

$\text{Sdp.}_{32} = 160 - 161^\circ$. — $d_4^{49.3} = 1.2176$; 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].

zenden Nadeln ab, die bei 118—119° schmelzen. (G. v. Th.: 118.5°.) Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin und Petroläther. Kleinere Mengen der Säure lassen sich unter vermindertem Druck ziemlich unzersetzt überdestillieren; beispielsweise siedete eine Probe unter 17 mm Druck bei 181—188°. Bei längerem Erhitzen tritt jedoch stärkere Zersetzung ein, so daß es sich nicht empfiehlt, die rohe Säure durch Destillation im Vakuum reinigen zu wollen.

Erwähnt sei noch eine Erscheinung, für die wir keine Erklärung haben. Während uns in der Regel die oben gegebene Vorschrift den Körper ohne jede Schwierigkeit in vorzüglicher Ausbeute lieferte, versagte sie gänzlich, und zwar nicht nur einmal, sondern regelmäßig, als wir ein Präparat von Malonsäure verarbeiteten, das aus einer anderen Quelle stammte als die früheren Proben. Auch als neben einander zwei Ansätze mit den verschiedenen Malonsäure-Präparaten unter völlig gleichen Bedingungen erhitzt wurden, blieb dieser Unterschied bestehen. Dabei wies die Malonsäure, mit der die Versuche mißlangen, alle Merkmale der Reinheit auf und verhielt sich bei Kondensationsversuchen mit anderen Aldehyden ebenso reaktionsfähig wie die übrigen Präparate der Säure.

Von den Estern der Säure hat Garzarolli Edl. von Thurnlackh den Methylester dargestellt, indem er eine Lösung der Säure in Methylalkohol mit Chlorwasserstoff sättigte und dann gelinde erwärme. Wir bereiteten die Substanz auf die gleiche Weise und fanden den Schmelzpunkt bei 61—62° (G. v. Th.: 61.2—61.6°), den Siedepunkt bei 135—136° (13 mm). Aus Ligroin scheidet sich der Körper in prächtigen, rhomboederförmigen Krystallen ab.

Der noch nicht beschriebene Äthylester wurde in analoger Weise gewonnen. Schmp.: 56—57°; Sdp.₁₂: 143—144°.

Leicht löslich in Alkohol und Äther, mäßig in Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther. Seideglänzende Nadeln aus Ligroin.

0.1591 g Sbst.: 0.2924 g AgCl.

$C_6H_9O_3Cl_3$. Ber. Cl 45.2. Gef. Cl 45.5.

Versuche, durch Abspaltung von einem Molekül Salzsäure die Trichloroxybuttersäure in eine Verbindung $\begin{matrix} CH(OH) \cdot CCl_3 \\ CH_2 \cdot CO \cdot O \end{matrix}$ zu verwandeln, blieben erfolglos. Ließ man in Gegenwart von Wasser vorsichtig Alkali zutropfen, so konnte die alsbald beginnende Abspaltung von Chlorwasserstoff nicht an dem gewünschten Punkt gehemmt werden, sondern schritt von selber weiter fort. Von der Aufarbeitung derartiger Reaktionsgemische haben wir abgesehen, da bereits Garzarolli Edl. von Thurnlackh durch Laugen die geschlossene Säure in Äpfelsäure verwandelt hat.

Aber auch unter Ausschluß von Wasser ließ sich die Reaktion nicht durchführen. Als z. B. die Säure in einem Strom trockner Luft im Ölbad erhitzt wurde, begann bei ungefähr 180° eine lebhafte Entwicklung von Salzsäure, aber aus dem stark braun gefärbten Zersetzungprodukt konnte durch fraktionierte Destillation im Vakuum keine einheitliche Verbindung isoliert werden.

Ähnlich verlief ein Versuch, bei dem das trockne Silbersalz der Säure in Benzol gekocht wurde. Es bildete sich zwar allmählich Chlor-silber, aber ein bestimmtes Reaktionsprodukt war nicht zu fassen. Allerdings ist dieser Versuch nur einmal mit verhältnismäßig geringen Substanzmengen ausgeführt worden.

