.

Tabelle IV.

	Exaltation für			
	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
d-cis-Camphersäure-chlorid . .	- 0.24	- 0.23	$\pm 0\%$	- 2 %
l-trans-Camphersäure-chlorid . .	± 0.00	+ 0.01	+ 4 »	+ 1 »
d-Chlor-camphersäure-chlorid . .	- 0.18	- 0.12	$\pm 0\%$	- 1 »
Dehydro-camphersäure-chlorid	+ 0.86	+ 0.39	+20 »	+20 »

Um diese Zahlen richtig bewerten zu können, muß man wieder die Ester dieser Säuren zum Vergleich heranziehen. Ester der gewöhnlichen d-Camphersäure sind schon von Brühl¹⁾ in größerer Zahl optisch untersucht worden, so daß nur eine Neuberechnung erforderlich war; doch haben wir auch selber eine dieser Verbindungen, den Diäthylester, nochmals dargestellt und gemessen. Von der l-trans-Camphersäure haben wir gleichfalls den Diäthylester untersucht. Auf die Ester der Chlor-camphersäure konnte verzichtet werden. Die in die Tabelle aufgenommenen Ester der d- und der rac. Dehydro-camphersäure waren schon früher von Hrn. Dr. Murawski für andere Zwecke optisch geprüft worden.

Tabelle V.

	Exaltation für			
	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
d-Camphersäure-	dimethyl-	- 0.15	- 0.15	—
	diäthyl-	- 0.17	- 0.18	$- 2\%$
	{ o-methyl- } ester . .	- 0.10	- 0.10	—
	{ allo-äthyl- }	- 0.21	- 0.22	—
	{ o-äthyl- }	- 0.20	- 0.20	$- 2\%$
	monoäthyl-	—	—	$- 6\%$
l-Camphersäure-diäthylester		- 0.17	- 0.17	$- 1\%$
d-Dehydro-camphersäure-dimethylester		+ 0.03	+ 0.03	+ 8 »
rac.	-diäthylester . .	+ 0.07	+ 0.08	+ 9 »
				+ 7 »

Betrachtet man die Tabelle der Chloride für sich allein, so könnte man geneigt sein, die beim d-Camphersäure- und Chlor-camphersäure-chlorid vorhandenen Depressionen der spezifischen Refraktion darauf zurückzuführen, daß diese Körper zwar nicht reine Dichlor-lactone sind, wohl aber nicht unbeträchtliche Beimengungen dieser Substanzen enthalten. Vergleicht man aber die Tabelle der Ester damit, so erkennt man, daß dieser Schluß unzulässig ist,

¹⁾ B. 24, 3728, 3730 [1891]; 25, 1798, 1800, 1809 [1892].

denn bei allen Estern der *d*-Camphersäure und dem Vertreter der *l*-Camphersäureester findet man ähnliche kleine Depressionen. Diese haben also nichts mit der Struktur der Chloride an sich zu tun, sondern haben ihre gemeinsame Ursache wahrscheinlich in der *gem.-Dimethylgruppe*, die allen diesen Verbindungen eigen ist. (Vergl. die zweite der folgenden Mitteilungen.) Die optischen Konstanten sprechen also ganz unzweifelhaft dafür, daß diese beiden Körper, ebenso wie die anderen Substanzen der Tabelle, normale Dicarbonsäure-chloride ohne wesentliche Beimengungen isomerer Lactone sind. Daß beim *l-trans-Camphersäure-chlorid* die Depression fehlt, möchten wir bis auf weiteres für einen Zufall halten, denn es ist nur ein Präparat dieser Verbindung untersucht worden, von dem nicht behauptet werden kann, daß es vollkommen rein gewesen ist; schon eine geringe Verunreinigung könnte aber genügt haben, um die sonst beobachtete kleine Depression zum Verschwinden zu bringen¹⁾.

Man darf auch nicht etwa den Unterschied in den optischen Konstanten des Chlor-camphersäure-chlorids und des Dehydro-camphersäure-chlorids mit der Frage ihrer Chlorid- oder Lacton-Natur zusammenbringen. Denn im Molekül der zweiten Verbindung ist eine Konjugation vorhanden, die nicht nur imstande ist, die sonst zu erwartende Depression aufzuheben, sondern sie darüber hinaus in eine Exaltation verwandelt.

Als unsere Untersuchung bis zu diesem Punkt geführt worden war und bis auf einige noch ausstehende Kontrollversuche als abgeschlossen betrachtet werden durfte, erschien die erwähnte Arbeit von Ott, die uns auf das lebhafteste interessierte, da dem Autor allem Anschein nach die von uns vergeblich erstrebte Gewinnung von reinen *asymm.* Dicarbonsäure-chloriden geglückt war. Damit eröffnete sich uns aber die Aussicht, dem im Vorstehenden geführten Beweis für den symmetrischen Bau der von uns geprüften Säurechloride den noch fehlenden letzten Grad von Sicherheit zu geben.

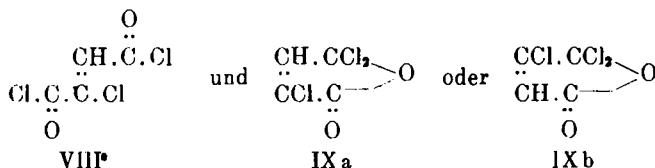
Denn wenn die Ansichten jenes Autors, wonach beispielsweise die Chloride der Chlor-fumarsäure und der Chlor-maleinsäure strukturverschieden sind, richtig waren, so konnte die Stichhaltigkeit unserer Beweisführung durch die spektrochemische Untersuchung dieser Verbindungen in entscheidender Weise geprüft werden.

Wir danken daher Hrn. Ott aufrichtig dafür, daß er uns Präparate dieser beiden Körper zur Verfügung stellte, die einmal im

¹⁾ Beispielsweise wiesen auch verschiedene Präparate von *d*-Camphersäure-chlorid nur sehr kleine Depressionen auf, weil sie analytisch nachweisbare Mengen von Camphersäureanhydrid enthielten.

Originalzustand, ein zweites Mal nach der Destillation im Vakuum untersucht wurden. Als Vergleichsubstanz diente außer dem bereits früher untersuchten Fumarsäure-chlorid und Fumarsäure-diäthylester ein von Kahlbaum bezogenes Präparat des Chlor-fumarsäure-diäthylesters, an dem gleichfalls zwei Bestimmungsreihen ausgeführt wurden.

Wir stellen zunächst die für beide Chloride gefundenen Mol-Refraktionen und -Dispersionen — Näheres vergleiche im experimentellen Teil — mit den Werten zusammen, die sich für die Formeln



berechnen.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{ClCl}_2^{\text{Ac}1} \\ \text{C}_4\text{H}_6\text{O}^{\text{C}}\text{O}^{\text{C}}\text{Cl}_3 \end{array} \right\}$ (VIII)	35.36	35.57	0.74	1.19
Gef. ²⁾ für $\left\{ \begin{array}{l} \text{Chlor-fumarsäure-chlorid} \\ \text{Chlor-maleinsäure-chlorid} \end{array} \right\}$	34.06	34.26	0.65	1.06
	36.18	36.48	1.04	1.72
	34.90	35.14	0.82	1.31

Den Zahlen kann man ohne weiteres entnehmen, daß das Chlor-maleinsäure-chlorid in der Tat kein normales Säurechlorid ist, denn die Molrefraktionen des Körpers bleiben hinter den für ein *symm.* Chlorid berechneten zurück, während sie infolge der Konjugationen über sie hinausgehen sollten. Überschüsse der Dispersion sind zwar vorhanden, aber sie sind kleiner, als nach Analogien für einen Körper von der Formel VIII oder für die entsprechende maleinoide Verbindung zu erwarten wäre. Dagegen weist das isomere Chlor-fumarsäure-chlorid durchweg kräftige Exaltationen auf und gibt sich dadurch als echtes Säurechlorid von der Formel VIII zu erkennen.

Will man genauer prüfen, ob die spektrochemischen Konstanten beider Verbindungen den angenommenen Konstitutionsformeln entsprechen, so muß man ihre spezifischen Exaltationen mit denen analoger Körper vergleichen.

Für das Chlorid der Chlor-fumarsäure ergibt sich das Nötige aus der folgenden kleinen Zusammenstellung.

¹⁾ Mit Cl^{Ac} soll das Chlor in der Gruppe $-\text{C}=\text{O} \backslash \text{Cl}$ bezeichnet werden.

²⁾ Die Bestimmungen wurden von Hrn. F. Eisenlohr ausgeführt, wofür wir verbindlichsten Dank sagen.

