Condensation von Butyrychloral und Butyrylchloralhydrat mit Malonsäure;

von *Adolf Riedel* und *Erich Straube*.¹⁾

Aldehyde und Malonsäure reagiren mit einander bei Gegenwart geeigneter Condensationsmittel, wie Pyridin, Chinolin, Eisessig, conc. Salzsäure u. a. m. unter Bildung unbeständiger β -Oxydicarbonsäuren, deren Zersetzung nach drei Richtungen hin erfolgen kann:

- I. Es spalten sich Kohlendioxyd und Wasser ab und es entstehen $\alpha\beta$ -ungesättigte Monocarbonsäuren. Dieser Zerfall tritt am häufigsten ein. Als Beispiele seien erwähnt: Sorbinsäure,²⁾ Vinylacrylsäure,³⁾ Muconsäure⁴⁾ und Cinnamenylacrylsäure.⁵⁾
- II. Die Oxydicarbonsäure verliert Wasser, wie bei der Bildung der Cinnamylidenmalonsäure⁶⁾ und Crotonalmalonsäure⁷⁾ festgestellt wurde.
- III. Es findet nur Abspaltung von Kohlendioxyd statt und man erhält eine β -Oxymonocarbonsäure.

¹⁾ Inaug.-Dissert. Halle a. S. 1908.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2140 (1900).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1136 (1902).

⁴⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1147 (1902).

⁵⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2137 (1902).

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4318 (1903).

⁷⁾ Diese Annalen **361**, 89 (1908).

Dieser letzte Fall wurde zuerst von Garzarolli v. Thurnlackh⁸⁾ beobachtet und zwar bei der Condensation von Chloral mit Malonsäure. Er erhielt dabei statt der erwarteten γ -Trichlorcrotonsäure die β -Oxy- γ -trichlorbuttersäure. Dieselben Beobachtungen machte nach ihm Doeblner,⁹⁾ der bei der Einwirkung von Chloral auf Aethyl- und Benzylmalonsäure nicht die Homologen der Trichlorcrotonsäure, sondern die der Trichloroxybuttersäure bekam. Nach den bis jetzt bekannten Beispielen verläuft der Process nur bei der Anwendung halogenirter Aldehyde in der unter III. erwähnten Weise. Das im Molekül vorhandene Halogen scheint somit den Verlauf der Reaction nach dieser Richtung zu beeinflussen. Die β -Oxysäuren zeichnen sich im Allgemeinen durch die Leichtigkeit aus, mit der sie unter Abspaltung von Wasser in ungesättigte Säuren übergehen. Mit dem Eintritt des Halogens ist die Tendenz zur Wasserabspaltung stark vermindert.

Es war nun für uns von Interesse, zu untersuchen, ob auch andere halogenirte Aldehyde das dem Chloral analoge Verhalten zeigen. Als Beispiel wählten wir das Butyrylchloral, $\text{CH}_3\text{—CHCl—CCl}_2\text{—CHO}$, welches nach der Vorschrift von Krämer und Pinner¹⁰⁾ leicht zugänglich ist.

Bei den Versuchen mit Butyrylchloral, Malonsäure und Pyridin fanden wir, dass der freie Aldehyd nicht erforderlich ist. Sein Hydrat lässt sich sehr gut mit Malonsäure und Pyridin condensiren und liefert wesentlich bessere Ausbeuten als jener. Der Verlauf der Reaction kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

⁸⁾ Wiener Monatsh. 12, 557 (1891).

⁹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2733 u. ff. (1905).

¹⁰⁾ Diese Annalen 179, 26 (1875).

Es entsteht also eine β -Oxy- γ -dichlor- δ -monochlor-capronsäure.

Die Reaction verläuft auch in diesem Falle in der Richtung III. Die entstandene β -Oxycarbonsäure ist gegen wasserabspaltende Mittel, wie conc. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid, in der Kälte sehr widerstandsfähig; selbst bei tagelangem Stehen der Mischung wirken diese Agentien nicht ein. Dagegen tritt in der Wärme vollständige Zersetzung ein. Erst durch Behandlung des Natriumsalzes der Säure mit Essigsäureanhydrid oder durch Verreiben derselben mit Phosphorpentachlorid in einer trocknen Reibschale gelingt es, 1 Mol. Wasser abzuspalten, und man erhält die entsprechende ungesättigte Säure bzw. ihr Chlorid. Die Anwesenheit von Halogen im Molekül hat daher auch in diesem Falle bewirkt, dass die β -Oxysäure nur sehr schwer in die ungesättigte Säure übergeht.