Bei der trocknen Destillation des Ammoniumsalzes der Säure spaltete dieses nicht Chlorammonium ab, sondern zerfiel, so daß im Destillat nur die freie Oxysäure wiedergefunden wurde.

Auch siedendes Pyridin wirkte nicht in gewünschter Weise, denn als das Reaktionsgemisch im Vakuum rektifiziert wurde, erhielt man gleichfalls das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

Bemerkt sei noch, daß die Trichlor-oxy-buttersäure längere Zeit mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich zu verändern.

Acetyl derivat.

Durch mehrständiges Erhitzen der Säure mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 130° erhielt der mehrfach genannte Chemiker ihr Acetyl derivat, jedoch nicht in reinem Zustand, denn sein Präparat schmolz unscharf zwischen 74° und 87° .

Zweckmäßiger bewirkt man die Acetylierung mit Acetyl-chlorid.

25 g Oxysäure und 50 g Acetylchlorid erwärmt man etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade, destillierte darauf das überschüssige Chlorid ab und ließ den zähflüssigen, gelblichen Rückstand einige Tage im Vakuumexsiccator stehen. Während dieser Zeit hatten sich einige Krystalle abgeschieden; beim Verreiben erstarrte nunmehr die ganze Masse und wurde schließlich mehrfach aus Ligroin umkristallisiert.

Feine, glänzende Nadeln vom Schmp. 97—99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Petroläther.

0.1740 g Sbst.: 0.3001 g Ag Cl.

$C_6H_7O_4Cl_3$. Ber. Cl 42.6. Gef. Cl 42.7.

Viel bequemer lassen sich die Ester der acetylierten Säure darstellen, denn man braucht nur die Trichlor-oxy-buttersäureester etwa 2 Stunden mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid zu kochen und dann das Gemisch im Vakuum zu rektifizieren. Die Rohprodukte wurden von etwas beigemengter Säure durch Schütteln mit Soda befreit und dann nochmals destilliert. Die Ausbeuten sind ausge-

zeichnet, denn es entstehen so gut wie gar keine Nebenprodukte; besonders findet keine Abspaltung von Salzsäure bei der Reaktion statt.

Methylester. Wasserhelles Öl. Sdp.₁₃ = 130°.

0.2813 g Sbst.: 0.3237 g CO₂, 0.0891 g H₂O. — 0.1873 g Sbst.: 0.3044 g Ag Cl.

C₇H₉O₄Cl₃. Ber. C 31.9, H 3.4, Cl 40.4.
Gef. » 31.4, » 3.5, » 40.2.

d₄^{14.3} = 1.3937; daraus d₄^{14.5} = 1.3935.

n_a = 1.46560, n_D = 1.46815, n_β = 1.47423, n_γ = 1.47947 bei 14.5°.

	M _a	M _D	M _β - M _a	M _γ - M _a
Ber. für C ₇ H ₉ O ₂ "O ₂ 'Cl ₃	52.18	52.43	0.84	1.36
Gef.	52.32	52.57	0.83	1.34
EM	+ 0.14	+ 0.14	- 0.01	- 0.02
EΣ	+ 0.05	+ 0.05	- 1 %	- 1 %

Athylester. Wasserhelles Öl. Sdp.₁₀ = 134°.

0.2102 g Sbst.: 0.2677 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.2200 g Sbst.: 0.1432 g Ag Cl. — 0.1756 g Sbst.: 0.2720 g Ag Cl.

C₈H₁₁O₄Cl₃. Ber. C 34.6, H 4.0, Cl 38.4.
Gef. » 34.7, » 4.3, » 38.0, 38.3.

d₄^{14.1} = 1.3395; daraus d₄^{14.6} = 1.3391.

n_a = 1.46224, n_D = 1.46458, n_β = 1.47079, n_γ = 1.47612 bei 14.1°.

	M _a	M _D	M _β - M _a	M _γ - M _a
Ber. für C ₈ H ₁₁ O ₂ "O ₂ 'Cl ₃	56.78	57.05	0.91	1.47
Gef.	57.00	57.24	0.90	1.46
EM	+ 0.22	+ 0.19	- 0.01	- 0.01
EΣ	+ 0.08	+ 0.07	- 1 %	- 1 %

Beide Ester besitzen normales Brechungs- und Zerstreuungsvermögen; die Anhäufung von Chloratomen an einem Kohlenstoffatom ruft also keine Exaltationen hervor, was mit früheren Beobachtungen im Einklang steht¹⁾.

