

2) Ueber symmetrisches Tetrachloraceton;

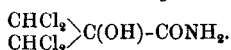
von S. Levy und A. Curchod.

Vor Kurzem haben wir *) einige Abkömmlinge des aus der Chloranilsäure neben Tetrachlordiacetyl entstehenden *symmetrischen vierfach gechlorten Acetons* beschrieben, von denen das Blausäure-Additionsproduct $(\text{CHCl}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CN}$ als Ausgangsmaterial zur Darstellung der symmetrischen Tetrachloroxyisobuttersäure und ihrer Derivate einiges Interesse in Anspruch nimmt. Versuche vom Tetrachloracetoncyanhydrin durch Einwirkung von Salzsäure direct zur entsprechenden Oxysäure zu gelangen hatten uns schon seit einiger Zeit beschäftigt, sind aber bisher immer daran gescheitert, dafs wesentlich Rückbildung von Tetrachloraceton eintrat. Dagegen gelingt diese Umwandlung, wenn man zunächst das Amid der Tetrachloroxyisobuttersäure darstellt und letzteres alsdann unter Druck mit Salzsäure behandelt. Die Darstellung des Tetrachloroxyisobuttersäureamids, wie wir es früher durch 40 stündiges Erhitzen des Nitrils mit einem Gemisch von 2 Th. concentrirter Salzsäure und 1 Th. Wasser im Wasserbade am Rückflusskühler erhalten haben, gab so unbefriedigende Ausbeute (3 g Nitril lieferten neben zurückgebildetem Aceton nur 0,4 g Amid), dafs wir unser Augenmerk in erster Linie auf die Auffindung einer geeigneten Methode zur Bereitung dieses Amids richten mußten. Versuche, das Nitril (1 g) durch mehrtägiges Erhitzen mittelst Salzsäure (8 g von 1,16 spec. Gewicht) im geschlossenen Rohre bei verschiedenen, innerhalb 100 bis 130° liegenden Temperaturen glatt in Amid überzuführen, hatten ebenso wenig Erfolg, indem wiederum Rückbildung von Tetrachloraceton stattfand und neben braunen, humusartigen Substanzen nur wenig Amid erhalten werden

*) Diese Annalen **252**, 330.

konnte. Ohne Schwierigkeit und in quantitativer Ausbeute bildet sich diese Verbindung bei Anwendung der bereits in der vorhergehenden Abhandlung erwähnten Methode von Pinner und Fuchs.

Symmetrisches Tetrachloroxyisobuttersäureamid,



Das Nitril*) wurde in der gerade nothwendigen Menge

*) Bei dieser Gelegenheit sei noch die Beschreibung des leicht zugänglichen und für das symmetrische Tetrachlorcyanhydrin charakteristischen *Acetylderivats* eingeschaltet. Dasselbe entsteht durch dreistündiges Erhitzen des Nitrils (2 g) mit der dreifachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler. Nachdem der größte Theil des überschüssigen Essigsäureanhydrids durch Destillation entfernt ist, scheidet sich die Acetylverbindung beim Behandeln mit Wasser in krystallinischem Zustande braun-gefärbt aus. Behufs ihrer Reinigung wurde sie aus Aether krystallisirt, nach dessen Verdunsten sie als bräunliches Oel zurückbleibt, das nur schwer krystallisirt und am besten durch Einstellen in eine Kältemischung zum Erstarren gebracht wird. Die auf Thontellern gut abgepresste Krystallmasse wird nach wiederholtem Krystallisiren aus Aether unter Zuhülfenahme von Thierkohle farblos und bildet dann tafelförmig ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 45 bis 47°. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich die Verbindung und ihr Dampf besitzt einen stechenden, dem Tetrachloraceton sehr ähnlichen Geruch. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol, weniger in Ligroin, unlöslich in Wasser. Mit Salzsäure behandelt, liefert sie schon in der Kälte Tetrachloroxyisobuttersäureamid.

I. 0,1776 g gaben 0,174 CO₂ und 0,0335 H₂O.

II. 0,1691 g „ mit Kalk geglüht 0,368 AgCl, entspr. 0,09104 Cl.

III. 0,2448 g gaben bei 18° und 718 mm Druck 11,5 cbcm Stickgas.

	Berechnet für C ₆ H ₅ Cl ₄ NO ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	27,17	26,73	—	—
H	1,88	2,09	—	—
Cl	53,58	—	53,83	—
N	5,28	—	—	5,14.

Eisessig gelöst, die doppelte Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt und das trübe dicke Gemisch während einiger Augenblicke zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit ist dann dunkelbraun gefärbt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Aether erhält man beim Abdunsten des Lösungsmittels das Amid noch verunreinigt mit braunen öligen Substanzen. Durch Abpressen auf Thonplatten von denselben befreit, wird es aus Benzol oder Aether krystallisirt und zeigt dann den schon früher angegebenen Schmelzpunkt von 156° . Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die bereits ermittelte Zusammensetzung $C_4H_5Cl_4NO_2$.

