

mehrfach mit Äther aus, verdampfte das Lösungsmittel und vertrieb die letzten Reste in einem trocknen Luftstrom. Der Rückstand, dessen Menge 5.2 g, statt ber. 5.5 g, betrug, erstarrte zu einer ziemlich festen Masse, die man auf Ton abpreßte.

Es hinterblieben 4.1 g feste Crotonsäure, die noch Spuren von Halogen enthielt; nach einmaligem Umkristallisieren schmolz das Präparat für sich und mit Crotonsäure gemischt bei 68—70°, während chemisch reine Crotonsäure bei 72° schmilzt.

Den Tonscherben wurde im Soxhlet-Apparat durch Äther ein Produkt entzogen, das stark nach Buttersäure roch und bei 60—80° unter 14 mm Druck destillierte; dabei erstarrten die letzten Anteile im Rohr und erwiesen sich gleichfalls als feste Crotonsäure.

Um zu prüfen, ob daneben auch Isocrotonsäure entstanden sei, neutralisierte man das Säuregemisch in absol. Alkohol mit Natriumäthylat und fügte absol. Äther hinzu. Die Natriumsalze der Buttersäure und Crotonsäure schieden sich hierbei aus; in dem alkoholisch-ätherischen Filtrat, das das leicht lösliche Salz der Isocrotonsäure enthalten konnte, ließ sich kein bestimmtes Produkt nachweisen.

Es war also bei der Reduktion neben wenig Buttersäure ausschließlich feste Crotonsäure entstanden.

Marburg, Chemisches Institut.

102. K. v. Auwers und H. Wissebach: Über γ,γ,γ -Trichlor-croton-säure, γ,γ -Dichlor-crotonsäure und Maleinaldehydsäure.

(Eingegangen am 18. Januar 1923.)

Bei Gelegenheit der in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilten Arbeit über die Konfiguration der Crotonsäuren wurden mit den in der Überschrift genannten Säuren einige Versuche angestellt, über die im Folgenden kurz berichtet werden soll.

Das Ausgangsmaterial für die dreifach gechlorten Crotonsäure, die γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-buttersäure, kann man bequemer und rascher als nach der früher¹⁾ gegebenen Vorschrift durch Kondensation von Chloral-Hydrat mit Malonsäure in Gegenwart von Pyridin darstellen.

Dass durch konz. Schwefelsäure die γ,γ,γ -Trichlor-crotonsäure²⁾ schon in der Kälte in Fumarsäure verwandelt wird, ist in der vorangehenden Arbeit mitgeteilt worden. Auch Wasser wirkt in gleicher Weise, jedoch erst bei langem Kochen.

Chlorid, Amid und Nitril der Säure lassen sich nach den üblichen Methoden gewinnen. In ihrem spektrochemischen Verhalten ähneln das flüssige Chlorid und Nitril, wie die früher untersuchten Ester der Trichlor-crotonsäure, den entsprechenden Derivaten der Stamm-säure, jedoch sind ihre spezifischen Exaltationen etwas geringer, wie an anderer Stelle näher dargelegt werden soll.

¹⁾ Auwers und Schmidt, B. 46, 487 [1913].

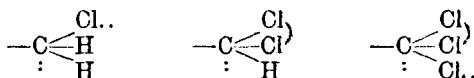
²⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, daß die in der neuesten Auflage des Beilsteinschen Handbuchs (II, 418) als » γ,γ,γ -Trichlor-crotonsäure« aufgeführte Verbindung in Wirklichkeit die γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-buttersäure ist. Die wahre γ,γ,γ -Trichlor-crotonsäure ist erst nach 1909 aufgefunden worden und konnte daher noch nicht in das Handbuch aufgenommen werden.

Von den 3 Chloratomen der Säure ist eins durch besondere Beweglichkeit ausgezeichnet. Man kann daher die Säure und ihre Ester leicht in die entsprechenden Dichlorderivate überführen, ähnlich wie Chloroform sich in Methylenchlorid verwandeln läßt, während die Trichloressigsäure sich anscheinend anders verhält. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit des einen Chloratoms spricht sich auch darin aus, daß der Ester aus einer Lösung von Jodnatrium in Aceton³⁾ sofort Kochsalz abscheidet und in eine leicht zersetzbare jodhaltige Substanz übergeht. Dichlor-crotonsäureester bleibt unter den gleichen Bedingungen unverändert.

Die große Beweglichkeit eines der 3 Chloratome läßt sich mit Hilfe der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen verstehen, wenn man gleichzeitig Anschauungen von Finkelstein⁴⁾ über gechlortete Radikale mit heranzieht. Nach Thiele ist im Molekül der Trichlor-crotonsäure ein Ausgleich der Partialvalenzen im Sinne der Formel I anzunehmen.



Nun besitzen nach Finkelstein auch gechlortete Methylgruppen Restaffinitäten, die man sich etwa folgendermaßen verteilt denken kann:



Tritt jetzt das Radikal Trichlormethyl in unmittelbare Nachbarschaft zu einer Äthylenbindung, wie im Falle der γ,γ,γ -Trichlor-crotonsäure, so kommt es zu einem weiteren Ausgleich der Partialvalenzen, und es entsteht, wie Formel II zeigt, ein Molekül, in dem ein Chloratom vor den anderen geneigt sein wird, Wasserstoff an sich heranzuziehen und mit ihm auszutreten. In der entstandenen Dichlor-crotonsäure fehlt ein solches Chloratom, und daher wird sie erst durch stärkere Mittel, wie Natriumamalgam, weiter zur Crotonsäure reduziert.