γ,γ,γ-Trichlor-crotonsäure, CCl₃.CH:CH.CO₂H.

Die Darstellung dieser Verbindung ist schon mehrfach versucht worden. Garzarolli Edl. v. Thurulackh bemühte sich, die Substanz aus der dreifach gechlorten Oxybuttersäure zu gewinnen, jedoch vergeblich. Dagegen glaubte Kötz²⁾, diese Säure durch Kochen des Trichloräthyliden-malonesters mit Salzsäure erhalten zu haben.

¹⁾ Vergl. Auwers, B. 45, 2786 ff. [1912].

²⁾ J. pr. [2] 75, 483 [1907].

Wir haben zuerst den von Kötz angegebenen Weg eingeschlagen, sind aber zu einem anderen Ergebnis gelangt, denn wir erhielten regelmäßig als einziges Produkt die oben beschriebene Trichlor-oxy-buttersäure vom Schmp. 118—119°. Die Identität ergab sich aus dem Vergleich mit einem auf andere Weise dargestellten Präparat, ferner aus der Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat bei Zimmer-temperatur und endlich aus den folgenden Analysen:

0.2613 g Sbst.: 0.2249 g CO₂, 0.0686 g H₂O. — 0.1882 g Sbst.: 0.3904 g AgCl. — 0.1156 g Sbst.: 0.2388 g AgCl.

C₈H₁₃O₅Cl₃. Ber. C 23.1, H 2.4, Cl 51.3.

Gef. » 23.5, » 2.9, » 51.3, 51.1.

Übrigens gibt auch Kötz für sein Präparat den Schmp. 119° an, hat also vermutlich gleichfalls die Oxysäure in Händen gehabt¹⁾.

Daß die beim Kochen von Chloral und Malonester mit Essigsäure-anhydrid entstehende Verbindung Trichloräthyliden-malonester, und nicht das um 1 Mol. Wasser reichere gesättigte Anlagerungsprodukt ist, beweisen die von Komnenos²⁾ und von Kötz³⁾ ausgeführten Analysen, die durch die folgende Chlorbestimmung bestätigt werden⁴⁾.

0.1678 g Sbst.: 0.2515 g AgCl.

C₈H₁₃O₅Cl₃. Ber. Cl 34.6.

C₈H₁₁O₄Cl₃. » » 36.8. Gef. Cl 37.1.

Man muß danach annehmen, daß beim Kochen des Esters mit Salzsäure das ursprünglich abgespaltene Wasser wieder angelagert wird.

Da sich der besprochene Weg als nicht gangbar erwiesen hatte, wurden Versuche zur Darstellung der Säure aus der gechlorten Oxybuttersäure angestellt. Mit Chlorzink, Ameisensäure, Kaliumbisulfat, Phosphortrichlorid, Phosphorpentoxyd und konzentrierter Schwefelsäure gelang die Abspaltung von Wasser nicht in der gewünschten Weise, denn entweder griffen diese Mittel die Oxysäure überhaupt nicht an, oder es entstanden schmierige Produkte, oder die Ausbeuten an ungesättigter Säure waren gänzlich unbefriedigend.

Schließlich gelang aber die Darstellung größerer Mengen Trichlor-crotonsäure durch Erhitzen der Oxysäure mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat. Allerdings entsteht daneben gleichzeitig

¹⁾ Die Analyse, die bei der Beschreibung der vermeintlichen Trichlorcrotonsäure a. a. O. mitgeteilt wird, bezieht sich in Wirklichkeit, wie die berechneten und gefundenen Zahlen erkennen lassen, auf den Trichloräthyliden-malonester.

²⁾ A. 218, 169 [1883].

³⁾ Vgl. Anm. 2 auf S. 490.

