indirecten Anhaltspunkt dafür, dafs im Acetessigester an Stelle des Ketonsauerstoffs eine Hydroxylgruppe vorhanden ist.

Es sei noch auf das verschiedene Verhalten des Keton-sauerstoffs beider Säuren gegen Phosphorsuperchlorid hingewiesen. Bei der Lävulinsäure und deren Aether erfolgt einzig und allein nur Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor; bei der Brenztraubensäure bleibt der Ketonsauerstoff ebenfalls erhalten und nur bei der Einwirkung von Superchlorid auf Brenztraubensäureäther war es, wenn auch schwer möglich, denselben zu ersetzen, wobei aber nochmals auf die aufsergewöhnlich lang andauernde Einwirkung und die dabei angewandte verhältnifsmäfsig hohe Temperatur erinnert werden mufs. Und auch hier bekommt man kein reines Reactions-product, indem immer gleichzeitig auch eine Substitution des Wasserstoffs durch Chlor erfolgt.

II. Zur Kenntnifs einiger Chlorcrotonsäuren;

von Dr. Alexander Koll.

I. Untersuchung der Methylchlortetracrylsäure.

(α -Methyl- β -Chlor-Tetracrylsäure, $\text{CH}_3\text{-CCl=CCH}_3\text{-COOH}$).

A. Säure.

Diese Säure wurde nach Angabe von Isbert *) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylacetessig-äther erhalten.

*) Diese Annalen **234**, 160. Isbert hat ihr den nicht richtigen Namen „Methylchlorquartenylsäure“ gegeben. Die Säuren, welche die Gruppe: $\text{CH}_3\text{-CH=}$ enthalten, sind aber als *Tetracrylsäuren* und diejenigen, welche die Gruppe: $\text{CH}_2\text{=CH-}$ enthalten, als *Quartenylsäuren* zu bezeichnen.

Bei dieser Einwirkung entstehen neben geringen Mengen von Dichlormethylacetessigäther der Hauptsache nach Monochlormethylacetessigäther und Chlormethyltetracrylsäure resp. das Säurechlorid des letzten Körpers und nach der Zersetzung mit Wasser die Säure.

Bei dieser Art der Umsetzung ist die Ausbeute an Säure im Verhältnifs zu der des Chlormethylacetessigäthers eine geringe. Deshalb liefs ich die Reaction versuchsweise umgekehrt vor sich gehen. Statt wie Isbert das Phosphorpentachlorid zum Aether zu geben, liefs ich den Aether langsam aus einem Tropftrichter unter Abkühlung zum Superchlorid fliefsen, so dafs stets das letztere im Ueberschufs war. Dabei fand sich, dafs die Ausbeute an Säure erhöht wurde.

Die Reaction verläuft im Anfang unter ziemlich starker Wärmeentwicklung bis etwa die Hälfte des Chlorids verbraucht ist.

Nachdem aller Aether in dieser Weise zugefügt war, hörte die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur auf und blieb etwa die Hälfte der berechneten Menge Phosphorchlorid ungelöst zurück. Ein Zeichen offenbar, dafs das Aethoxyl des Aethers noch nicht angegriffen war.

Um nun die ganze Quantität des Chlorids in Wechselwirkung treten zu lassen, wurde der Kolben langsam bei steigender Temperatur im Wasserbad bis auf 70° erwärmt, wobei die Einwirkung vollständig beendet wurde.

Es zeigte sich bei dieser Gelegenheit, wie auch schon Isbert erwähnte, dafs der grösste Theil des im geringen Ueberschufs angewandten Superchlorids wieder auskrystallisirte. Ein kleiner Theil dieses Ueberschusses hatte allerdings auf den entstehenden Chlormethylacetessigäther in der Weise weiter eingewirkt, dafs geringe Mengen von Dichlormethylacetessigäther entstanden, wie weiter unten aus den Analysen der flüssigen Zersetzungsproducte sich ergibt.