Die Oxysäure giebt ein gut krystallisirendes Natrium-salz, welches durch Erwärmen mit Methylalkohol oder Aethylalkohol und Schwefelsäure die entsprechenden Ester liefert. Lässt man auf die freie Säure, wie schon erwähnt, Phosphorpentachlorid einwirken, so erhält man nicht das Chlorid einer Tetrachlorcapronsäure, $\text{CH}_3\text{—CHCl—CCl}_2\text{—CH—CH}_2\text{—COCl}$, sondern das Chlorid der Trichlordihydrosorbinsäure. Sie verhält sich daher in dieser Beziehung wie die Aethylenmilchsäure und andere β -Oxysäuren.

Versuche, aus der Säure 1 Mol. Chlorwasserstoff abzuspalten und so zu einer Dichloroxydihydrosorbinsäure, $\text{CH}_3\text{—CCl=CCl—CHOH—CH}_2\text{COOH}$, zu gelangen, verliefen ergebnisslos.

Die Trichlordihydrosorbinsäure wird durch Oxydation gespalten, und es resultirt die Trichlorbuttersäure, $\text{CH}_3\text{—CHCl—CCl}_2\text{—COOH}$. Dadurch ist die Lage der Doppelbindung in Bezug auf das Carboxyl bestimmt. Eigenthümlicher Weise lagert die ungesättigte Säure kein Brom an, wie zu erwarten wäre. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird die Säure zur n-Capronsäure reducirt.

Da letztere eine unverzweigte Kette von sechs Kohlenstoffatomen enthält, so muss diese sowohl in der Oxy-säure, als auch in der daraus entstandenen ungesättigten Säure vorhanden sein. Zur näheren Identificirung der Capronsäure wurde ihr Silbersalz dargestellt und analysirt. Versuche, aus der Trichlorhydrosorbinsäure durch Abspaltung eines Mol. Chlorwasserstoff die Dichlorsorbinsäure, $\text{CH}_3\text{—CCl=CCl—CH=CH—COOH}$, zu erhalten, misslangen. Dagegen glückte es uns, durch Einwirkung von Zinkstaub auf die Säure und ihren Aethylester zwei Atome Chlor abzuspalten; wir erhielten γ -Chlorsorbinsäure, $\text{CH}_3\text{—CH=CCl—CH=CH—COOH}$, und ihren Aethylester.

Condensation von Butyrylchlorid mit Malonsäure.

20 g Butyrylchlorid wurden mit 20 g Malonsäure und 20 g Pyridin im lebhaft siedenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung aufhörte, was nach ungefähr 3 Stunden der Fall war. Das Reactionsproduct wurde auf 0° abgekühlt und unter ständigem Umrühren in überschüssige, verdünnte Schwefelsäure von derselben Temperatur eingetragen, wobei sich eine schwarze, theerartige, nicht erstarrende Masse abschied. Sie wurde in Aether aufgenommen und blieb beim Verdunsten des Aethers im Vacuumexsiccator als braunes Oel zurück, das beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte. Der fest gewordene Rückstand wurde in Soda gelöst und behufs Entfernung des unveränderten Aldehyds und seiner Umwandlungsproducte mit Aether gut ausgeschüttelt. Die Lösung wurde hierauf mit verdünnter Schwefelsäure gut angesäuert und abermals ausgeäthert. Der so erhaltene Aetherauszug wurde über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum bei Zimmertemperatur eingedunstet. Es hinterblieb eine braune krystallinische Masse, indess in so geringer Menge, dass von ihrer weiteren Reinigung abgesehen werden musste.

Condensation von Butyrylchloralhydrat mit Malonsäure.

20 g Butyrylchloralhydrat, 20 g Malonsäure und 20 g Pyridin werden in der vorerwähnten Weise zusammen erhitzt. Das braune, zähe Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten in mit Eiswasser gekühlte, verdünnte Schwefelsäure in dünnem Strahle und unter Umrühren eingegossen, wobei farblose Blättchen ausfallen, die abgesaugt werden. Das Filtrat wird mehrmals ausgeäthert, die ätherische Lösung über Chlorcalcium getrocknet, durch Abdestilliren von Aether concentrirt und im Vacuum-exsiccator eingedunstet. Es bleibt ein gelb gefärbter, stark nach Eisessig riechender Syrup zurück, der nach längerem Stehen zu krummflächigen Krystallen erstarrt, welche in Soda gelöst werden. Zunächst bleibt die Lösung klar; schüttelt man jedoch kräftig, so fallen reichlich kleine Krystalle aus, die das Natriumsalz der Säure vorstellen. Sie werden abgesaugt und das Filtrat sorgsam ausgeäthert. Hierauf wird es wiederum unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein schwach bräunlich gefärbter, krystallinischer Brei abscheidet. Er wird abgesaugt und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Man erhält so grosse, 6seitige Blättchen. Die Säure lässt sich auch aus heissem Wasser umkrystallisiren. Da sie aber aus diesem leicht ölig ausfällt, so ist das erstere Lösungsmittel vorzuziehen. Beim freiwilligen Verdunsten ihrer wässrigen Lösung scheidet sie sich in langen, vierseitigen Prismen ab. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Aceton, unlöslich in Petroläther und schmilzt bei 102°.