Tabelle VI.

	Exaltation für			
	Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Fumarsäure {	-chlorid . . .	+ 0.75	+ 0.78	+ 38 %
	-diäthylester . .	+ 0.64	+ 0.67	+ 25 »
Chlorfumarsäure {	-chlorid . . .	+ 0.44	+ 0.49	+ 41 %
	-diäthylester +	0.23	+ 0.25	+ 23 »

Vergleicht man die Konstanten des Chlorids der Chlor-fumarsäure mit denen des Esters dieser Säure, so findet man dieselben Beziehungen, wie sie oben für analoge Paare von Verbindungen nachgewiesen wurden und hier nochmals durch das Beispiel des Fumarsäure-chlorids und -esters zur Anschauung gebracht werden.

Ebenso erhellte die Konstitution des Chlor-fumarsäure-chlorids aus dem Vergleich der Ester unter einander und der Chloride unter einander. Die Refraktionen der beiden gechlorten Verbindungen sind erheblich weniger erhöht als die der beiden Stammsubstanzen, da das in die Kette eingetretene Chloratom als störender Substituent in einer Konjugation die Exaltationen der Stammkörper herabdrückt, ähnlich wie es bei den α -Chlorstyrolen und den α -Chlorcrotonsäure-estern festgestellt worden ist¹⁾. Auch die Tatsache, daß die Exaltationen der Dispersionen durch den Eintritt des Chlors in die Konjugation kaum berührt werden, kehrt bei all diesen Verbindungen wieder und wurde bereits früher hervorgehoben.

Bei dem Chlor-maleinsäure-chlorid liegen die Dinge folgendermaßen: Je nachdem man ihm die Formel IXa oder IXb erteilt, kann man es für die spektrochemische Betrachtung in die Klasse der cyclischen Ketone mit einer zweifach oder mit einer einfach gestörten Konjugation einreihen, wie aus den Formelbildern wohl ohne weitere Erläuterung verständlich ist. Nun beträgt nach den bisherigen Beobachtungen für Ketone des ersten Typus die mittlere Exaltation der spezifischen Refraktion etwa + 0.50, für die des zweiten aber ungefähr + 0.80 bis 0.90²⁾. Die Exaltation der Dispersion in der ersten Gruppe ist noch nicht genügend sicher bekannt, bei der zweiten beträgt sie 30—40 %. Für das Chlor-maleinsäure-chlorid berechnen sich aus den Beobachtungen die Werte

$$E\Sigma_a = + 0.45, \quad E\Sigma_D = + 0.47, \quad E\Sigma_\beta - \Sigma_a = + 26\%, \\ E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = + 24\%.$$

Die theoretisch vorauszusehenden Exaltationen sind also vorhanden, und zwar in einer Höhe, die entschieden zugunsten der Formel

¹⁾ Auwers, B. 45, 2793 [1912].

²⁾ Vergl. J. pr. [2] 84, 29 [1911].

IXa spricht. Dieser letzte Schluß kann freilich nicht als unbedingt sicher, sondern nur als wahrscheinlich richtig bezeichnet werden, da das zugrunde liegende Beobachtungsmaterial noch zu düftig ist. Daß aber das Chlor-maleinsäure-chlorid seinem spektrochemischen Verhalten nach ein Lacton ist, unterliegt keinem Zweifel, und so stützen sich die Ergebnisse der chemischen und der optischen Untersuchung gegenseitig in willkommenster Weise.

Da auch die Bestimmung der Mol-Volumina des Chlor-fumar- und Chlor-maleinsäure-chlorids nach Ott zu dem Schluß führt, daß die erste Substanz symmetrisch, die zweite asymmetrisch gebaut ist, so liegt nunmehr ein dreifacher Beweis für die Richtigkeit der von Ott für diese Körper angenommenen Formeln vor.

Ebenso klar ist die Sachlage beim Phthalylchlorid. Schon Scheiber hat auf chemischem und physikalisch-chemischem Wege — durch Anwendung der Absorptionsmethode — festgestellt, daß diesem Chlorid die symmetrische Formel zu erteilen ist. Weitere chemische und physikalische — durch Bestimmung des Mol-Volumens — Argumente zugunsten dieser Auffassung hat Ott beigebracht. Dazu kommt weiter der schon von Brühl versuchte refraktometrische Beweis, der durch unsere Untersuchung verstärkte Sicherheit gewonnen hat. Und endlich ist bekanntlich Ott die Auffindung eines isomeren Phthalylchlorids geglückt, das nach seinem Verhalten als Lacton aufzufassen ist, so daß auch aus diesem Grunde für das gewöhnliche Chlorid die symmetrische Formel mit Notwendigkeit folgt. Es wäre interessant gewesen, auch diese Substanz spektrochemisch untersuchen zu können, doch mußte vorläufig darauf verzichtet werden, da, abgesehen von anderen Schwierigkeiten, die Menge der von Hrn. Ott übersandten Substanzprobe hierfür nicht ausreichte.

Auch die Konstitution der Chloride der isomeren Camphersäuren, der Chlor-camphersäure und der Dehydro-camphersäure ist u. a. mit genügender Sicherheit festgestellt. Alle vier Substanzen verhalten sich, wie gezeigt, spektrochemisch gleichartig, und zwar wie symmetrisch gebaute Dicarbonsäurechloride. Das schließt nach dem Ergebnis der Untersuchung des Chlor-maleinsäure-chlorids die Möglichkeit einer strukturellen Verschiedenheit zwischen diesen Verbindungen aus. Im Einklang damit haben Scheiber und Knothe¹⁾ gezeigt, daß auch die Absorption im Ultraviolett beim *cis*- und beim *trans*-Camphersäure-chlorid fast identisch ist. Demgegen-

¹⁾ B. 45, 2254 [1912].

über kann dem Argument, das Bredt zugunsten eines asymmetrischen Baus des *cis*-Camphersäure-chlorids anführt, durchschlagende Beweiskraft nicht zuerkannt werden, denn die Tatsache, daß Ammoniak dieses Chlorid — im Gegensatz zur *trans*-Verbindung — in eine Nitrilsäure verwandelt, läßt sich, wie Scheiber und Knotbe dargelegt haben, sehr wohl mit der symmetrischen Formel des Chlorids vereinigen. Ebenso kann man, wie noch hinzugefügt sei, ohne Zwang die ausschließliche Bildung der α -Camphenitrilsäure auf sterische Gründe zurückführen. Wir möchten daher glauben, daß der ausgezeichnete Forscher selber seine frühere Schlußfolgerung nicht mehr aufrecht erhalten wird.

Einzig und allein beim Succinylchlorid könnte vielleicht noch ein leiser Zweifel über seine Natur bestehen, und wir müssen daher zum Schluß noch etwas näher auf diesen Körper eingehen.

Gleich zu Beginn unserer Untersuchung fiel uns auf, daß nicht nur die Dichten verschiedener Präparate dieser Verbindung in ganz ungewöhnlicher Weise schwankten, sondern daß auch bei Fraktionen ein und desselben Produkts, die sich in ihren Siedepunkten nur etwa um einen Grad unterscheiden, ähnliche große Unterschiede in der Dichte aufraten. Am nächsten lag die Möglichkeit, daß die Präparate zum Teil schwer zu beseitigende Verunreinigungen enthielten; doch war es auch denkbar, daß das gewöhnliche Succinylchlorid ein Gemisch der beiden isomeren Formen sei, deren Mengenverhältnis je nach den Umständen wechsle. Die zur Aufklärung dieser Verhältnisse angestellten Versuche wurden noch weiter ausgedehnt, als Ott in seiner Arbeit aus dem Molvolumen des Succinylchlorids tatsächlich den Schluß zog, daß ein Gleichgewichtsverhältnis im Succinylchlorid anzunehmen sei.

Die Einzelheiten dieser Untersuchungen¹⁾, die sich auf ungefähr 20 Proben von Succinylchlorid erstreckten, brauchen hier nicht wiedergegeben zu werden; wesentlich ist etwa das Folgende:

Nach ihren spektrochemischen Eigenschaften konnten die Präparate in zwei Gruppen geteilt werden: die Konstanten der einen — mit geringerer Dichte und kleinerem Brechungsindex — stimmten vortrefflich auf die Werte, die sich für *symm.* Succinylchlorid berechnen; die Konstanten der anderen — mit größerem spez. Gewicht und Brechungsindex — wichen dagegen in charakteristischer Weise davon ab. Zum Beweise mögen folgende Beispiele dienen:

¹⁾ Einen großen Teil hat Hr. E. Lange ausgeführt, wofür ihm bestens gedankt sei.