Die so erhaltene kirschrothe Flüssigkeit wurde alsdann nach dem Erkalten vorsichtig unter beständigem Abkühlen in Wasser gegeben ohne vorher, wie Isbert es that, das bis 120° übergehende aus Phosphorchlorür und Phosphor-oxychlorid bestehende Product abzudestilliren. Von dieser Destillation über freiem Feuer nahm ich deshalb Abstand, weil es sich gezeigt hatte, daß hierdurch die ziemlich starke Bildung eines schwarzen Harzes verursacht wurde und zwar auf Kosten der Methylchlorcrotonsäure.

Bei der Zersetzung mit Wasser schied sich ein dunkelkirschrothes Oel ab. Das Oel nebst dem Wasser wurde alsdann der Destillation über freiem Feuer unterworfen.

Mit den Wasserdämpfen ging zuerst in derselben Weise, wie Isbert sagt, ein schwach gelblich gefärbtes Oel, darauf eine krystallinische Masse in beträchtlicher Menge über.

Das Destillat wurde mit Soda neutralisirt und wieder der Destillation unterworfen, wobei nur das ölförmige Product überging.

Der Kolbenrückstand wurde hierauf mit Salzsäure zur Ausscheidung der Methylchlorcrotonsäure im Ueberschuß versetzt. Ein Theil der Masse wurde mit Aether ausgezogen, doch war nach dem Abdestilliren desselben die zurückbleibende Säure von mitgelösten harzigen Producten braun gefärbt. Dieserhalb nahm ich Abstand von dem Ausziehen mit Aether, destillirte vielmehr die Säure stets mit Wasserdämpfen über, wodurch dieselbe vollständig rein und farblos erhalten wird.

Das gelblich gefärbte Oel wurde fractionirt und konnte in zwei Parthien von den Siedepunkten 180 bis 182° und 210 bis 216° nach wiederholter Rectification getrennt werden. Die erstere war demnach der schon von Isbert erwähnte Monochlormethylacetessigäther, die letztere der durch den Ueberschuß von Superchlorid erzeugte Dichlormethylacetessigäther.

Analyse des von 180 bis 182° siedenden Theiles.

I. 0,408 g gaben 0,344 Chlorsilber.

II. 0,307 g „ 0,2545 „

	Berechnet für $C_7H_{11}ClO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	47,0	—	—
H	6,3	—	—
Cl	19,8	19,7	19,9
O	26,9	—	—
<hr/>			
100,0.			

Analyse des von 210 bis 216° siedenden Theiles.

0,391 g gaben 0,53 Chlorsilber, entsprechend 33,5 pC. Chlor.

0,352 g Substanz lieferten 0,5085 CO_2 = 39,4 pC. C., ferner 0,155 H_2O = 4,9 pC. H.

	Berechnet für $C_7H_{10}Cl_2O_3$	Gefunden
C	39,4	39,4
H	4,7	4,9
Cl	33,3	33,5
O	22,6	—
<hr/>		
100,0.		

Um mich von der Reinheit der so dargestellten *Methylchlortetracrylsäure* (α -Methyl- β -Chlor-Tetracrylsäure) zu überzeugen, wurden von verschiedenen Parthien Schmelzpunktbestimmungen vorgenommen, die sämmtlich den Schmelzpunkt zu 69,5° ergaben. Durch die Analyse erhielt ich die folgenden Zahlen :

0,291 g Substanz lieferten 0,4769 CO_2 und 0,123 H_2O .

0,343 g „ gaben 0,366 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_5H_6ClO_3$	Gefunden
C	44,9	44,7
H	4,5	4,7
Cl	26,5	26,4
O	24,1	—
<hr/>		
100,0.		

B. *Methyläther.*

Um den Aether zu erhalten, wurden circa 10 g der Säure mit überschüssigem mit Salzsäuregas gesättigtem Methylalkohol in ein Glas mit eingeschliffenem Stopfen gegeben.