Das Fehlen größerer Beträge freier Restaffinität an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen vermag auch zu erklären, warum die Trichlor-crotonsäure im Gegensatz zum Dichlorderivat kein Brom anlagert.

γ,γ -Dichlor-crotonsäure läßt sich am besten durch Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf eine wäßrig-alkoholische Lösung des Trichlorderivates gewinnen. Die Ausbeuten sind infolge der leichten Polymerisation der zweifach gechlorten Säure wechselnd; durchschnittlich wurden 60% der Theorie erhalten. Weit glatter verläuft nach dem gleichen Verfahren die Reduktion des Äthylesters der Trichlor-crotonsäure, der in nahezu theoretischer Ausbeute entsteht. Auch der Methylester ist in gleicher Weise leicht erhältlich.

Nach Auffindung der γ,γ -Dichlor-crotonsäure sind nunmehr sämtliche γ -Chlorderivate der Crotonsäure bekannt, da es keinem Zweifel unterliegen dürfte, daß auch die von Lespieau⁵⁾ gewonnene γ -Monochlor-crotonsäure sich von der festen Crotonsäure ableitet.

³⁾ Finkelstein, B. 43, 1528 [1910].

⁴⁾ Verhandlgn. d. Ges. deutsch. Naturf. u. Ärzte 1911, II, 176.

⁵⁾ Bl. [3] 33, 466 [1905].

Wir stellen hier die Schmelzpunkte der drei Säuren zusammen und fügen zum Vergleich die Schmelzpunkte der entsprechenden gechlorten Essigsäuren bei:

γ -Chlor-crotonsäure	77°	Monochlor-essigsäure	63°
γ,γ -Dichlor-	43°	Dichlor-	11°
γ,γ,γ -Trichlor-	114°	Trichlor-	55°

Man sieht, daß in beiden Reihen das Biderivat am tiefsten schmilzt.

Bei den Nitrilen der drei gechlorten Crotonsäuren kehrt — allerdings in abgeschwächtem Maße — eine Eigentümlichkeit der Siedepunkte wieder, die man bei den Acetonitrilen beobachtet hat.

	Sdp. ₁₃		Sdp. ₇₆₀
Crotonsäurenitril	∞ 25°	Acetonitril	83°
γ -Chlor-crotonsäurenitril	77°	Chlor-acetonitril	125°
γ,γ -Dichlor-	86°	Dichlor-	113°
γ,γ,γ -Trichlor-	78°	Trichlor-	83°

In beiden Gruppen erhöht der Eintritt des ersten Chloratoms den Siedepunkt beträchtlich; in der Reihe der Croton-nitrile bewirkt auch das zweite Chloratom noch eine geringe Steigerung, während das dritte ihn erniedrigt. Bei den Acetonitrilen drückt ihn bereits das zweite Chloratom herab, und das dritte verstärkt diese Wirkung.

Daß durch doppelte Chlorierung oder Bromierung auch der Siedepunkt des Malonitrils stark herabgesetzt wird, haben kürzlich Ott und Löffmann⁶⁾ gezeigt.

Während das Nitril der Dichlor-crotonsäure seiner Struktur gemäß erhöhtes Brechungs- und Zerstreuungs-Vermögen besitzt, wurde das optische Verhalten der freien Säure, ihres Äthylesters und ihres Chlorids als annähernd normal befunden, obwohl auch diese Körper in ihren Molekülen ein konjugiertes System von Doppelbindungen enthalten. Da die Ester der Dichlor-crotonsäure wenig haltbar sind und schon nach einigen Stunden ganz inkonstant sieden, wäre es denkbar, daß die untersuchten Präparate, obwohl sie frisch destilliert waren, bereits Veränderungen erlitten hatten, jedoch ist dies, ebenso wie für das Chlorid, nicht gerade wahrscheinlich. Noch unwahrscheinlicher ist dies für die wesentlich beständigere Säure. Wir müssen daher die Frage nach dem Grund dieser Anomalie einstweilen offen lassen und können die optischen Konstanten dieser Verbindungen nur mit Vorbehalt geben.

Die γ,γ -Dichlor-crotonsäure und ihre Derivate nehmen in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff leicht 1 Mol. Brom auf. Die so entstehenden Abkömmlinge der α,β -Dibrom- γ,γ -dichlor-buttersäure sind meist feste, gut krystallisierende Substanzen, schmelzen aber sämtlich ziemlich unscharf. Vielleicht beruht dies in einzelnen Fällen auf kleinen Beimengungen stereoisomerer Modifikationen.

Durch Einwirkung von Brom und Alkali auf Brenzschleimsäure erhielt Limpricht⁷⁾ eine Säure von der Formel CHO.CH.CO₂H, die er als den Halbaldehyd der Fumarsäure auffaßte. Jedoch gelang es

6) B. 55, 1255 [1922].