Tabelle VII.

Ber. für	$\left\{ \begin{array}{l} C_4H_4O_2''Cl_2Ac \\ C_4H_4O''O''Cl_2 \end{array} \right.$	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
		31.02	31.17	0.57	0.90
		29.72	29.86	0.47	0.77
	d_4^{20}	n_D^{20}			
Gef.	I. 1.382	1.4695	31.07	31.24	0.57 0.92
	II. 1.388	1.4695	31.09	31.26	0.58 0.92
	III. 1.394	1.4727	30.98	31.16	0.60 0.95
	IV. 1.384	1.4700	31.05	31.22	0.58 0.93
	V. 1.389	1.4713	31.01	31.18	0.58 0.93
	Mittel 1.387	1.4706	31.04	31.21	0.58 0.93
Gef.	VI. 1.412	1.4744	30.85	31.02	0.62 1.00
	VII. 1.407	1.4761	30.89	31.07	0.62 0.99
	VIII. 1.407	1.4746	30.77	30.96	0.62 0.99
	IX. 1.432	1.4821	30.64	30.83	0.65 1.04
	X. 1.413	1.4772	30.94	31.12	0.62 0.99
	Mittel 1.414	1.4769	30.82	31.00	0.63 1.00

Wäre von der zweiten Gruppe der Präparate nur die Refraktion bestimmt worden, so könnte man denken, die Verminderung der Werte sei auf eine Beimengung von asymmetrischem Chlorid zurückzuführen, denn für ein Gemisch, das etwa 15% dieser Substanz enthielte, würden sich Zahlen wie die gefundenen berechnen. Dem widersprechen jedoch völlig die Dispersionswerte jener Präparate, denn statt gleichfalls erniedrigt zu sein, sind sie vielmehr wesentlich zu hoch und damit fällt jene Annahme. Aus dem Verhältnis zwischen Refraktions- und Dispersionswerten dieser Produkte läßt sich vielmehr ohne weiteres erkennen, daß ihnen allen eine Substanz von höherem Molekulargewicht beigegeben war.

Dieser Schluß wurde durch die gleichzeitig durchgeführte chemische und analytische Untersuchung in vollem Umfange bestätigt. Zersetzte man nämlich diese Präparate durch Wasser, so erhielt man neben Bernsteinsäure wechselnde Mengen chlorhaltiger und ungesättigter Substanzen, die durch ihre größere Löslichkeit in Wasser, Äther und anderen Lösungsmitteln aus den Rohprodukten ausgezogen werden konnten. Entsprechend wurde auch der Chlorgehalt der ursprünglichen Präparate aus dieser Gruppe zu hoch gefunden.

Wir haben diese Versuche nicht in so großem Maßstabe durchgeführt, daß eine sichere Identifizierung der verschiedenen Nebenprodukte möglich gewesen wäre, doch kann über deren Natur kaum ein Zweifel bestehen. Wie bei der Darstellung des Camphersäurechlorids wird auch hier das Phosphorpentachlorid chlorierend wirken, so daß

zunächst Monochlor-bernsteinsäure-chlorid entsteht. Spaltet dieses Salzsäure ab und geht die Chlorierung weiter, so werden sich Fumaryl- und Chlor-fumaryl-chlorid bilden. Um diese beiden Substanzen wird es sich dem Siedepunkt nach im wesentlichen handeln.

In manchen Präparaten wurden auch geringe Mengen von phosphorhaltiger Substanz nachgewiesen, doch läßt sich diese Verunreinigung vermeiden, wenn man das ursprüngliche Rohprodukt genügend lange unter Durchleiten eines indifferenten Gases auf 120° erhitzt.

Als letzte mögliche Verunreinigung kommt unverändertes Bernsteinsäure-anhydrid in Betracht, ähnlich wie Camphersäurechlorid kaum ganz frei von Anhydrid gewonnen werden kann. In der Tat wiesen die höher siedenden Anteile unserer Präparate einen etwas zu niedrigen Chlorgehalt auf, was auf eine Beimengung von Anhydrid hindeutet.

Auch die Präparate der ersten Gruppe sind zum größten Teil nicht ganz einheitlich gewesen, wie schon die etwas schwankenden Dichten zeigen. Doch waren sie sämtlich nach der chemischen und analytischen Untersuchung fast rein. Für völlig rein halten wir das Präparat V, denn es lieferte bei der Zersetzung mit Wasser reine Bernsteinsäure, die keine Spur chlorhaltiger oder ungesättigter Beimengungen enthielt; ferner war es frei von Phosphor, und endlich besaß es den richtigen Chlorgehalt, so daß auch ein Gehalt an Bernsteinsäureanhydrid ausgeschlossen war.

Auf Grund dieser Versuche darf behauptet werden, daß das gewöhnliche Succinylchlorid kein Gemisch strukturisomerer Formen, sondern ein einheitliches echtes Dicarbonsäure-chlorid ist. Damit steht auch sein chemisches Verhalten nach den Ottischen Untersuchungen durchaus im Einklang. Der lediglich aus dem Molvolumen der Substanz gezogene Schluß, wonach im Succinylchlorid ein Gemisch — ungefähr gleicher Teile — der beiden Formen vorläge, findet in den chemischen Tatsachen keine Stütze und steht im Widerspruch zu den Ergebnissen der Spektrochemie, die sich bei all diesen Verbindungen als zuverlässiges Mittel zur Bestimmung der Konstitution bewährt hat. Bei dieser Lage der Dinge muß dem Ergebnis der weniger erprobten von beiden physikalisch-chemischen Methoden geringeres Gewicht beigelegt werden, wobei es dahingestellt bleiben möge, warum die Methode, die bei ähnlichen Körpern gute Dienste geleistet hat, in diesem besonderen Fall anscheinend versagt.

Zum Schluß dürfen wir im Einverständnis mit Hrn. Ott noch mitteilen, daß er unseren Standpunkt teilt und die Annahme von der Existenz einer sehr labilen unsymmetrischen Form des Succinylchlorids fallen läßt. Sollte es Hrn. Ott gelingen, durch weitere Versuche die

Frage etwa in ebenso entscheidender Weise wie beim Phthalylchlorid gänzlich zu klären, so wäre dies natürlich mit Freude zu begrüßen.

Experimentelles.

Um zu prüfen, ob die von uns zur Reinigung der einzelnen Präparate angewandten Methoden ausreichten, haben wir zunächst einige einfache aliphatische Säurechloride untersucht. Gleichzeitig konnte dabei festgestellt werden, wie weit die gefundenen Werte mit den unter Benutzung der neuen Atomrefraktionen berechneten Zahlen bei dieser Körpergruppe übereinstimmen. Bei der Darstellung der Präparate wurde besonders auf möglichsten Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet; da aber trotzdem hin und wieder eine geringe Zersetzung der Chloride eingetreten sein konnte, wurden die Präparate regelmäßig, auch wo dies im Folgenden nicht besonders angegeben ist, durch längeres Erwärmen in einem Strom eines indifferenten trocknen Gases von etwa beigemengten Spuren Chlorwasserstoffs befreit. Die im Vakuum frisch destillierten Proben kamen dann sofort zur Untersuchung.

Wir geben im Folgenden zuerst die Beobachtungen an aliphatischen Verbindungen wieder; daran schließen sich die aromatischen Körper und den Schluß bilden die hydro-aromatischen Substanzen. Innerhalb der einzelnen Gruppen kommen zuerst die Derivate der einbasischen Säuren, sodann die der zweibasischen. Präparate, deren optische Konstanten wir für Vergleichszwecke brauchten, haben wir auch dann untersucht, wenn bereits ältere Beobachtungen vorlagen, um Fehler, die durch die zufällige Beschaffenheit der Materialien bedingt sein konnten, nach Möglichkeit auszuschließen.

Da die $E\Sigma$ -Werte schou im allgemeinen Teil mitgeteilt worden sind, führen wir sie hier nicht nochmals auf. Alle Dichteangaben beziehen sich auf den luftleeren Raum.

I.

Acetylchlorid, CH₃.CO.Cl. 78.5.

Ein käufliches Präparat wurde in der angegebenen Weise gereinigt.

Sdp. = 51—52°. — $d_4^{20.6} = 1.1039$; daraus $d_4^{20.8} = 1.1037$. — $d_4^{20} = 1.104$; Brühl¹⁾: 1.105. — $n_a = 1.38608$, $n_D = 1.38831$, $n_\beta = 1.39405$, $n_\gamma = 1.39886$ bei 20.8°.

¹⁾ A. 203, 11 [1880].