0,1658 g gaben bei 18° und 727 mm 8,5 cbem Stickgas.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_4H_5Cl_4NO_2$	
N	5,80	5,68.

Hinsichtlich der Eigenschaften des Amids ist noch zu bemerken, dafs es besonders schön aus Aether krystallisirt und zwar in Form vierseitiger hohler Pyramiden. Alkohol nimmt es leicht auf. Benzol löst es schwerer. Auch aus Chloroform, in dem es nur in geringer Menge löslich ist, erhält man es gleichfalls in gut ausgebildeten durchsichtigen prismatischen Krystallen. In Ligroin ist es unlöslich.

Verhalten des Tetrachloroxyisobuttersäureamids gegen kohlen-saures Natron. — Uebergiefst man das völlig einheitliche und gut krystallisirte Säureamid mit Sodalösung, so tritt schon nach wenigen Augenblicken sichtliche Veränderung ein und in der über den Krystallen des Amids stehenden Flüssigkeit beginnt die Abscheidung haarfeiner Nadelchen, die sich zusehends vermehren, so dafs die Lösung schliesslich, wenn sie nicht zu verdünnt ist, zu einer breiartigen Masse gesteht. Nach Verlauf einiger Stunden sind die dicken Krystalle des Amids verschwunden und ganz in die neue Verbindung umgewandelt. Abfiltrirt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen, krystallisirt sie aus siedendem Wasser,

in dem sie ziemlich leicht löslich ist, beim Erkalten sogleich in farblosen seideglänzenden Nadelchen, die fächerartig aneinander gereiht sind. Dieselbe verflüchtigt sich schon unter 100° und schmilzt bei 127° zu einer farblosen Flüssigkeit; in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. In Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol löst sie sich leicht, weniger in siedendem Schwefelkohlenstoff; kochendes Ligroin nimmt dieselbe nur schwer auf und läßt sie beim Erkalten gleichfalls in Form von Nadeln ausfallen.

I. 0,1776 g gaben 0,1516 CO_2 und 0,0364 H_2O .

II. 0,0826 g „ mit Kalk geglüht 0,1755 AgCl , entspr. 0,0434 Cl .

III. 0,1369 g „ 0,2894 AgCl , entspr. 0,071593 Cl .

IV. 0,0868 g „ mit Kalk geglüht, mafsanalytisch 0,04526 Cl^*).

V. 0,1495 g „ bei 20° und 726 mm Druck 9,2 cbcm Stickgas.

Berechnet für		Gefunden				
$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_2$		I.	II.	III.	IV.	V.
C	23,47	23,28	—	—	—	—
H	1,95	2,27	—	—	—	—
Cl	52,08	—	52,54	52,29	52,14	—
N	6,84	—	—	—	—	6,75
O	15,66	—	—	—	—	—

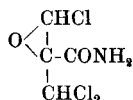
Danach kommt der Verbindung die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{NO}_2$ zu, sie enthält also ein Molecul Salzsäure weniger als das Ausgangsmaterial und ist gemäß der Gleichung



entstanden. Eine solche Abspaltung von Salzsäure findet bekanntlich auch bei der Bildungsweise der Alkylenoxyde aus den Haloïdestern mehratomiger Alkohole**) statt, und es ist danach sehr wahrscheinlich, daß unsere Verbindung dieser von A. Würtz entdeckten Körpergruppe angehört und als *Amid der Trichlorpropylenoxydcarbonsäure*

*) Diese Bestimmung verdanken wir der Freundlichkeit des Herrn stud. P. Duden.

) Würtz, diese Annalen **108, 84 und **110**, 125; Reboul, a. a. O. Supplbd. **1**, 221.



aufzufassen ist. Ueberraschend aber ist im Vergleich mit den von Würtz und Reboul zur Darstellung von Aethylenoxyd resp. Epichlorhydrin ausgeführten Versuchen, bei welchen mit concentrirter Kalilösung in der Wärme operirt wird und bei welchen die Ausbeute*) hinter der theoretischen beträchtlich zurückbleibt, wie leicht in diesem Falle bei fast quantitativ verlaufender Reaction die Abspaltung von Salzsäure erfolgt.