7) A. 165, 285 [1873].

ihm nicht, die Verbindung in reinem Zustand zu gewinnen, und andere Forscher, wie A. v. Baeyer⁸⁾ und Hill⁹⁾, vermochten die Säufe nach Limprichts Vorschrift überhaupt nicht herzustellen. Später verbesserte Fecht¹⁰⁾ die Darstellungsweise und charakterisierte die Substanz durch ein Oxim und ein Phenyl-hydrazone. Im Gegensatz zu Limpricht erblickte er in ihr ein Derivat der Maleinsäure, und als Maleinaldehydsäure ist der Körper auch in das Beilsteinsche Handbuch und das Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson aufgenommen worden. Maßgebend war hierfür offenbar der Gedanke, daß durch Öffnung des Ringes der Brenzsleimsäure in erster Linie eine *cis*-Modifikation entstehen müsse.

Nach bekannten Analogien kommt für die Verbindung neben der Formel I auch die eines cyclischen Oxy-lactons (II) in Betracht:



Fecht sieht in der Tatsache, daß der Körper im Schmelzfluß schwach grün-gelb gefärbt ist, ein Argument gegen die Annahme einer ringförmigen Struktur, da das Maleinsäure-anhydrid farblos ist, hat aber keine Versuche zur Entscheidung zwischen den beiden Formeln angestellt.

Die spektrochemische Untersuchung der bei 55° schmelzenden Verbindung, die bei 99.3° durchgeführt wurde, lieferte uns folgendes Ergebnis:

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}'\text{O}''_2$ (I)	21.61	21.75	0.45
» » $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}'\text{O}''$ (II)	21.06	21.18	0.40
Gef.	21.44	21.56	0.46

Die Zahlen beweisen, daß die fragliche Substanz im Schmelzfluß keinesfalls reine Maleinaldehydsäure ist, denn diese müßte ziemlich kräftige Exaltationen besitzen, während das gefundene Brechungsvermögen trotz der hohen Versuchstemperatur hinter den berechneten Werten sogar noch zurückbleibt. Die Tatsache, daß die für die Molrefraktion gefundenen Werte zwischen den für beide Formeln berechneten liegen, könnte den Schluß nahelegen, daß im Schmelzpunkt ein Gleichgewicht beider Formen vorliege. Nun besitzen aber auch Δ^1 -Lactone, wie wir an mehreren Beispielen feststellten, erhöhtes Brechungsvermögen, und überdies muß an den gefundenen Refraktionswerten eine Temperaturkorrektur von —0.2 bis —0.3 angebracht werden. Berücksichtigt man beides, so ergibt sich, daß das molekulare Brechungsvermögen der Substanz auch für die Formel eines Oxy-lactons eher zu niedrig als zu hoch erscheint. Man darf daher aus dem optischen Verhalten des Körpers schließen, daß er im Schmelzfluß, wenn nicht ausschließlich, so doch ganz überwiegend in der cyclischen Form vorliegt.

In wäßriger Lösung wird man ein Gleichgewicht beider Zustände anzunehmen haben; jedenfalls vermag die Verbindung als Aldehyd zu reagieren. Im ganzen liegen also die Verhältnisse bei der Maleinaldehydsäure ähnlich wie bei ihren Halogenderivaten, der Mucochlor- und Mucobromsäure.

⁸⁾ B. 10, 1362 [1877].

⁹⁾ Am. Soc. 19, 650 [1897].

¹⁰⁾ B. 38, 1272 [1905].

Bei einem Versuch, die Maleinaldehydsäure über ihr Oxim und das Halbnitril der Maleinsäure in diese Säure selber zu verwandeln, erhielten wir Fumarsäure; die Umlagerung war vermutlich bei der Verseifung des Nitrils eingetreten. Ähnlich erhielt Fecht Fumarsäure-dimethylester, als er in die methylalkoholische Lösung des Oxims Chlorwasserstoff einleitete.

Mehrfach haben wir uns bemüht, aus der γ, γ -Dichlor-crotonsäure die zu erwartende isomere Fumaraldehydsäure zu gewinnen, jedoch bisher ohne Erfolg. Kochte man die Säure mit Bleihydroxyd und Wasser, oder erhitzte man ihr Silbersalz mit Wasser, so bildete sich allerdings vorübergehend ein Körper von Aldehyd-Charakter, denn nach einiger Zeit färbte sich die Lösung auf Zusatz von fuchsin-schwefliger Säure rötlich. Nach weiterem Kochen trat indessen diese Reaktion nicht mehr ein, ohne daß ermittelt werden konnte, was aus dem Aldehyd geworden war. Es war auch nicht möglich, die vermutete Aldehydsäure durch *p*-Nitrophenyl-hydrazin aus der Lösung abzuscheiden, während Maleinaldehydsäure durch dieses Reagens auch in starker Verdünnung gefällt wird. Diese Versuche sollen übrigens in größerem Maßstab wiederholt werden.

Eigenartig verlief die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die Dichlor-crotonsäure. Zunächst entstand wieder die Substanz von Aldehyd-Charakter, aber wiederum verschwand sie bald, und schließlich wurde beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches in fast quantitativer Ausbeute Bernsteinsäure erhalten.