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_2H_3OCl^{Ac}$. . .	16.60	16.68	0.31	0.48
Gef.	16.71	16.79	0.30	0.48
EM	+ 0.11	+ 0.11	- 0.01	± 0.00

Unsere Beobachtungen stimmen mit denen von Brühl (a. a. O.) gut überein.

Isovalerylchlorid, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot Cl$. 120.5.

Käufliches Präparat im Wasserstoffstrom gereinigt.

Sdp.₇₇₁ = 114.5–115.5°. — $d_4^{24.3} = 0.9854$. — $d_4^{20} = 0.989$; Brühl¹⁾: 0.989. — $n_\alpha = 1.41116$, $n_D = 1.41361$, $n_\beta = 1.41933$, $n_\gamma = 1.42391$ bei 24.3°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_9OCl^{Ac}$. . .	30.40	30.54	0.52	0.82
Gef.	30.37	30.53	0.53	0.83
EM	- 0.03	- 0.01	+ 0.01	+ 0.01

Auch in diesem Falle ist die Übereinstimmung mit Brühl gut.

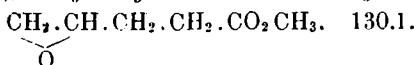
Crotonylchlorid, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot Cl$. 104.5.

Dieser Körper wurde nach einer Vorschrift von Kohler²⁾ dargestellt. Man ließ zu crotonsaurem Natrium (2 Molgew.), das bei 130–140° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war, unter Umschütteln und Kühlen allmählich frisch destilliertes Phosphoroxychlorid (1 Molgew.) zutropfen, erwärme die Masse kurze Zeit auf dem Wasserbade und fraktionierte dann das Reaktionsgemisch. Das erhaltene Crotonylchlorid wurde zur Beseitigung der letzten Spuren von Phosphoroxychlorid noch 1/4 Stunde über crotonsaurem Natrium im Sieden erhalten und schließlich im Wasserstoffstrom rektifiziert.

Sdp.₇₅₁ = 117–120°; Kohler: 126°; Luniak³⁾: 124–125°. — $d_4^{17.3} = 1.0822$; daraus $d_4^{17.9} = 1.0818$. — $d_4^{20} = 1.080$; Luniak: 1.089. — $n_\alpha = 1.45594$, $n_D = 1.46001$, $n_\beta = 1.47060$, $n_\gamma = 1.47993$ bei 17.9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_5OCl^{Ac}$. . .	25.30	25.45	0.54	0.85
Gef.	26.26	26.46	0.72	1.18
EM	+ 0.96	+ 1.01	+ 0.18	+ 0.33

α, β -Butylenoxyd- δ -carbonsäure-methylester.



Dieser Körper und die folgenden Lactone waren reine Präparate von Hrn. Leuchs⁴⁾; sie wurden nur im ursprünglichen Zustand untersucht.

¹⁾ a. a. O. S. 24.

²⁾ Am. 42, 395 [1909].

³⁾ B. 42, 915 [1909]. ⁴⁾ Vergl. Leuchs und Giua, B. 45, 1964 [1912].

$d_4^{24.1} = 1.0731$; daraus $d_4^{24.7} = 1.0726$. — $d_4^{20} = 1.076$. — $n_c = 1.42380$,
 $n_D = 1.42589$, $n_\beta = 1.43107$, $n_\gamma = 1.43545$ bei 24.7° .

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₃	30.87	31.00	0.46	0.74
Gef.	30.94	31.07	0.46	0.74
EM	+ 0.07	+ 0.07	± 0.00	± 0.00

δ-Methoxy-γ-valerolacton. CH₃O.CH₂.CH.CH₂.CH₂.CO . 130.1.
 O

$d_4^{22.6} = 1.1205$; daraus $d_4^{23.2} = 1.1200$. — $d_4^{20} = 1.123$. — $n_c = 1.44313$,
 $n_D = 1.44533$, $n_\beta = 1.45076$, $n_\gamma = 1.45540$ bei 23.2° .

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₆ H ₁₀ O ₃	30.87	31.00	0.46	0.74
Gef.	30.80	30.94	0.46	0.74
EM	- 0.07	- 0.06	± 0.00	± 0.00

δ-Athoxy-γ-valerolacton. C₂H₅O.CH₂.CH.CH₂.CH₂.CO . 144.1.
 O

$d_4^{24.5} = 1.0718$; daraus $d_4^{24.9} = 1.0715$. — $d_4^{20} = 1.075$. — $n_c = 1.43860$,
 $n_D = 1.44082$, $n_\beta = 1.44621$, $n_\gamma = 1.45089$ bei 24.9° .

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₇ H ₁₂ O ₃	35.47	35.62	0.53	0.86
Gef.	35.35	35.50	0.53	0.85
EM	- 0.12	- 0.12	± 0.00	- 0.01

α,δ-Dichlor-γ-valerolacton. CH₂Cl.CH.CH₂.CHCl.CO . 169.0.
 O

I. Präparat aus krystallisiertem α,δ-Dichlor-valerolacton-carbonsäureester.

$d_4^{24.2} = 1.4367$; daraus $d_4^{24.6} = 1.4363$. — $d_4^{20} = 1.441$. — $n_c = 1.49367$,
 $n_D = 1.49624$, $n_\beta = 1.50286$, $n_\gamma = 1.50838$ bei 24.6° .

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₅ H ₆ O ₂ Cl ₂	34.32	34.48	0.55	0.89
Gef.	34.24	34.39	0.54	0.86
EM	- 0.08	- 0.09	- 0.01	- 0.03

II. Präparat aus öligem α,δ-Dichlor-valerolacton-carbonsäureester.

$d_4^{24.4} = 1.4298$; daraus $d_4^{24.5} = 1.4297$. — $d_4^{20} = 1.435$. — $n_c = 1.49291$,
 $n_D = 1.49558$, $n_\beta = 1.50219$, $n_\gamma = 1.50771$ bei 24.5° .

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₅ H ₆ O ₂ Cl ₂	34.32	34.48	0.55	0.89
Gef.	34.35	34.51	0.55	0.87
EM	+ 0.03	+ 0.03	± 0.00	- 0.02

Oxalylchlorid, Cl.CO.CO.Cl. 126.9.

Es ist nicht ganz leicht, zuverlässige refraktometrische Werte für diesen Körper zu erhalten, denn einmal bleibt auch bei sorgfältiger Darstellung in der Regel ein Zweifel an der völligen Reinheit der erhaltenen Präparate übrig, und dann bietet die genaue Bestimmung der Dichte dieses leicht flüchtigen und gegen Feuchtigkeit sehr empfindlichen Körpers Schwierigkeiten. Es war daher für uns von besonderem Wert, daß uns Hr. Staudinger neben zwei anderen Präparaten dieser Verbindung auch eine kleine Probe ganz reiner Substanz zur Verfügung stellte, die wir zum Vergleich mit unseren eigenen und anderen Präparaten benutzen konnten.

Die Untersuchung der verschiedenen Präparate hat ergeben, daß man bei genauer Einhaltung der Staudingerschen Vorschrift¹⁾) Präparate erhält, die in ihren Eigenschaften nur sehr wenig von einander abweichen und als genügend rein angesehen werden dürfen. Am bequemsten läßt sich der Reinheitsgrad am Brechungsindex erkennen, da flüchtige Phosphorverbindungen, die in erster Linie als Verunreinigungen in Frage kommen, den Brechungsexponenten stark erhöhen. Beispielsweise wurden für eine Reihe reiner oder fast reiner Präparate für n_D^{20} die Werte 1.4286, 1.4284, 1.4312, 1.4319 und 1.4308 — im Mittel 1.4301 — gefunden, während bei einem käuflichen Kahlbaumschen Präparat $n_D^{20} = 1.4391$ war. Zur Entfernung phosphorhaltiger Beimengungen empfahl uns Hr. Staudinger, derartige Präparate mit Chlor zu behandeln und darauf das Oxalylchlorid von dem entstandenen Phosphorpentachlorid durch fraktionierte Destillation zu trennen, ein Verfahren, das in der Tat gute Dienste leistet.