Symmetrische Tetrachloroxyisobuttersäure,
 $(\text{CHCl}_2)_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}.$

Zur Umwandlung des Tetrachloroxyisobuttersäureamids in die Säure verfahren wir in der Weise, daß wir jenes mit seinem 6 bis 8fachen Gewicht Salzsäure vom spec. Gewicht 1,16 im geschlossenen Rohre bei 110 bis 120° erhitzen. Es bedurfte einer längeren (4 bis 5 Tage) Digestion, um die Umsetzung so weit zu führen, daß die Mischung kein Amid mehr enthielt. Der braungefärbte nach verbranntem Zucker riechende Röhreninhalt wurde dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, durch wiederholtes Hinzufügen von Wasser und Verdampfen die Salzsäure entfernt und dem trockenen Rückstand die Säure durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Da sich beim Abdampfen der salzsauren Lösung auch ein Theil der gebildeten Säure verflüchtigt, ist es rathsamer den Röhreninhalt direct mit Aether zu behandeln. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure als ölige Flüssigkeit von bräunlich gelber Farbe, die beim längeren Stehen im Vacuum über Schwefelsäure fest wird, an der Luft

*) Claus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 556.

jedoch bald wieder den flüssigen Zustand annimmt. Die Analyse des so erhaltenen Rohproducts, welches sich in kohlen-saurem Natron klar auflöst, zeigte, dafs wir die gesuchte Säure, wenn auch noch nicht ganz rein, unter Händen hatten.

I. 0,2892 g gaben 0,2166 CO₂ und 0,0553 H₂O.

II. 0,1383 g " 0,1034 " " 0,0293 "

	Berechnet für C ₄ H ₄ Cl ₄ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	19,82	20,42	20,32
H	1,65	2,10	2,3.

Behufs ihrer Reindarstellung wurde die rohe Säure mittelst kohlen-saurem Kali in das Kaliumsalz verwandelt, das gut kry-stallisirte Salz in verdünnter Salzsäure gelöst und der klaren Lösung die Säure durch Aether entzogen. Die nach dem Abdunsten des Aethers im Vacuum nunmehr sehr bald in Form langer seidenglänzender Nadeln erstarrende Säure ist farb-los und verflüchtigt sich nicht mehr an feuchter Luft. Aus kochendem Ligröin, worin sie sehr schwer löslich ist, erhält man sie in breiten durchsichtigen Nadeln, die über Schwefel-säure und auch an der Luft matt und undurchsichtig werden. Die Analyse der aus Ligröin krystallisirten und über Schwefel-säure getrockneten Substanz lieferte Werthe, die scharf mit den berechneten stimmen.

I. 0,1472 g gaben 0,1052 CO₂ und 0,0268 H₂O.

II. 0,131 g " 0,095 " " 0,024 "

III. 0,1444 g " mit CaO geglüht 0,3429 AgCl, entsprechend 0,08483 Cl.

IV. 0,1377 g gaben mit CaO geglüht 0,3254 AgCl, entsprechend 0,0805 Cl.

	Berechnet für C ₄ H ₄ Cl ₄ O ₃	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	19,82	19,49	19,77	—	—
H	1,65	2,02	2,03	—	—
Cl	58,71	—	—	58,74	58,45
O	19,82	—	—	—	—

Die symmetrische Tetrachloroxyisobuttersäure schmilzt zwischen 69 und 71° zu einer farblosen Flüssigkeit, die einige Grade unterhalb des Schmelzpunkts wieder fest wird. Sie löst sich leicht in Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol und wird wie von Ligroin auch von Schwefelkohlenstoff selbst in der Wärme nur schwer aufgenommen.

Die Charakterisirung der Tetrachloroxyisobuttersäure durch ihre Salze muß sich bei der geringen Menge Material, die uns zur Verfügung stand, vorläufig auf die Beschreibung des zur Reindarstellung der Säure benutzten Kaliumsalzes beschränken. Dasselbe wurde in der Weise gewonnen, daß eine abgewogene Menge der Säure, gelöst in wenig Wasser, mit der berechneten Menge kohlensaurem Kali gleichfalls in wässriger Lösung versetzt und die filtrirte concentrirte Lösung im Vacuum über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen wurde. Jedes Erwärmen der Lösung ist zu vermeiden, da das Salz hierdurch unter intensiver Braunfärbung der Flüssigkeit Zersetzung erfährt. Die aus sehr concentrirter Lösung ausgeschiedenen Krystalle des Kaliumsalzes wurden nach dem Abpressen durch wiederholte Krystallisation aus Wasser gereinigt und durch freiwilliges Verdunsten der concentrirten Lösung in völlig farblosen durchsichtigen Prismen erhalten. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und wird von Alkohol nur schwer aufgenommen.

0,3183 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,1028 K_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$(CHCl_2)_2 \cdot C(OH) \cdot COOK$	
K	13,93	14,47.

Der geringe Ueberschuß von Kalium rührt jedenfalls von der Schwierigkeit her, das in Wasser sehr leicht lösliche Salz vollkommen von den letzten Spuren Mutterlauge zu trennen.