Ein Gegenstück bildet die Beobachtung Fechts, daß eine mit Natriumbicarbonat neutralisierte Lösung von Maleinaldehydsäure beim Erwärmen mit Cyankalium gleichfalls annähernd quantitativ Bernsteinsäure liefert. Dagegen konnten wir die Aldehydsäure durch konz. Schwefelsäure nicht in Bernsteinsäure überführen.

Über die Erklärungsmöglichkeiten, die sich für jene merkwürdigen Reaktionen bieten, möchten wir uns noch nicht äußern, da es, solange nicht Zwischenprodukte gefaßt sind, an experimentellem Beweismaterial fehlt.

Beschreibung der Versuche.

I. γ, γ, γ -Trichlor-crotonsäure.

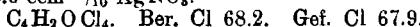
Die Darstellung dieser Säure aus der γ, γ, γ -Trichlor- β -oxy-buttersäure geschah nach der bekannten Vorschrift. Dagegen verfuhr man zur Gewinnung der genannten Oxy-säure folgendermaßen:

Ein inniges Gemisch von 200 g Chloral-Hydrat (1 Molgew.) und 138 g Malonsäure (1 Molgew.) übergießt man in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 150 g trocknem Pyridin (etwa $1\frac{1}{2}$ Molgew.). Bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt sich in regelmäßigem Strom Kohlendioxyd zu entwickeln, und nach 3–4 Stdn. ist die Reaktion beendet. In einer Kältemischung übersäuert man den etwas gelblich gefärbten Kolbeninhalt mit Schwefelsäure 1:1, fügt darauf etwas Äther und nötigenfalls eine kleine Menge Wasser hinzu und läßt die konz. ätherische Lösung der entstandenen Oxsäure ohne zu trocknen verdunsten. Die Verbindung scheidet sich dabei in großen, farblosen Blättern ab, die man auf dem Wasserbade trocknet und einmal aus Benzol umkristallisiert. Die Ausbeute entspricht annähernd der Theorie.

γ, γ, γ -Trichlor-crotonsäurechlorid: Bei der Umsetzung der Säure mit Phosphortrichlorid wurde das gewünschte Chlorid nur in recht mäßiger Ausbeute erhalten. Geeigneter erwies sich Thionylchlorid.

10 g Trichlor-crotonsäure trug man unter Eiskühlung allmählich in 40 g frisch destilliertes Thionylchlorid ein und erwärme, sobald die erste heftige Umsetzung vorüber war, 2 Stdn. auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden. Nach dem Verjagen des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum ging das Trichlor-crotonylchlorid unter 11 mm Druck bei 75° als festes farbloses Öl über. Die Ausbeute betrug 8.5 g = 75% d. Th.

0.1912 g Sbst.: 36.6 ccm $\text{^n}_{10}\text{-AgNO}_3$.

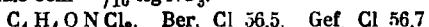


$$\text{I. } d_4^{18.8} = 1.5292; \quad d_4^{20} = 1.528; \quad n_{\alpha} = 1.51414, \quad n_D = 1.51812, \quad n_{\beta} = 1.52890, \quad n_{\gamma} = 1.53823 \text{ bei } 18.8^{\circ}; \quad n_D^{20} = 1.5176. \quad \text{II. } d_4^{17.2} = 1.5285; \quad d_4^{20} = 1.525; \quad n_{\alpha} = 1.51395, \quad n_D = 1.51798, \quad n_{\beta} = 1.52881, \quad n_{\gamma} = 1.53830 \text{ bei } 17.2^{\circ}; \quad n_D^{20} = 1.5167.$$

7,7,7-Trichlor-crotonsäure-amid: Eine Lösung von 3.5 g Chlorid in 40 ccm absol. Äther wurde in der Kälte mit trocknem Ammoniakgas gesättigt. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb eine zähe Masse, die im Vakuum fest wurde. Man kochte sie unter Zusatz von Tierkohle mit Benzol aus, filtrierte vom ungelöst gebliebenen Salmiak und fällte aus dem Filtrat das Amid durch Leichtbenzin. Das farblose Rohprodukt im Gewicht von 2.8 g schmolz bei 65—68°; nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol+Leichtbenzin lag der Schmelzpunkt konstant bei 83°.

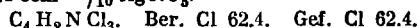
Glitzernde Blättchen. In den meisten Mitteln leicht löslich, schwer in Wasser und Benzin.

0.0769 g Sbst.: 12.3 ccm $n_{10\text{-AgNO}_3}$



γ,γ,γ-Trichlor-crotonsäurenitril: Ein Gemisch von 3 g Amid und 3.5 g Phosphorpentooxyd erwärme man 1 Stde. im Vakuum auf 50—60°. Bei stärkerem Erhitzen ging alsdann das Reaktionsprodukt unter 10 mm Druck bei 74—75° als farblose Flüssigkeit von angenehmem Nitrilgeruch über.

0.0631 g Sbst.: 11.1 ccm n_{10} -Ag NO₃



Zwei Stickstoff-Bestimmungen nach Dumas gaben um 1% zu niedrige Werte. Dies stimmt mit den Erfahrungen überein, die Ott und Löpmann¹¹⁾ bei der Verbrennung des Dibrom-bernsteinsäurenitriks machten.