Unsere ersten Beobachtungsreihen, die im Sommer ausgeführt wurden, halten wir für weniger genau, da wir wohl in allen Fällen die Dichten teils wegen der verhältnismäßig hohen Temperatur, teils wegen geringerer Vertrautheit mit den Eigentümlichkeiten des Körpers etwas zu niedrig gefunden haben. Wir geben daher im Folgenden nur die Bestimmungen wieder, die im Winter und unter besonderen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt wurden. Das Präparat stammte von Hrn. Staudinger und wurde einmal direkt (I), ein zweites Mal — in zwei Fraktionen (II und III) — nach Rektifikation im Wasserstoffstrom untersucht. Das Bad, in dem sich das sorgfältigst getrocknete Pyknometer befand, stand neben der Wage in einem kühlen Raum, und da man durch einen Vorversuch bereits ungefähr das Gewicht des mit Oxalylchlorid gefüllten Pyknometers ermittelt hatte, nahm die definitive Wägung nur wenige Augenblicke in Anspruch; ein Fehler

¹⁾ B. 41, 3563 [1908].

durch beginnende Verdunstung oder Zersetzung des Chlorids war daher nicht zu befürchten.

I. $d_4^{13.8} = 1.4871$; daraus $d_4^{12.8} = 1.4879$. — $n_\alpha = 1.43151$, $n_D = 1.43445$, $n_\beta = 1.44165$, $n_\gamma = 1.44782$ bei 12.8° .

II. Sdp. = $59-60^\circ$). — $d_4^{11.3} = 1.4905$; daraus $d_4^{6.3} = 1.4945$. — $n_\alpha = 1.43502$, $n_D = 1.43804$, $n_\beta = 1.44523$, $n_\gamma = 1.45141$ bei 6.3° .

III. Sdp. = $60-61^\circ$). — $d_4^{13.4} = 1.4884$; daraus $d_4^{12.9} = 1.4888$ ²⁾. — $n_\alpha = 1.43111$, $n_D = 1.43395$, $n_\beta = 1.44121$, $n_\gamma = 1.44743$ bei 12.9° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_2O_2Cl_2^{Ac}$	21.82	21.93	0.42	0.68
Gef. { I	22.10	22.23	0.45	0.72
{ II	22.16	22.29	0.45	0.72
{ III	22.07	22.20	0.45	0.72
EM (Mittel)	+ 0.29	+ 0.31	+ 0.03	+ 0.04

Malonylchlorid, Cl.CO.CH₂.CO.Cl. 140.9.

Der Körper lässt sich leicht und in guter Ausbeute nach dem von Staudinger und Bereza³⁾ angegebenen Verfahren darstellen; doch gelang es uns nicht, farblose Präparate zu gewinnen, vielmehr waren sie alle gelb gefärbt, auch als besonders sorgfältig fraktioniertes, fast farbloses Thionylchlorid für den Versuch verwendet wurde. Es kann sich dabei nur um eine geringe Beimengung einer stark gefärbten Substanz handeln, denn unsere Präparate besaßen im übrigen die von früheren Autoren angegebenen Eigenschaften und eine Chlorbestimmung lieferte den richtigen Wert.

0.2510 g Sbst.: 0.5081 g AgCl.

$C_3H_2O_2Cl_2$. Ber. Cl 50.1. Gef. Cl 50.1.

Untersucht wurden drei verschiedene Präparate:

I. Sdp.₁₃ = 47° . — $d_4^{18.6} = 1.4486$; daraus $d_4^{18.4} = 1.4488$. — $d_4^{20} = 1.447$. — $n_\alpha = 1.45915$, $n_D = 1.46205$, $n_\beta = 1.46921$ bei 18.4° .

II. Sdp.₁₉ = $53-54^\circ$. — $d_4^{22.3} = 1.4486$; daraus $d_4^{22.1} = 1.4488$. — $d_4^{20} = 1.450$. — $n_\alpha = 1.45866$, $n_D = 1.46172$, $n_\beta = 1.46904$ bei 22.1° .

¹⁾ Staudinger fand: Sdp.₁₆₃ = $63.5-64^\circ$.

²⁾ Für d_4^{20} berechnen sich aus den Beobachtungen die Werte 1.480, 1.480 und 1.481, doch sind diese Zahlen trotz ihrer vorzüglichen Übereinstimmung etwas unsicher, da nicht genau bekannt ist, wie sich die Dichte des Körpers mit der Temperatur ändert.

³⁾ B. 41, 4463 [1908].

III. Sdp.₂₆ = 58°⁴). — $d_4^{22.9} = 1.4505$; daraus $d_4^{23.4} = 1.4501$. — d_4^{20} = 1.454. — $n_\alpha = 1.45676$, $n_D = 1.45973$, $n_\beta = 1.46691$ bei 23.4°.

	M _α	M _D	M _β - M _α
Ber. für C ₃ H ₂ O ₂ Cl ₂ A°	26.42	26.55	0.50
Gef. { I	26.59	26.74	0.50
II	26.57	26.72	0.52
III	26.45	26.60	0.51
EM (Mittel)	+ 0.12	+ 0.14	+ 0.01

Succinylchlorid, Cl.CO.CH₂.CH₂.CO.Cl. 154.9.

Wir beschränken uns darauf, die optischen Werte derjenigen Präparate mitzuteilen, die wir als ganz oder fast rein ansehen dürfen. Mit Ausnahme des Präparates II, das von Kahlbaum bezogen und durch Destillation unter verminderterem Druck im Wasserstoffstrom gereinigt worden war, wurden die Präparate aus Bernsteinsäureanhydrid und Chlorphosphor nach der Vorländerschen Vorschrift²⁾ dargestellt und wiederbolt im Vakuum rektifiziert. Für möglichsten Ausschluß von Feuchtigkeit wurde besonders Sorge getragen.

Völlig frei von Beimengungen irgendwelcher Art war das Präparat V (vergl. allgem. Teil); der Chlorgehalt wurde zu 46.0 %, statt ber. 45.8 %, gefunden. Die anderen Präparate enthielten geringe Mengen von Verunreinigungen, doch, wie Dichte und Brechungsexponent erkannten ließen, nur in einem Betrage, der keinen wesentlichen Einfluß auf die Bestimmungen ausüben konnte³⁾.

I. Sdp.₁₆ = 88—89°⁴). — $d_4^{18.3} = 1.3844$; daraus $d_4^{19.4} = 1.3830$. — $n_\alpha = 1.46680$, $n_D = 1.46981$, $n_\beta = 1.47687$, $n_\gamma = 1.48299$ bei 19.4°.

II. Sdp.₂₁ = 94°. — $d_4^{23.1} = 1.3779$; daraus $d_4^{23.9} = 1.3769$. — $n_\alpha = 1.46474$, $n_D = 1.46774$, $n_\beta = 1.47487$, $n_\gamma = 1.48099$ bei 23.9°.

III. Sdp.₁₆ = 87—88°. — $d_4^{20.3} = 1.3937$. — $n_\alpha = 1.46955$, $n_D = 1.47261$, $n_\beta = 1.48003$, $n_\gamma = 1.48687$ bei 20.3°.

IV. Sdp.₁₉ = 88.8—89.4°. — $d_4^{14.95} = 1.3901$; daraus $d_4^{15.1} = 1.3899$. — $n_\alpha = 1.46926$, $n_D = 1.47222$, $n_\beta = 1.47947$, $n_\gamma = 1.48566$ bei 15.1°.

V. Sdp.₁₉ = 88.8°. — $d_4^{15.2} = 1.3948$. — $n_\alpha = 1.47042$, $n_D = 1.47348$, $n_\beta = 1.48076$, $n_\gamma = 1.48702$ bei 15.2°.

¹⁾ Anger (J. 1891, 1583) und Asher (B. 30, 1024 [1897]) fanden übereinstimmend: Sdp.₂₁ = 58°.

²⁾ A. 280, 183 [1894].

³⁾ Die älteren Präparate sind nur analysiert worden; die später dargestellten wurden außerdem auf Anwesenheit von Phosphor, Chlor Substitutionsprodukten und ungesättigten Substanzen geprüft. Der Chlorgehalt der Proben war richtig oder wich höchstens um 0.5—0.7 % von der Theorie ab.

⁴⁾ Vorländer (a. a. O.) fand Sdp.₂₅ = 103—104°.

Die sich aus diesen Daten ergebenden Mol-Refraktionen und -Dispersio nen sind bereits im allgemeinen Teil zusammengestellt worden.

Glutarsäure-chlorid, Cl.CO.(CH₂)₃.CO.Cl. 169.0.

Beim Vermischen von 10 g reiner Glutarsäure mit 45 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid trat sofort eine lebhafte Reaktion ein, und die ganze Masse verflüssigte sich. Man erwärmt noch einige Zeit auf dem Wasserbad, rektifizierte das Gemisch im Vakuum und leitete schließlich durch das erhaltene Chlorid bei mäßiger Wärme einen Strom trocknen Wasserstoffs, um die letzten Spuren flüchtiger Phosphorverbindungen fortzuschaffen. Bei der zweiten Destillation ging das Präparat unter 16 mm Druck konstant bei 107—108° über. Reboul¹⁾ fand den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 216—218°.