I. 0,1179 g gaben 0,1320 CO₂ und 0,0435 H₂O.

II. 0,2680 g „ 0,4898 AgCl.

	Ber. für	Gef.	
	C ₈ H ₉ O ₃ Cl ₃	I	II
C	30,57	30,53	—
H	3,82	4,10	—
Cl	45,22	—	45,22

Trichloroxycapronsäures Natrium,

Dieses wird, wie oben angegeben, durch Lösen der Säure in Natriumcarbonat erhalten. Das abgesaugte Product wird mit Wasser, Weingeist und Aether gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Es bildet lange, weisse Nadeln, hat den Schmelzp. 91° und enthält 3 Mol. Krystallwasser, die es bei längerem Erwärmen auf 100° abgibt. Es ist unlöslich in Aether, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Methyl- und Aethylalkohol.

0,5535 g verloren 0,0941 H_2O .
 0,1657 g gaben 0,2259 AgCl .
 0,1644 g „ 0,0364 Na_2SO_4 .

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Cl}_3\text{Na}$	Gef.
H_2O	17,34	17,00
Cl	34,19	33,74
Na	7,38	7,17

Trichloroxycapronsäuremethylester,

5 g Natriumsalz werden in 40 ccm Methylalkohol gelöst, die Lösung mit 5 ccm conc. Schwefelsäure versetzt und 5 Stunden im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Der Methylalkohol wird dann abdestillirt, der Rückstand mit Soda und Eiswasser behandelt und der ölig-abgeschiedene Ester in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Aethers wird der Ester im Vacuum fractionirt. Er geht als farbloses, dickes, aromatisch riechendes Oel bei 150° (12 mm) über.

I. 0,1765 g gaben 0,2186 CO_2 und 0,0760 H_2O .
 II. 0,1476 g „ 0,2582 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl}_3$	Gef.	
		I	II
C	33,67	33,73	—
H	4,41	4,78	—
Cl	42,68	—	43,27

Der *Trichloroxycaprinsäureäthylester* wird in analoger Weise dargestellt. Er siedet bei 138° und 13 mm und bildet ein farbloses, angenehm riechendes Oel, das allmählich bei gewöhnlicher Temperatur zu grossen, vierseitigen Blättchen erstarrt.

0,1530 g gaben 0,2479 AgCl

	Ber. für $C_8H_{13}O_3Cl_3$	Gef.
Cl	40,42	40,08

Molekulargewichtsbestimmungen:

- I. 0,1780 g in 19,60 g Benzol gelöst gaben $\Delta_1 = 0,165$.
 II. 0,2015 g „ 29,78 g „ „ „ $\Delta_2 = 0,130$.

	Ber. für	Gef.	
	$C_8H_{13}O_3Cl_3$	I	II
Mol.-Gew.	263,5	270	255
im Mittel: Mol.-Gew. = 262,5.			

Darstellung der Trichlorhydrosorbinsäure aus trichloroxycaprinsaurem Natrium.

5 g fein pulverisirtes, wasserfreies, trichloroxycaprinsaures Natrium werden in einem Kölbchen mit 3 g Essigsäureanhydrid übergossen. Beim darauf folgenden Schütteln tritt unter starker Erwärmung Verflüssigung des Reaktionsgemisches ein. Es wird zur Vollendung der Reaction 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dabei erstarrt der Inhalt des Kölbchens in Form kleiner Nadeln. Diese werden in verdünnter Soda gelöst und die Lösung ausgeäthert. Hierauf wird sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Eindunsten des Aetherauszuges bleibt ein nach Eisessig riechender Syrup zurück, der nach kurzem Stehen im Vacuumexsiccator zu strahlig angeordneten Krystallen erstarrt. Aus Petroläther umkrystallisirt, bildet die Säure farblose Nadeln. Schmelzp. 78° .