Nach nochmaliger Rektifikation wurden die physikalischen Konstanten bestimmt.

$$\text{Sdp.}_{25} = 91^\circ; d_4^{11,2} = 1.4319; d_4^{20} = 1.420; n_\alpha = 1.50837, n_D = 1.51225, n_\beta = 1.52242, n_\gamma = 1.53138 \text{ bei } 11.2^\circ, n_D^{20} = 1.5083.$$

	M_a	M_D	$M_B - M_a$	$M_T - M_a$
Ber. für $C_4H_2N^{+}Cl_3^-$ = (64.02) . . .	34.38	34.58	0.66	1.05
Gef.	35.50	35.73	0.82	1.34

$$\begin{array}{cccccc} \text{EM} & . & . & . & . & +1.12 & +1.15 & +0.16 & +0.29 \\ \text{E}\Sigma & . & . & . & . & +0.66 & +0.67 & +24\% & +28\% \end{array}$$

11) B. 55, 1256 Anm. [1922].

γ,γ,γ-Trichlor-crotonsäureanilid: Eine Lösung von 1.5 g frisch destilliertem Anilin in 10 ccm trocknem Äther versetzte man mit 1.5 g Chlorid, verdunstete den Äther, verrieb den Rückstand mit verd. Salzsäure und kry stallisierte ihn aus verd. Alkohol und darauf aus Benzol + Leichtbenzin um.

Permutterglänzende Blättchen vom Schmp. 162.5—163.5°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie die des Amids.

0.1063 g Sbst.: 5.3 ccm N (23°, 756 mm).

C₁₀H₈O N Cl₃. Ber. N 5.3. Gef. N 5.6.

II. γ,γ-Dichlor-crotonsäure.

Die Darstellung der Säure ist in der voranstehenden Abhandlung beschrieben. Aus Leichtbenzin krystallisiert sie bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in zentimeterlangen, wasserklaren, schiefwinkligen Prismen, die bei 42—43° schmelzen. Ihr Siedepunkt liegt unter 18 mm Druck bei 130°, unter 12 mm bei 123°. In Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist der Körper leicht löslich, weniger in kaltem Leichtbenzin, schwer in kaltem Wasser.

Verbrennung nach Dennstedt: 0.1779 g Sbst.: 0.2036 g CO₂, 0.0474 g H₂O, 0.0803 g Cl. — Chlor-Bestimmung nach Baubigny-Chavanne: 0.0662 g Sbst.: 8.6 ccm "/_{10} -AgNO₃.

C₄H₄O₂Cl₂. Ber. C 31.0, H 2.6, Cl 45.8.

Gef. » 31.2, » 3.0, » 45.1, 46.1.

$d_4^{99.1} = 1.3331$, daraus $d_4^{99.4} = 1.3327$; $n_a = 1.45680$, $n_D = 1.45966$, $n_B = 1.46777$, $n_\gamma = 1.47565$ bei 99.4°.

	M _a	M _D	M ^β —M _a	M _γ —M _a
Ber. für C ₄ H ₄ O' O" Cl ₂ (154.95) . . .	31.29	31.48	0.61	0.97
Gef.	31.65	31.82	0.66	1.12
EM	+ 0.36	+ 0.34	+ 0.05	+ 0.15
EΣ	+ 0.23	+ 0.22	+ 8%	+ 15%

Bei längerer Berührung mit Wasser spaltet die Dichlor-crotonsäure im Gegensatz zur dreifach gechlorten Säure nur spurenweise Salzsäure ab. Erwärmst man sie mit Natronlauge, so färbt sich die Lösung erst gelb, dann braun und nimmt schließlich eine tief rotbraune Farbe an. Aus neutraler Lösung fällt auf Zusatz von Silbernitrat das weiße Silbersalz der Säure. Erhitzt man es mit Wasser, so scheidet sich Chlorsilber ab; gleichzeitig bildet sich ein Silberspiegel und die Lösung rötet fuchsin schweflige Säure.

Umwandlung in Bernsteinsäure: Als man 3 g Dichlor-crotonsäure in 10 ccm konz. Schwefelsäure löste, die durch eine Kältemischung gekühlt war, begannen sich alsbald feine Nebel von Salzsäure zu entwickeln und nach einigen Minuten rötete sich ein mit Wasser verdünnter Tropfen der Lösung auf Zusatz von fuchsin-schwefliger Säure. Nach etwa 10 Min. war diese Aldehydreaktion am stärksten, nach weiteren 10 Min. trat sie nicht mehr ein. Als man jetzt die Flüssigkeit auf Eis tropfen ließ, fiel rein weiße Bernsteinsäure aus, die roh bei 180°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 184° schmolz. Die Ausbeute betrug 2 g = 88% d. Th.

α, β-Dibrom-γ,γ-dichlor-buttersäure: Ließ man zu einer Lösung von Dichlor-crotonsäure in Chloroform unter Kühlung die äquimolekulare Menge Brom, gleichfalls mit Chloroform verdünnt, zutropfen, so

wurde im Sonnenlicht das Brom sehr rasch aufgenommen, ohne daß sich mehr als Spuren von Halogenwasserstoff entwickelten. Beim freiwilligen Verdunsten schied sich das entstandene Bromid in glänzenden Blättchen ab, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol + Leichtbenzin konstant bei 120—121° schmolzen, jedoch bereits etwas früher erweichten.

Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, mäßig in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Benzin.

0.0990 g Sbst.: 0.2064 g AgCl + AgBr; statt ber. 0.2083 g.

γ, γ -Dichlor-crotonsäure-äthylester: Eine Lösung von 25 g Trichlorcrotonsäure-äthylester in 20 ccm Alkohol versetzte man mit so viel Wasser, daß der Ester eben noch gelöst blieb, gab 14 g Eisessig hinzu, erwärme auf 50—60° und trug darauf Zinkstaub ein. Die ersten Anteile lösten sich unter lebhafter Erwärmung, die sich bis zum Aufsieden des Gemisches steigerte. Nachdem im Laufe von 1/2 Stde. 8.5 g Zinkstaub zugegeben waren, blieb weiterer Zusatz wirkungslos.

Man erwärme die Flüssigkeit noch bis zur völligen Klärung, filtrierte, goß in 100 ccm Wasser ein, stumpfte die überschüssige Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion mit Soda ab und zog mehrfach mit Äther aus. Nachdem die Lösung von dem Rest der Essigsäure befreit und über Natriumsulfat getrocknet worden war, verjagte man den Äther und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Unter 20 mm Druck ging der Dichlor-croton-säure-äthylester konstant bei 91° über; bei einer zweiten Destillation siedete er unter 12 mm Druck bei 82°. Die Ausbeute betrug 18 g = 90% d. Th.

0.1423 g Sbst.: 0.2043 g CO₂, 0.0590 g H₂O. — 0.0991 g Sbst.: 10.9 ccm "/_{10} -AgNO₃.

C₆H₈O₂Cl₂. Ber. C 39.3, H 4.4, Cl 38.8.

Gef. • 39.2, » 4.6, » 39.0.

$d_4^{16.6} = 1.2323$; $d_4^{20} = 1.229$; $n_a = 1.46096$, $n_D = 1.46347$, $n_\beta = 1.47098$, $n_\gamma = 1.47711$ bei 16.6°; $n_D^{20} = 1.4619$.

	M _a	M _D	M _β —M _a	M _γ —M _a
Ber. für C ₆ H ₈ O ² O ² Cl ₂ (182.98) . . .	40.60	40.83	0.75	1.20
Gef.	40.74	40.93	0.76	1.22
E M	+ 0.14	+ 0.10	+ 0.01	+ 0.02
E Z	+ 0.08	+ 0.05	+ 1%	+ 2%

Ein Präparat des Esters, das nicht durch Reduktion, sondern aus der zugehörigen Säure, Alkohol und Schwefelsäure dargestellt worden war, besaß ganz ähnliche Konstanten.

Beim Aufbewahren nahm die Dichte des Esters rasch zu, und schon wenige Stunden nach der Darstellung war der anfangs scharfe Siedepunkt ganz inkonstant geworden. Nach eintägigem Stehen war die Polymerisation bereits weit vorgeschritten.

Mit Phenyl-hydrazin, Semicarbazid-Chlorhydrat und Hydroxylamin-Sulfat konnte keine Umsetzung erzielt werden.

Eine acetonische Lösung von Jodnatrum blieb auf Zusatz des Esters klar und schied auch beim Eindunsten weder Kochsalz noch Jod ab.

α, β -Dibrom- γ, γ -dichlor-buttersäure-äthylester: Der eben beschriebene Ester lagerte in Schwefelkohlenstoff augenblicklich die äquimolekulare Menge Brom an. Das Reaktionsprodukt ging bei der ersten Destillation unter 14 mm Druck bei 142—144°, bei der zweiten unter 21 mm Druck bei 158—159° über. Fast farbloses Öl von etwas stechendem Estergeruch.

0.1203 g Sbst.: 0.2319 g AgCl + AgBr, statt ber. 0.2324 g.

$d_4^{22.6} = 1.8257$; $d_4^{20} = 1.830$; $n_\alpha = 1.51936$, $n_D = 1.52233$, $n_\beta = 1.53096$, $n_\gamma = 1.53787$ bei 22.6° ; $n_D^{20} = 1.5235$.

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₆ H ₈ O ^c O ["] Cl ₂ Br ₂ (342.82)	56.28	56.58	1.02	1.64
Gef.	57.03	57.30	1.06	1.69
EM	+ 0.75	+ 0.72	+ 0.04	+ 0.05
EΣ	+ 0.22	+ 0.21	+ 4%	+ 3%

γ,γ-Dichlor-crotonsäure-methylester: Die Verbindung wurde analog wie der Äthylester durch Reduktion des Trichlor-crotonsäure-methylesters dargestellt. Aus 15 g Trichlorderivat erhielt man 11 g zweifach gechlorten Ester, d. h. annähernd 90% d.Th.

Leichtbewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem Geruch, die unter 14 mm Druck bei 77° siedet.

0.0899 g Sbst.: 10.7 ccm ${}^{\text{v}/\text{10}}$ -AgNO₃.