$d_4^{21.8} = 1.3221$; daraus $d_4^{20.2} = 1.3239$. — $d_4^{20} = 1.324$. — $n_\alpha = 1.47004$, $n_D = 1.47281$, $n_\beta = 1.47989$, $n_\gamma = 1.48576$ bei 20.2°.

	M _α	M _D	M _β — M _α	M _γ — M _α
Ber. für C ₅ H ₆ O ₂ Cl ₂ Ac	35.62	35.78	0.64	1.02
Gef.	35.62	35.80	0.64	1.02
EM	± 0.00	+ 0.02	± 0.00	± 0.00

Korksäure-chlorid, Cl.CO.(CH₂)₆.CO.Cl. 211.0.

10 g reine Korksäure und 21 g Thionylchlorid wurden 1½, Std. auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem dunkel gefärbten Reaktionsgemisch gewann man durch mehrfache Destillation im Vakuum ein farbloses Produkt, das zum Schluß im Wasserstoffstrom erwärmt und nochmals im Vakuum destilliert wurde.

Sdp.₁₂ = 149—150°; L'Etaix²⁾: Sdp.₁₅ = 150—155°.

0.5420 g Sbst.. 0.7295 g AgCl.

C₈H₁₂O₂Cl₂. Ber. Cl 33.6. Gef. Cl 33.3.

$d_4^{20.8} = 1.1718$; daraus $d_4^{20.6} = 1.1720$. — $d_4^{20} = 1.173$. — $n_\alpha = 1.46562$, $n_D = 1.46847$, $n_\beta = 1.47485$, $n_\gamma = 1.48049$ bei 20.6°.

	M _α	M _D	M _β — M _α	M _γ — M _α
Ber. für C ₈ H ₁₂ O ₂ Cl ₂ Ac	49.41	49.64	0.85	1.36
Gef.	49.83	50.09	0.84	1.36
EM	+ 0.42	+ 0.45	— 0.01	± 0.00

¹⁾ A. ch. [5] 22, 350 [1881].

²⁾ A. ch. [7] 9, 385 [1896].

Sebacinsäure-chlorid, Cl.CO.(CH₂)₈.CO.Cl. 239.0.

Das Rohprodukt wurde durch 2-stündiges Erwärmen von Sebacinsäure und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade gewonnen und war gelb gefärbt. Die Reinigung war etwas schwierig, da die Flüssigkeit bei den ersten Destillationen stark schäumte und stieß; auch zeigten kohlige Rückstände an, daß sich ein Teil des Produktes zerstellt hatte. Durch Reinigung im Wasserstoffstrom und wiederholte Rektifikation im Vakuum gelang es jedoch schließlich, ein farbloses Präparat zu erhalten, das frei von Zersetzungspprodukten war und den richtigen Chlorgehalt besaß.

0.3263 g Sbst.: 0.3983 g AgCl.

C₁₀H₁₆O₂Cl₂. Ber. Cl 29.7. Gef. Cl 30.1.

Sdp.₁₆ = 168—170°: Auger¹⁾: Sdp.₃₀ = 203°; Sdp.₇₅ = 220°. — n_α = 1.46570, n_D = 1.46836, n_β = 1.47503 bei 18.3°.

	M _α	M _D	M _β — M _α
Ber. für C ₁₀ H ₁₆ O ₂ Cl ₂ Ac	58.61	58.87	0.99
Gef.	59.04	59.33	1.01
EM	+ 0.43	+ 0.46	+ 0.02

HC.CO.Cl. 152.9.
Fumarsäure-chlorid, Cl.CO.CH

Der Körper wurde nach einer Vorschrift von Kekulé²⁾ durch kurzes Erwärmen entsprechender Mengen reiner Fumarsäure und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade dargestellt. Nach 20 Minuten gab man das Rohprodukt von etwas unzersetztrem Pentachlorid ab und rektifizierte es unter gewöhnlichem Druck. Durch die zwischen 140° und 170° übergegangene Fraktion wurde bei 120—130° trockne Luft gesaugt; bei der darauf folgenden Destillation siedete das Präparat bei 157—160°; bei einer zweiten ging es von 158—160° über. Perkin sen.³⁾ gibt den Siedepunkt zu 161—164° an.

d₄^{16.8} = 1.4117; daraus d₄^{18.1} = 1.4103⁴⁾. — d₄²⁰ = 1.408; Perkin sen.: 4.412. — n_α = 1.49592, n_D = 1.50038, n_β = 1.51274, n_γ = 1.52360 bei 18.1°.

	M _α	M _D	M _β — M _α	M _γ — M _α
Ber. für C ₄ H ₆ O ₂ Cl ₂ Ac	30.52	30.70	0.66	1.05
Gef.	31.67	31.91	0.90	1.48
EM	+ 1.15	+ 1.21	+ 0.24	+ 0.43

¹⁾ A. ch. [6] 22, 363 [1891].

²⁾ A. Suppl. 2, 86 [1862].

³⁾ Soc. 53, 575 [1888].

⁴⁾ Die Dichte ändert sich nach Perkins Beobachtungen pro 1° um 0.0011.

HC.CO.Cl
Chlor-fumarsäure-chlorid, 187.4.
 Cl.CO.CCl

Das von Hrn. Ott übersandte Präparat wurde zunächst ohne weitere Reinigung untersucht (I) und darauf im Vakuum rektifiziert. Nach einem kleinen Vorlauf ging die Hauptmenge bei 87.0—87.5° (28 mm) über; im Kolben blieb etwas harziger Rückstand. Da sich somit das ursprüngliche Präparat beim Aufbewahren anscheinend etwas verändert hatte, ist von den beiden Beobachtungsreihen die zweite, die sich auf die frisch destillierte Substanz bezieht, als die zuverlässigere anzusehen.

I. $d_4^{17.8} = 1.5787$; daraus $d_4^{17.5} = 1.5784$. — $d_4^{20} = 1.575$. — $n_a = 1.51753$, $n_D = 1.52243$, $n_\beta = 1.53508$, $n_\gamma = 1.54664$ bei 17.5°. — $n_D^{20} = 1.5213$.

II. Sdp.₂₈ = 87.0—87.5°; Ott: Sdp.₁₀ = 68°. — $d_4^{18.2} = 1.5653$; daraus $d_4^{17.6} = 1.5662$. — $d_4^{20} = 1.563$. — $n_a = 1.51663$, $n_D = 1.52172$, $n_\beta = 1.53447$, $n_\gamma = 1.54625$ bei 17.6°. — $n_D^{20} = 1.5206$.

Perkin sen.¹⁾ bestimmte die Dichten von drei verschiedenen Präparaten dieser Verbindung, von denen ein aus Traubensäure gewonnenes das reinste war. Aus seinen Beobachtungen berechnet sich für dieses $d_4^{20} = 1.564$, was vortrefflich mit dem an der destillierten Probe II gefundenen Wert übereinstimmt. Die Dichteänderung pro 1° ergibt sich aus Perkins Bestimmungen zu 0.0015.

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für C ₄ H ₂ O ₂ Cl ₃ Ac ²⁾ .	35.36	35.57	0.74	1.19
Gef. { I.	35.95	36.23	1.02	1.68
{ II.	36.18	36.48	1.04	1.72
EM von II.	+ 0.82	+ 0.91	+ 0.30	+ 0.53

HC.CO.OC₂H₅
Chlor-fumarsäure-diäthylester, 206.5.
 C₂H₅O.CO.CCl

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde im ursprünglichen Zustand (I) und nach der Destillation (II) untersucht. Die Unterschiede in den Konstanten beider Proben sind unbedeutend, doch sind die unter II angegebenen vorzuziehen.

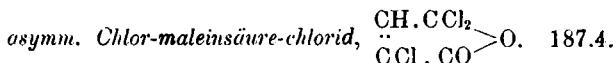
I. $d_4^{18.4} = 1.1901$; daraus $d_4^{18.2} = 1.1903$. — $d_4^{20} = 1.188$. — $n_a = 1.45416$, $n_D = 1.45723$, $n_\beta = 1.46514$, $n_\gamma = 1.47220$ bei 18.2°. — $n_D^{20} = 1.4564$.

II. Sdp.₁₇ = 135—136°; Ruhemann und Tyler²⁾: Sdp.₁₀ = 127°. — $d_4^{18.7} = 1.1886$; daraus $d_4^{18.3} = 1.1890$. — $d_4^{20} = 1.187$. — $n_a = 1.45455$, $n_D = 1.45782$, $n_\beta = 1.46594$, $n_\gamma = 1.47299$ bei 18.3°. — $n_D^{20} = 1.4571$.