Die Säure löste sich leicht und vollständig im Alkohol auf. Diese Lösung wurde gut verschlossen in eine Temperatur von circa 40 bis 50° gebracht und dort einige Zeit sich selbst überlassen.

Nach 3 Tagen zeigte eine Probe der Lösung mit Wasser versetzt schon eine Ausscheidung einer farblosen Flüssigkeit, die schwerer wie Wasser war. Nachdem der Inhalt der Flasche noch weitere 4 Tage oben erwähneter Temperatur ausgesetzt worden war, wurde nunmehr die ganze Menge zur Ausscheidung des eventuell entstandenen Aethers mit Wasser vermischt und mit Natriumcarbonat neutralisirt. Nachdem das entstandene Oel noch so lange mit Wasser gewaschen worden, als eine Volumverminderung eintrat, wurde dasselbe nunmehr über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Das entstandene ätherische Product ging bis auf geringe Spuren vollständig bei 156 bis 157° über.

0,314 g Substanz lieferten 0,557 CO₂ und 0,178 H₂O.

0,315 g gaben 0,304 Chlorsilber.

	Berechnet für C ₆ H ₉ ClO ₂	Gefunden
C	48,5	48,4
H	6,1	6,3
Cl	23,9	23,7
O	21,5	—
	<hr/> 100,0.	

Die erhaltene Substanz war mithin *α-Methyl-β-Chlor-Tetracrylsäuremethyläther*.

Der Aether stellt eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch dar; er besitzt das spec. Gewicht 1,131 bei + 15° und siedet bei 158,5° (corr.).

Die beim Reinigen des Aethers erhaltene Waschflüssigkeit wurde auf etwa nicht ätherificirte Säure untersucht. Die Untersuchung ergab, daß nur geringe Spuren derselben nicht zu Aether umgewandelt waren.

C. Aethyläther.

Der Aethyläther wurde auf analoge Weise wie der Methyläther aus der freien Säure und Aethylalkohol vermittelt Salzsäure in der Wärme dargestellt. Derselbe ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 171 bis 172° und besitzt ein größeres specifisches Gewicht wie Wasser.

0,374 g Substanz gaben 0,329 Chlorsilber, entspr. 22,0 pC. Chlor, für $C_2H_5ClO_2$ berechnet 21,9 pC.

D. Propyläther.

Derselbe entsteht auf die nämliche Weise, wie die vorher erwähnten Aether. Er besitzt den Siedepunkt 189 bis 190° und ist um ein Geringes schwerer wie Wasser.

0,267 g ergaben 0,217 Chlorsilber, entsprechend 20,1 pC. Chlor, berechnet 20,1 pC.

E. Isobuthyläther.

Die Säure wurde zum Zweck der Darstellung des Aethers in Isobutylalkohol gelöst, hierauf mit trockenem Salzsäuregas gesättigt und analog den vorherbeschriebenen Versuchen in der Wärme stehen gelassen. Es ging auch diese Aetherification verhältnißmäßig leicht vor sich. Der Aether wurde wie vorher durch Wasser abgeschieden und nach dem Trocknen über Chlorcalcium der Destillation unterworfen.

Er hat den Siedepunkt 201 bis 202° und ist leichter wie Wasser.

0,308 g gaben 0,230 Chlorsilber, entsprechend 18,6 pC. Chlor; berechnet 18,7 pC.

F. *Kupfersalz.*

Um das Kupfersalz zu erhalten, wurde erst das Natriumsalz der Säure dargestellt. Man bekommt das letztere durch Uebersättigen der wässerigen Lösung der Säure mit Soda in der Wärme. Um dasselbe zu reinigen, wurde die Lösung im Wasserbade zur Trockene eingedampft und hierauf der Trockenrückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Das vom Alkohol befreite Natriumsalz wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit essigsauerm Kupferoxyd gefällt. Das methylchlortetracrylsäure Kupferoxyd ist ein nicht krystallisirtes Pulver von der Farbe des Schweinfurter Grüns. Im Wasser ist es so gut wie unlöslich.