C₅H₆O₂Cl₂. Ber. Cl 42.0. Gef. Cl 42.2.

$d_4^{17.7} = 1.3050$, $d_4^{20} = 1.302$; $n_\alpha = 1.46744$, $n_D = 1.47040$, $n_\beta = 1.47811$, $n_\gamma = 1.48442$ bei 17.7° ; $n_D^{20} = 1.4694$.

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₅ H ₆ O ^c O ["] Cl ₂ (168.77)	36.00	36.21	0.68	1.09
Gef.	35.96	36.15	0.70	1.11
EM	-0.04	-0.06	+ 0.02	+ 0.02
EΣ	-0.02	-0.04	+ 3%	+ 2%

Da der Ester statt der zu erwartenden Exaltationen sogar leichte Depressionen aufweist, müssen die erhaltenen Werte als fragwürdig angesehen werden.

α,β-Dibrom-γ,γ-dichlor-buttersäure-methylester: Wurde aus den Komponenten in Schwefelkohlenstoff-Lösung dargestellt. Unter 19 mm Druck siedete das Bromid bei 145° und erstarrte in der Vorlage zu farblosen Blättchen, die bei 33 — 35° schmolzen. Zweimaliges Umkristallisieren aus Leichtbenzin erhöhte den Schmelzpunkt auf 37° , jedoch erweichte die Substanz einige Grade vorher. Bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels schied sich der Körper in durchsichtigen quadratischen Tafeln aus. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, etwas schwerer in Leichtbenzin.

0.1491 g Sbst.: 0.2979 g AgCl + AgBr; statt ber. 0.3003 g.

γ,γ-Dichlor-crotonsäurechlorid: Man trug Dichlor-crotonsäure in die 4-fache Menge eiskaltes Thionylchlorid ein, erwärmt zur Vervollständigung der Umsetzung 4 Stdn. zum gelinden Sieden und verjagte das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum. Das Reaktionsprodukt ging unter 12 mm Druck bei 66 — 67° als fast farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch über.

0.0700 g Sbst.: 12.1 ccm ${}^{\text{v}/\text{10}}$ -AgNO₃.

C₄H₃OCl₃. Ber. Cl 61.3. Gef. Cl 61.3.

$d_4^{19.6} = 1.4429$; $d_4^{20} = 1.442$; $n_\alpha = 1.49547$, $n_D = 1.49928$, $n_\beta = 1.50818$, $n_\gamma = 1.51674$ bei 19.6° ; $n_D^{20} = 1.4991$.

	M _α	M _D	M _β —M _α	M _γ —M _α
Ber. für C ₄ H ₃ O ^c O ["] Cl ^{Ac} (173.40)	34.98	35.19	0.71	1.13
Gef.	35.07	35.30	0.76	1.27
EM	+ 0.09	+ 0.11	+ 0.05	+ 0.14
EΣ	+ 0.05	+ 0.06	+ 7%	+ 12%

γ, γ -Dichlor-crotonsäure-amid: Der Körper wurde in entsprechender Weise wie das dreifach gechlorten Amid dargestellt und gereinigt.

Die Substanz krystallisiert aus Benzol + Leichtbenzin in glänzenden Nadeln, aus verd. Methylalkohol in Blättchen. Schmp. 82—83°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, mäßig in warmem Wasser, schwer in Benzin.

0.0393 g Sbst.: 5.1 ccm n_{10} -AgNO₃. — 0.0896 g Sbst.: 7.2 ccm N (23°, 756 mm).
 $C_4H_5ONCl_2$. Ber. N 9.1, Cl 46.1.
 Gef. » 9.0, » 46.0.

α, β -Dibrom- γ, γ -dichlor-buttersäure-amid: Die Anlagerung von Brom an das Amid in Chloroform fand im Sonnenlicht rasch statt, und beim Verdunsten der Lösung schied sich das Bromid in glänzenden Blättchen ab, die man aus wenig Benzol umkristallisierte. Bei mäßig raschem Erhitzen schrumpft der Körper bei etwa 156—157° zusammen und zersetzt sich bei 162° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, mäßig in Benzol, schwer in Wasser und Benzin.

0.1089 g Sbst.: 0.2279 g AgCl + AgBr; statt ber. 0.2298 g.

γ, γ -Dichlor-crotonsäure-anilid: In die ätherische Lösung des Säurechlorids ließ man frisch destilliertes Anilin tropfen und schüttelte nach kurzem Stehen mehrfach mit Wasser durch. Beim Verdunsten des Äthers schied sich das Anilid in langen, seideglänzenden Nadeln aus und schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol + Leichtbenzin konstant bei 83°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, schwer in Leichtbenzin, unlöslich in Wasser.

0.0916 g Sbst.: 8.0 ccm n_{10} -AgNO₃.
 $C_{10}H_9ONCl_2$. Ber. Cl 30.8. Gef. Cl 31.0.

γ, γ -Dichlor-crotonsäurenitril: Wurde wie das dreifach gechlorten Nitril dargestellt. Farbloses Öl, das angenehm nach Mandeln riecht. Sdp.₁₂ = 82—83°; Sdp.₂₁ = 93.5—93.8°.