⁴⁾ Unser Präparat siedete unter 16 mm Druck bei 154—158°; Komnenos fand Sdp.₂₂ = 160—164°.

die oben beschriebene acetylierte Säure, doch lässt sich diese durch Alkalien leicht verseifen, und aus dem nun vorliegenden Gemisch von ungesättigter und hydroxylierter Säure kann das Crotonsäure-Derivat leicht isoliert werden, da es erheblich schwerer löslich in Wasser ist. Zur Erzielung leidlicher Ausbeuten darf man jedoch die Lauge nicht zu lange auf das ursprüngliche Reaktionsgemisch einwirken lassen, da die gechlorten Crotonsäure von Alkalien rasch zerstört wird. Nach unseren Versuchen ist die folgende Arbeitsweise am meisten zu empfehlen.

25 g Trichlor-oxy-buttersäure, 50 g Essigsäureanhydrid und 5 g fein gepulvertes, frisch geschmolzenes Natriumacetat werden 3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf, trocknet den Auszug über Chlorealcium und destilliert nach dem Verjagen des Äthers noch vorhandenes Anhydrid und Essigsäure im Vakuum ab. Beim Erkalten erstarrt der Rückstand zu einer weißen Krystallmasse. Man löst das Produkt in etwa dem gleichen Volumen Alkohol, kühlt mit Eis und tropft verdünnte Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagiert. Darauf fügt man nochmals die gleiche Menge Lauge hinzu, lässt das Ganze etwa 5 Minuten stehen, verdünnt dann mit dem 3-fachen Volumen Wasser und übersäuer unter steter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure. Die Trichlor-crotonsäure scheidet sich dabei in feinen Krystallen aus und ist so gut wie rein, denn derartige Präparate schmelzen höchstens 1—2° zu tief. Aus 250 g Oxy säure wurden rund 100 g Trichlorcrotonsäure gewonnen.

Die Substanz ist in heißem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich. Das beste Krystallisierungsmittel für kleinere Mengen ist Ligroin; für größere Mengen eignet sich mehr verdünnter Methylalkohol. In Alkohol, Äther und Benzol ist der Körper leicht löslich. Aus Ligroin scheidet er sich in derben, spießförmigen Krystallen ab. Er schmilzt bei 113—114° und siedet unzersetzt bei 143—146° unter 18 mm Druck. Von Kaliumpermanganat wird die Verbindung schon in der Kälte sofort oxydiert.

0.3598 g Sbst.: 0.3290 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.1783 g Sbst.: 0.4045 g AgCl.

C₄H₃O₂Cl₃. Ber. C 25.3, H 1.6, Cl 56.2.
Gef. » 24.9, » 1.9, » 56.1.

Im Gegensatz zu der gechlorten Oxybuttersäure, die kochendes Wasser verträgt, spaltet die ungesättigte Säure schon in kalter wässriger Lösung allmählich Salzsäure ab und wird durch heißes Wasser rasch zersetzt. Löst man die Säure unter Eiskühlung in der äquimolekularen Menge Natronlauge auf, so scheidet sich nach kurzem Stehen ein voluminöser weißer Niederschlag ab, der aus der freien Säure besteht; gleichzeitig hat die anfangs neutrale Flüssigkeit wieder

saure Reaktion angenommen. Ob sich bei diesem Prozeß zunächst das Lacton $\text{CH} \cdot \text{CCl}_2$ $\text{CH}-\text{CO}>\text{O}$ bildet und dieses dann weiter durch Wasser zersetzt wird, oder ob die Abspaltung von Salzsäure ohne Lactonbildung vor sich geht, läßt sich nicht sagen.

Um womöglich jenes Lacton zu erhalten, erhitzte man das trockne Silbersalz der Säure, das aus einer neutralen Lösung des Natriumsalzes durch raschen Zusatz von Silbernitrat gewonnen war, in benzolischer Suspension auf dem Wasserbade, filtrierte vom reichlich gebildeten Chlorsilber und saugte das Benzol bei niedrigem Druck ab. Es hinterblieb eine zähflüssige Masse, die nur schwach sauer reagierte und von Sodalösung nicht aufgenommen wurde; möglicherweise enthielt sie etwas von dem gewünschten Körper, doch schienen überwiegend kompliziertere Substanzen entstanden zu sein. Leider ließ sich das Produkt nicht reinigen, denn bei einem Versuch, es im Vakuum zu rektifizieren, trat weitgehende Zersetzung ein¹⁾.