¹⁾ Soc. 53, 696 [1888]. ²⁾ Soc. 69, 582 [1896].

Aus den Beobachtungen von Perkin sen.¹⁾ an dessen reinstem Präparat berechnet sich $d_4^{20} = 1.187$; die Dichteänderung zu 0.0011 pro 1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{11}O_2O_2Cl^{\pm}$	46.60	46.85	0.83	1.33
Gef. { I.	46.99	47.27	0.98	1.61
II.	47.08	47.37	1.02	1.64
EM von II.	+ 0.48	+ 0.52	+ 0.19	+ 0.31



Das Präparat von Hrn. Ott siedete sehr konstant ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Entsprechend weichen beide Bestimmungsreihen — vor und nach der Destillation — kaum von einander ab und sind als gleichwertig zu betrachten.

I. $d_4^{17.6} = 1.6043$; daraus $d_4^{17.5} = 1.6044$. — $d_4^{20} = 1.601$. — $n_\alpha = 1.50965$, $n_D = 1.51375$, $n_\beta = 1.52377$, $n_\gamma = 1.53252$ bei 17.5°. — $n_D^{20} = 1.5126$.

II. Sdp.₂₆ = 82.2—82.5°; Ott: Sdp.₁₀ = 71.5°. — $d_4^{17.7} = 1.6055$; daraus $d_4^{18.1} = 1.6049$. — $d_4^{20} = 1.602$. — $n_\alpha = 1.50948$, $n_D = 1.51362$, $n_\beta = 1.52356$, $n_\gamma = 1.53229$ bei 18.1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_4HOOCl_3^{\pm}$	34.06	34.26	0.65	1.06
Gef. { I.	34.91	35.15	0.82	1.31
II.	34.89	35.13	0.81	1.31

EM (Mittel) + 0.84 + 0.88 + 0.17 + 0.25

II.



Wurde aus chemisch reiner Benzoesäure in der üblichen Weise dargestellt und durch trocknen Wasserstoff und mehrfache Destillation im Vakuum gereinigt.

$d_4^{20.9} = 1.2105$. — $d_4^{20} = 1.211$; Brühl²⁾: 1.212. — $n_\alpha = 1.54665$, $n_D = 1.55376$, $n_\beta = 1.56878$, $n_\gamma = 1.58336$ bei 20.9°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_5OCl^{\pm}$	35.91	36.17	0.89	1.42
Gef.	36.79	37.18	1.22	2.02
EM	+ 0.88	+ 1.01	+ 0.33	+ 0.60

¹⁾ a. a. O. S. 701.

²⁾ A. 235, 11 [1886].

Die gefundenen Werte stimmen mit den Brühlschen Beobachtungen gut überein.

Zimtsäure-chlorid, $C_6H_5\cdot CH\cdot CH\cdot CO\cdot Cl$. 166.5.

Nach einer Vorschrift von Liebermann¹⁾ verrieb man gleiche Gewichtsteile Zimtsäure und Phosphortrichlorid zu einem dünnen Brei, erhitzte das Gemisch $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade, destillierte das überschüssige Trichlorid ab und rektifizierte das Präparat zweimal im Vakuum. Das schwach gelb gefärbte Öl erstarnte sofort zu einer strahligen weißen Krystallmasse.

Sdp.₂₀ = 131°²⁾. — $d_4^{45.8} = 1.1617$; daraus $d_4^{42.5} = 1.1645$. — $n_a = 1.60451$, $n_D = 1.61364$, $n_\beta = 1.64950$, $n_\gamma = 1.68531$ bei 42.5°.

	M _a	M _D	M _β - M _a	M _γ - M _a
Ber. für $C_6H_5OCl^{Ac}\text{[4]}$	44.61	44.94	1.12	1.79
Gef.	49.21	49.81	2.91	5.15
EM	+ 4.60	+ 4.87	+ 1.79	+ 3.36

Phthalylchlorid, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \cdot Cl \cdot > 202.95$.

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde zuerst im ursprünglichen Zustand untersucht (I), dann mit trocknem Wasserstoff behandelt, im Vakuum destilliert — Sdp.₂₀ = 156—157° — und abermals untersucht (II).

I. $d_4^{14.7} = 1.4112$. — $d_4^{20} = 1.405$; Brühl³⁾: 1.409. — $n_a = 1.56495$, $n_D = 1.57088$, $n_\beta = 1.58657$, $n_\gamma = 1.60072$ bei 14.7°.

II. $d_4^{15.2} = 1.4081$; daraus $d_4^{15.5} = 1.4077$. — $d_4^{20} = 1.403$. — $n_a = 1.56505$, $n_D = 1.57099$, $n_\beta = 1.58676$, $n_\gamma = 1.60116$ bei 15.5°.

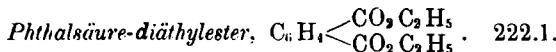
	M _a	M _D	M _β - M _a	M _γ - M _a
Ber. für $C_8H_4O_2Cl_2^{Ac}\text{[3]}$	45.73	46.04	1.08	1.73
Gef. { I.	46.84	47.24	1.46	2.41
II.	46.96	47.37	1.48	2.44
EM (Mittel)	+ 1.17	+ 1.27	+ 0.39	+ 0.70

Die Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen von Brühl ist gut.

¹⁾ B. 21, 3372 [1888].

²⁾ Ein zweites, auf dieselbe Weise dargestelltes Präparat siedete bei 122—123° unter 8 mm Druck. Die Liebermannsche Angabe: Sdp.₂₀ = 154° bezieht sich auf ein stark überhitztes Präparat, da zur Vermeidung des Stoßens der auf einem Sandbad erhitzte Siedekolben gleichzeitig mit der freien Flamme bestrichen wurde.

³⁾ A. 235, 14 [1886].

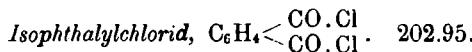


Aus Phthalsäure und 3-proz. absolut-alkoholischer Salzsäure dargestellt.

Sdp.₇ = 162—163°; Brühl: Sdp.₁₂ = 172°. — d₄^{17.8} = 1.1202; daraus d₄^{17.7} = 1.1203. — d₄²⁰ = 1.118; Brühl: 1.118. — n_c = 1.49890, n_D = 1.50293, n_β = 1.51356, n_γ = 1.52284 bei 17.7°.

	M _c	M _D	M _β —M _c	M _γ —M _c
Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₄ ¹³	56.96	57.32	1.17	1.88
Gef.	58.20	58.60	1.44	2.35
EM	+ 1.24	+ 1.28	+ 0.27	+ 0.47

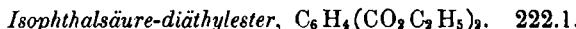
Die Brühlschen Werte fallen mit diesen fast zusammen.



Ein Kahlbaumsches Präparat wurde aus Petroläther umkristallisiert. Es zeigte den richtigen Schmp. 40—41°.

d₄^{47.8} = 1.3880, d₄^{48.5} = 1.3848; daraus d₄^{46.9} = 1.3872. — n_c = 1.56336, n_D = 1.56999, n_β = 1.58672, n_γ = 1.60236 bei 46.9°.

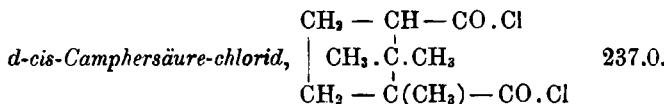
	M _c	M _D	M _β —M _c	M _γ —M _c
Ber. für C ₈ H ₈ O ₂ Cl ₂ ¹⁰ ₃	45.73	46.04	1.08	1.73
Gef.	47.52	47.99	1.62	2.68
EM	+ 1.79	+ 1.95	+ 0.54	+ 0.95



Analog wie der Phthalsäureester dargestellt.

Sdp.₂₄ = 170—170.5°. — d₄^{16.7} = 1.1239; daraus d₄^{17.5} = 1.1232. — d₄²⁰ = 1.121; Perkin sen.¹⁾: 1.123. — n_c = 1.50361, n_D = 1.50815, n_β = 1.51938 bei 17.5°.

	M _c	M _D	M _β —M _c
Ber. für C ₁₂ H ₁₄ O ₄ ¹³	56.96	57.32	1.17
Gef.	58.51	58.96	1.54
EM	+ 1.55	+ 1.64	+ 0.37



Das in üblicher Weise aus *d*-Camphersäure und Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff dargestellte rohe Chlorid

¹⁾ Soc. 69, 1178 [1896]. — Mittlere Dichteänderung 0.0009 pro 1°.

wurde durch Ausfrieren des Anhydrids, Vakuumdestillation und Behandlung mit Wasserstoff nach Möglichkeit gereinigt. Der Anhydridgehalt des untersuchten Präparates kann nur sehr gering gewesen sein, doch hatte es sich — vergl. allgem. Teil — vermutlich zum Teil in das isomere *l*-Camphersäurechlorid umgelagert.