0.1214 g Sbst.: 17.8 ccm n_{10} -AgNO₃. — 0.1318 g Sbst.: 12.2 ccm N (24°, 747 mm).
 $C_4H_3NCl_2$. Ber. N 10.3, Cl 52.2.
 Gef. • 10.2, ▶ 52.0.

$$d_4^{20.0} = 1.3049; n_a = 1.49369, n_D = 1.49735, n_\beta = 1.50714, n_\gamma = 1.51500 \text{ bei } 20^\circ.$$

	M _a	M _D	M _β —M _a	M _γ —M _a
Ber. für $C_4H_3N^{+}Cl_2^-$ (185.95)	29.54	29.71	0.58	0.91
Gef.	30.31	30.51	0.70	1.11
E M	+ 0.77	+ 0.80	+ 0.12	+ 0.20
E Z	+ 0.57	+ 0.59	+ 21%	+ 22%

III. Maleinaldehydsäure oder α -Keto- α' -oxy- α, α' -dihydro-furan oder γ -Oxy- Δ^1 -crotonlacton.

Die nach den Angaben von Fecht dargestellte rohe Säure ging unter einem Druck von $1\frac{1}{2}$ —2 mm und bei einer Badtemperatur von 130—140° bei 108—110° als schwachgelbes Öl über, das in der Vorlage zu harten Kry stallnadeln erstarrte. Nachdem etwa $\frac{2}{3}$ der Substanz übergegangen waren, stieg das Thermometer langsam, und die weiteren Anteile lieferten kein reines Produkt mehr. Im Kolben verblieb ein erheblicher, dunkler Rückstand. Zur Reinigung versetzte man eine ziemlich konz. ätherische Lösung der Säure mit so viel Leichtbenzin, daß bei 35—40° alles gelöst war, und

brachte die Lösung darauf in eine Kältemischung. Die Verbindung schied sich alsdann in völlig weißen Blättchen ab, die den richtigen Schmp. 55° besaßen. Die Ausbeute an destilliertem Produkt betrug nur die Hälfte der von Fecht erzielten, vermutlich deshalb, weil Fecht die Destillation unter dem wesentlich niedrigeren Druck von 0.1—0.3 mm ausführen konnte.

$d_4^{89.2} = 1.2622$, daraus $d_4^{89.3} = 1.2621$; $n_a = 1.45349$, $n_D = 1.45632$, $n_p = 1.46464$ bei 99.3°¹²⁾.

	M _a	M _D	M _p —M _a
Ber. für C ₄ H ₄ O ¹ O ² O ³ (100.03)	21.06	21.18	0.40
Gef.	21.44	21.56	0.46
EM	+ 0.38	+ 0.38	+ 0.06
EΣ	+ 0.38	+ 0.38	+ 13%

Fuchsinschweflige Säure wird durch Maleinaldehydsäure nicht so stark gerötet wie durch einfache Fettaldehyde; auch tritt das Maximum der Färbung erst nach geraumer Zeit ein. Ähnlich verhält sich die o-Phthalaldehydsäure.

Als 1 g Maleinaldehydsäure in 10 ccm eiskalter Schwefelsäure gelöst wurde, trat nach wenigen Minuten die Aldehydreaktion nicht mehr ein. Die Lösung verfärbte sich rasch und sah am nächsten Tage fast schwarz aus. Man goß das Gemisch auf Eis und schüttelte mit Äther aus, jedoch konnte kein bestimmtes Umwandlungsprodukt gefaßt werden. Insbesondere war das Suchen nach Bernsteinsäure vergeblich.

p-Nitrophenyl-hydrazon: Durch salzaures *p*-Nitrophenyl-hydrazin wird die Maleinaldehydsäure aus konz. Lösungen sofort gefällt. In dünnen Lösungen — 1:200 und noch schwächeren — tritt zunächst eine opalisierende Trübung auf, die sich allmählich zu citronengelben Flocken verdichtet. Das gut ausgewaschene und auf dem Wasserbad getrocknete Produkt schmolz — langsam erhitzt — bei 221° und besaß den für die Formel eines Nitrophenyl-hydrazons der Maleinaldehydsäure berechneten Stickstoffgehalt.

0.0793 g Sbst.: 12.5 ccm N (17°, 749 mm).

C₁₀H₉O₄N₃. Ber. N 17.9. Gef. N 17.9.

Der Körper ist im allgemeinen schwer löslich. Aus Nitrobenzol scheidet er sich in kleinen Prismen ab. Auch aus viel Alkohol läßt er sich umkrystallisieren und bildet dann ziegelrote, mikroskopische Prismen und Nadelchen. In diesem Zustand enthält die Verbindung 1 Mol. Krystall-Alkohol und schmilzt bereits bei 211—212°.

0.0733 g Sbst.: 9.85 ccm N (18°, 745 mm). — 0.0703 g Sbst.: 9.4 ccm N (18° 745 mm).

C₁₀H₉O₄N₃ + C₂H₆O. Ber. N 14.9. Gef. N 15.1, 15.1.

Marburg, Chemisches Institut.

¹²⁾ H_y war wegen der Gelbfärbung der Schmelze nicht zu sehen.