Das Kaliumsalz der Säure spaltete bei der Siedetemperatur des Äthers kein Chlorkalium ab, erhitzte man es aber auf 70–80°, so zersetzte es sich, ohne daß es bisher gelang, ein bestimmtes Spaltungsprodukt zu isolieren.

Auch einige Reduktionsversuche, die zu einer Trichlor-buttersäure führen sollten, blieben erfolglos.

Methylester. Aus Trichlor-crotonsäure, Methylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Wasserhelles Öl.

0.1662 g Sbst.: 0.3512 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3$. Ber. Cl 52.3. Gef. Cl 52.3.

$\text{Sdp.}_{12} = 85.4^\circ$. — $d_4^{21.4} = 1.3968$; daraus $d_4^{21.2} = 1.3970$. — $n_c = 1.48621$, $n_D = 1.48975$, $n_\beta = 1.49883$, $n_\gamma = 1.50635$ bei 21.2° .

	M_a	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_c$
Ber. für $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}(\text{O}'\text{Cl}_3)\text{O}^-$.	40.84	41.08	0.77	1.28
Gef.	41.82	42.08	0.92	1.46
EM	+ 0.98	+ 1.00	+ 0.15	+ 0.23
EΣ	+ 0.48	+ 0.49	+ 19 %	+ 19 %

¹⁾ Nach dem Niederschreiben dieser Arbeit hat Ott (A. 392, 273 [1912]) gezeigt, daß das Maleinsäure-chlorid die oben angeführte Formel besitzt. Danach ist es nicht unwahrscheinlich, daß unser Produkt wenigstens zum Teil aus diesem Chlorid bestand, und es wird vielleicht möglich sein, bei Verarbeitung größerer Mengen Silbersalz auch reines Maleinsäurechlorid auf diesem Wege zu gewinnen.

Äthylester. Analog dem Methylester dargestellt. Wasserhelles Öl.

0.1824 g Sbst.: 0.3619 g AgCl.

$C_6H_7O_2Cl_3$. Ber. Cl 49.0. Gef. Cl 49.1.

$Sdp_{13} = 100.5^\circ$. — $d_4^{14.2} = 1.3875$. — $n_\alpha = 1.48360$, $n_D = 1.48693$, $n_\beta = 1.49562$, $n_\gamma = 1.50303$ bei 14.2° .

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_7O_2Cl_3$	45.44	45.70	0.84	1.34
Gef.	46.47	46.74	0.98	1.58
EM	+ 1.03	+ 1.04	+ 0.14	+ 0.24
EΣ	+ 0.47	+ 0.48	+ 17%	+ 18%

Die spezifischen Exaltationen des Crotonsäure-äthylesters sind:
 $E\Sigma_\alpha = + 0.54$, $E\Sigma_D = + 0.57$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = + 20\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = + 21\%$.

Diese Werte stimmen mit den entsprechenden Konstanten der dreifach gechlorten Ester innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es ist dies einerseits ein weiterer Beweis dafür, daß der Gruppe CCl_3 keine besondere spektrochemische Wirkung zukommt; andererseits wird dadurch die Richtigkeit der am Crotonsäureester gemachten Beobachtungen bestätigt.

Greifswald, Chemisches Institut.

63. K. v. Auwers: Zur Spektrochemie von Verbindungen mit einer *gem.-Dialkylgruppe*.

(Eingegangen am 1. Februar 1913.)

In der ersten der beiden voraufgehenden Arbeiten von M. Schmidt und mir wurde darauf hingewiesen, daß die Derivate der Camphersäure fast ausnahmslos kleine Depressionen der molekularen und spezifischen Refraktion und Dispersion aufweisen, und es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß diese Erscheinung durch die Auwesenheit einer *gem.-Dimethylgruppe* in diesen Verbindungen bedingt sei. Der gleiche Zusammenhang ist bereits früher von Eisenlohr und mir¹⁾ mehrfach bei anderen Körpern angenommen worden.

Im Anschluß hieran seien zunächst Beobachtungen an einigen der Camphersäure nahestehenden Substanzen mitgeteilt, die weiteres Material zu dieser Frage liefern.

¹⁾ Vergl. z. B. J. pr. [2] 84, 17, 81, 82 [1911].