Die Trichlorhydrosorbinsäure ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In heissem Wasser löst sie sich nur sehr schwer und krystallisirt daraus beim

Erkalten in farblosen Blättchen. Gegen Alkali und Alkalicarbonat ist sie sehr empfindlich, und es treten bei Einwirkung dieser Agentien bereits in der Kälte tiefgehende Zersetzungen ein.

- I. 0,1886 g gaben 0,1669 CO₂ und 0,0449 H₂O.
 II. 0,2026 g „ 0,2476 CO₂ „ 0,0634 H₂O.
 III. 0,1265 g „ 0,2480 AgCl.

	Ber. für C ₆ H ₇ O ₂ Cl ₃	I	II	III
C	33,10	32,84	33,33	—
H	3,22	3,60	3,48	—
Cl	48,97	—	—	48,50

Trichlorhydrosorbylchlorid,

5 g der Trichloroxysäure werden mit der gleichen Menge Phosphorpentachlorid in einer trocknen Reibschale verrieben. Unter heftiger Reaction, bei der reichlich Chlorwasserstoff entweicht, verflüssigt sich das Reaktionsgemisch. Es wird sodann rasch in einen Fractionskolben gebracht und im Vacuum destillirt. Nachdem bei 70° unter 10 mm Druck eine geringe Menge Phosphoroxychlorid übergegangen ist, steigt das Thermometer rasch auf 109°, bei welcher Temperatur das Chlorid destillirt. Durch nochmalige Fractionirung wird es gereinigt und zeigt dann den gleichen Siedepunkt.

Das Trichlorhydrosorbylchlorid bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem Chloridgeruch. Es hat die Eigenthümlichkeit, selbst im fest verschlossenen Gefässe, sich zunächst schwach blau, dann violett und schliesslich tief indigoblau zu färben. Diese Färbung ist keine Oxydationswirkung, was sich aus folgendem Versuche ergibt. 2 g Chlorid, die in absolut trockenem Aether gelöst waren, färbten sich nicht blau, als ein trockner Luftstrom durch längere Zeit hindurchgesaugt wurde. Die Ursache der Färbung konnten wir nicht ermitteln. Das Chlorid sinkt, in Wasser gebracht, als schweres Oel zu Boden, ohne sich mit dem Wasser um-

zusetzen. Erwärmt man dagegen auf dem Wasserbade, so geht das Oel langsam in Lösung, und man erhält die dem Chlorid entsprechende Säure in quantitativer Ausbeute.

0,1345 g gaben 0,3292 AgCl.

	Ber. für $C_6H_6OCl_4$	Gef.
Cl	60,17	60,55

Darstellung der Trichlorhydrosorbinsäure aus dem Trichlorhydrosorbylchlorid.

Das Chlorid wird mit Wasser versetzt und so lange im lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt, bis der Geruch nach Chlorid verschwunden ist. Dann wird die wässrige Lösung unter Umrühren in Eiswasser gegossen, die fest abgeschiedene Säure abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisirt. Sie wurde an ihrem Schmelzp. 78° und ihren Eigenschaften als identisch mit der nach der früher erwähnten Methode erhaltenen Säure erkannt.

Trichlorhydrosorbinsäureamid,

Zu conc. wässrigem Ammoniak, welches mit Eiswasser auf 0° abgekühlt ist, lässt man das Chlorid unter Umrühren zutropfen. Sofort bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser gründlich ausgewaschen wird. Das Amid krystallisirt aus Weingeist und Wasser in langen, weissen Nadeln. Schmelzp. 90° .

I. 0,1370 g gaben 8 ccm Stickgas bei 10° und 736 mm Druck.

II. 0,2065 g „ 0,4105 AgCl.

	Ber. für $C_6H_6ONCl_3$	Gef.	
		I	II
N	6,47	6,77	—
Cl	49,19	—	49,18

Trichlorhydrosorbinsäure-methylester,

Das Chlorid wird tropfenweise in die doppelte Menge mit Eiswasser gekühlten Methylalkohol eingetragen.

Zur Vervollständigung der Reaction wird dann noch 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Das Reactionsproduct, welches einen angenehmen Estergeruch besitzt, wird in mit Eis gekühlte Sodalösung vorsichtig eingetragen, das ausfallende Oel in Aether aufgenommen, dieser getrocknet, abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Dabei geht der Ester bei 122° und 9 mm Druck als farbloses Oel von fruchtähnlichem Geruche über.