Sdp.₁₇ = 144.5—145.5°; Bredt¹⁾: Sdp.₁₅ = 140—141°. — d₄^{20.2} = 1.2446; daraus d₄^{19.9} = 1.2449. — d₄²⁰ = 1.245. — n_α = 1.49846, n_D = 1.50133, n_β = 1.50842, n_γ = 1.51443 bei 19.9°.

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Cl ₂ ^{Ac}	56.42	56.67	0.94	1.53
Gef.	55.85	56.12	0.94	1.50
EM	— 0.57	— 0.55	± 0.00	— 0.03

d-cis-Camphersäure-diäthylester, C₈H₁₄(CO₂C₂H₅)₂. 256.2.

Aus dem Silbersalz und Jodäthyl.

Sdp.₈ = 150—152; Friedel²⁾: Sdp._{12—14} = 155°; Brühl³⁾: Sdp.₃₆ = 175.8—176.8. — d₄^{19.2} = 1.0318; daraus d₄^{19.1} = 1.0319. — d₄²⁰ = 1.031; Brühl: 1.030. — n_α = 1.45386, n_D = 1.45613, n_β = 1.46179, n_γ = 1.46649 bei 19.1°.

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₁₄ H ₂₄ O ₄	67.66	67.96	1.03	1.68
Gef.	67.22	67.51	1.01	1.61
EM	— 0.44	— 0.45	— 0.02	— 0.07

l-trans-Camphersäure-chlorid, C₈H₁₄(CO.Cl)₂. 237.0.

l-Camphersäure wurde nach dem Verfahren von J. E. Marsh⁴⁾ dargestellt. Schmp. 170—171°. Zur Umwandlung in das Chlorid ließ man auf die Säure die doppelte Menge Phosphorpentachlorid, das in Petroläther suspendiert war, einwirken, schüttelte das Rohprodukt zur Zerstörung phosphorhaltiger Verbindungen nach Aschan mit Eis, leitete nach dem Trocknen und Verdampfen des Petroläthers durch das erwärme Chlорid Wasserstoff und destillierte es endlich im Vakuum. Das Präparat, das nach den Erfahrungen von Bredt vermutlich erhebliche Mengen *d*-Camphersäure-chlorid enthielt, färbte sich beim Aufbewahren am Licht allmählich dunkel.

Sdp.₂₄ = 153—154°. — d₄^{20.6} = 1.2270; daraus d₄^{20.7} = 1.2269. — d₄²⁰ = 1.228. — n_α = 1.49593, n_D = 1.49880, n_β = 1.50606, n_γ = 1.51206 bei 20.7°.

¹⁾ B. 45, 1422 [1912].

²⁾ B. 25 Ref., 107 [1892].

³⁾ B. 24, 3728 [1891].

⁴⁾ Vergl. Walker und Wood, Soc. 77, 386 [1900].

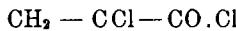
	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₁₀ H ₁₄ O ₂ Cl ₂ ^{Ac}	56.42	56.67	0.94	1.53
Gef. .	56.42	56.70	0.98	1.55
EM .	± 0.00	+ 0.03	+ 0.04	+ 0.02

l-trans-Camphersäure-diäthylester, C₈H₁₄(CO₂C₂H₅)₂. 256.2.

Aus dem Silbersalz und Jodäthyl.

Sdp.₂₀ = 155—157°; Friedel (a. a. O.): Sdp._{25—28} = 165°. — d₄^{22.0} = 1.0282; daraus d₄^{21.6} = 1.0286. — d₄²⁰ = 1.030. — n_α = 1.45226, n_D = 1.45454, n_β = 1.46015, n_γ = 1.46506 bei 21.6°.

	M _c	M _D	M _β —M _c	M _γ —M _c
Ber. für C ₁₄ H ₂₄ O ₄	67.66	67.96	1.03	1.68
Gef. .	67.28	67.53	1.02	1.64
EM .	— 0.43	— 0.43	— 0.01	— 0.04



d-Chlor-camphersäure-chlorid, | CH₃.C.CH₃ 271.5.
CH₂ — C(CH₃) — CO · Cl

Ein von Hrn. Bredt zur Verfügung gestelltes Präparat wurde zuerst im Originalzustand untersucht (I), ein zweites Mal nach der Behandlung mit Wasserstoff und Destillation im Vakuum (II). Der Chlorgehalt der ursprünglichen Probe stimmte nach Angabe von Hrn. Bredt auf 0.5%.

I. d₄^{31.1} = 1.3246, d₄^{30.6} = 1.3250; daraus d₄^{31.7} = 1.3240. — n_α = 1.50518, n_D = 1.50825, n_β = 1.51541, n_γ = 1.52181 bei 31.7°.

II. Sdp.₁₁ = 152—152.5°; Bredt: Sdp.₁₂ = 148—149°. — d₄^{31.5} = 1.3219, d₄^{31.8} = 1.8217; daraus d₄^{31.9} = 1.3221, — n_α = 1.50497, n_D = 1.50797, n_β = 1.51512, n_γ = 1.52133 bei 31.3°.

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₁₀ H ₁₃ O ₂ Cl ₂ ^{Ac}	61.26	61.54	1.03	1.67
Gef. { I .	60.84	61.15	1.04	1.68
II .	60.91	61.21	1.03	1.65
EM (Mittel)	— 0.39	— 0.36	+ 0.01	± 0.00

d-Dehydro-camphersäure-chlorid, | CH₃.C.CH₃ 235.0.
CH₂ — C(CH₃).CO · Cl

Das von Hrn. Bredt gelieferte Präparat wurde vor der Untersuchung im Vakuum destilliert, wobei das Übergegangene sofort erstarrte. Auch diese Substanz färbt sich am Licht allmählich dunkel.

$\text{Sdp.}_{32} = 160 - 161^\circ$. — $d_4^{49.3} = 1.2176$; daraus $d_4^{48.0} = 1.2189$. — $n_a = 1.50059$, $n_D = 1.50433$, $n_\beta = 1.51363$, $n_\gamma = 1.52171$ bei 48.0° .

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{10}H_{12}O_2Cl_2^{Ac}$	55.92	56.21	1.04	1.67
Gef.	56.76	57.12	1.25	2.01
EM	+ 0.84	+ 0.91	+ 0.21	+ 0.34

Greifswald, Chemisches Institut.

62. K. v. Auwers und M. Schmidt: Über γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-buttersäure und γ,γ,γ -Trichlor-crotonsäure.

(Eingegangen am 1. Februar 1913.)

Bei Versuchen zur Darstellung zweifach gechlorter γ -Lactone (vergl. die vorhergehende Mitteilung) machten wir einige Beobachtungen über die in der Überschrift genannten Säuren und deren Derivate. Das Wesentliche davon sei im Folgenden mitgeteilt.

γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-buttersäure, $CCl_8 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2 H$.

Diese Verbindung ist bereits von Garzaroni Edl. von Thurnlackh¹⁾ dargestellt worden, der sie durch 25—40-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von Chloral und Malonsäure mit Eisessig auf dem Wasserbade erhielt. Das Rohprodukt wurde von ihm in verschiedener Weise gereinigt; die Ausbeute betrug höchstens 50% der Theorie.

Wir fanden, daß man die Substanz in annähernd quantitativer Ausbeute gewinnen kann, wenn man bei etwas höherer Temperatur nach folgendem Rezept arbeitet.

100 g Malonsäure, 141 g frisch destilliertes Chloral und 58 g Eisessig werden über Nacht am Rückflußkübler zum gelinden Sieden erhitzt. Läßt man das Reaktionsgemisch einige Zeit in einer Schale an der Luft stehen, so erstarrt es schließlich zu einem festen Kuchen. Dieses Rohprodukt schmilzt schon auf dem Wasserbade. Verreibt man es aber mehrere Male mit Benzol und saugt den Krystallbrei scharf ab, so hinterbleibt ein Präparat vom Schmp. 115—116°, das für die weitere Verarbeitung genügend rein ist.

Vollkommen rein erhält man die Säure durch Umkristallisieren aus Benzol. Sie scheidet sich aus diesem Mittel in perlmutterglän-

¹⁾ M. 12, 556 [1891].