I. 0,1684 g gaben 0,2263 CO₂ und 0,0626 H₂O.

II. 0,1635 g „ 0,3011 AgCl.

	Ber. für C ₇ H ₉ O ₂ Cl ₃	Gef.	
		I	II
C	36,29	36,65	—
H	3,89	4,13	—
Cl	46,00	—	45,56

Der *Trichlorhydrosorbinsäureäthylester* wird auf dieselbe Weise dargestellt. Er ist ein farbloses Oel vom Siedep. 129° bei 11 mm Druck, das in einer Kältemischung nicht erstarrt.

0,1574 g gaben 0,2747 AgCl.

	Ber. für C ₈ H ₁₁ O ₂ Cl ₃	Gef.
Cl	43,38	43,17

Oxydation der Trichlorhydrosorbinsäure.

3 g Trichlorhydrosorbinsäure werden mit viel Wasser und verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf fügt man 4 procentige Kaliumpermanganatlösung in kleinen Portionen so lange hinzu, bis die rothe Färbung bestehen bleibt. Sodann wird ausgeäthert und die ätherische Lösung getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der syrupöse Rückstand unter gewöhnlichem Druck fractionirt. Unter beträchtlicher Zersetzung destillirt bei 236—238° eine Säure über, die in der Vorlage sofort in kleinen, weissen Nadeln erstarrt und identisch ist mit der von Pinner ¹¹⁾

¹¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 3, 389 (1870).

durch Oxydation des Butyrchlorals erhaltenen Trichlorbuttersäure.

Reduction der Trichlorhydrosorbinsäure.

2 g Säure werden in einem Pulverglase in der berechneten Menge stark verdünnter Natronlauge gelöst. Zu dieser Lösung werden unter gleichzeitiger Kühlung mit Eiswasser 200 g 2procentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen allmählich zugesetzt. Nachdem die Reduction $\frac{1}{2}$ Tag bei niederer Temperatur vor sich gegangen ist, lässt man das Reaktionsgemisch sich auf Zimmertemperatur erwärmen und erhitzt schliesslich zur Vollendung der Reaction längere Zeit auf dem Wasserbade. Hierauf trennt man im Scheidetrichter das ausgeschiedene Quecksilber von der wässrigen Lösung, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und äthert aus. Der Aetherauszug wird über entwässertem Glaubersalz getrocknet und der Aether abdestillirt. Der Rückstand verbreitet beim Destilliren einen intensiven Schweissgeruch und zeigt den Siedepunkt der Capronsäure = 168° . Das Destillat enthält kein Chlor und ist beständig gegen alkalische Permanganatlösung. Zur weiteren Identificirung der Capronsäure wurde ihr Silbersalz dargestellt und analysirt.

0,2246 g gaben 0,0109 Ag.

	Ber. für $C_6H_{11}O_2Ag$	Gef.
Ag	48,43	48,53

Darstellung der γ -Chlorsorbinsäure,

5 g Trichlorhydrosorbinsäure werden in ungefähr 50 ccm Wasser suspendirt und soviel Weingeist zugesetzt, bis alles in Lösung gegangen ist. Hierauf trägt man in kleinen Portionen 5 g Zinkstaub ein. Die Flüssigkeit erwärmt sich stark und geräth nach kurzer Zeit ins Sieden. Das Gemisch wird längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen gelassen und zum Schluss unter

häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade gelinde erwärmt. Nachdem durch verdünnte Schwefelsäure der überschüssige Zinkstaub in Lösung gebracht ist, lässt man erkalten; es fallen Nadeln aus, die abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisirt werden.

Die γ -Chlorsorbinsäure bildet lange, weisse Nadeln und schmilzt bei 116° . Sie ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig.

I. 0,1237 g gaben 0,2235 CO_2 und 0,0518 H_2O .

II. 0,0858 g „ 0,0831 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$	Gef.	
		I	II
C	49,15	49,28	—
H	4,78	4,65	—
Cl	24,23	—	23,96

γ -Chlorsorbinsäureäthylester,

3 g Trichlorhydrosorbinsäureäthylester werden in Wasser und Weingeist gelöst und vorsichtig mit 3 g Zinkstaub versetzt. Unter öfterem Umschütteln wird 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Der überschüssige Zinkstaub wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst und der Ester in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers destillirt der Ester unter 13 mm Druck bei 138° über.

Er bildet ein schwach nach Pfefferminze riechendes, farbloses Oel, das in einer Kältemischung zu glänzenden Blättchen erstarrt.

0,1829 g gaben 0,1494 AgCl .

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$	Gef.
Cl	20,34	20,21