0,4515 g des Salzes ergaben 0,1065 CuO = 18,9 pC. Cu.

G. *Einwirkung von verdünnter wässeriger Kalihydratlösung auf den Aethyläther der α -Methyl- β -Chlor-Tetracrylsäure.*

Angewandt wurde zu diesem Zweck eine Lauge, die circa 8 g KOH in 100 cbcm Wasser enthielt.

5 g Aether wurden mit einem Ueberschufs dieser Lauge in ein Rohr eingeschlossen und der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt. Nachdem circa 8 Stunden lang erhitzt worden war, wurde geöffnet. Dabei zeigte sich kein Druck im Rohr, ein bemerkenswerther Geruch aufser dem des Aethers war nicht wahrzunehmen.

Es hatte also bei dieser Temperatur keine Umsetzung stattgefunden, deshalb wurde höher erhitzt.

Auch bei 150°, ja selbst bei 190°, fand keine Zersetzung des Aethers statt; derselbe konnte vielmehr seiner ganzen Menge nach wieder erhalten werden.

H. *Einwirkung von concentrirter wässeriger Kalihydratlösung auf den Aethyläther der α -Methyl- β -Chlor-Tetracrylsäure.*

5 g des Aethers wurden mit concentrirter Kalihydrat-

lösung (58 g in 100 cbcm) in ein Rohr eingeschlossen und auf 160° im Luftbade erhitzt. Schon nach kurzer Zeit war die Ausscheidung einer festen Substanz an den Wandungen des Glases zu beobachten. Um die Reaction zu vollenden, wurde das Rohr noch 1½ Stunden auf dem oben angegebenen Hitzegrade erhalten. Beim Oeffnen konnte ein leichter Druck beobachtet werden.

Der flüssige Inhalt wurde nun destillirt. Im Anfang gingen einige Tropfen milchig getrübbten Wassers über, die den eigenthümlichen Ketongeruch besaßen. Nachdem der Kolbeninhalt beinahe zur Trockene verdampft war, hatte sich in der Vorlage eine kleine Menge einer leicht beweglichen Flüssigkeit abgeschieden. Nachdem alles Wasser entfernt und das Reactionsproduct über Kaliumcarbonat getrocknet war, zeigte es den Siedepunkt 77 bis 81°. Mit Jod und Alkali in wässriger Lösung lieferte das Product Jodoform. Bei der Untersuchung auf Chlor ergab sich, daß selbiges nicht vorhanden war. Eine Verbrennung lieferte Zahlen, die für ein Gemisch von Methyläthylketon mit Alkohol sprachen. Die an den Glaswandungen angesetzte Substanz wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergegossen, in der sie sich unter Aufbrausen löste; das Gas erwies sich als Kohlensäure. In der Lösung wurde Chlor in beträchtlicher Menge gefunden.

Die Zersetzung war also offenbar nach der folgenden Gleichung vor sich gegangen :

I. *Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf den α-Methyl-β-Chlor-Tetracrylsäureäthyläther.*

5 g Aether wurden mit überschüssigem Silberoxyd und Wasser in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt. Eine Einwirkung war jedoch nach dieser

Zeit nicht zu bemerken. Hierauf wurde das Rohr im Luftbad auf 180° erhitzt, doch war auch bei dieser Temperatur keine Veränderung zu beobachten, der ganze Aether wurde vielmehr wiedergewonnen.

K. *Einwirkung von Natriumäthylat auf α -Methyl- β -Chlor-Tetracrylsäuremethylläther.*

Zum Versuche wurden 10 g des Aethers verwandt. Die berechnete Menge Natrium (1,6 g) wurde in der 12 fachen Menge Alkohol in einem geräumigen Destillationsgefäße, welches mit einem Rückflusskühler verbunden war, gelöst. Nachdem die alkoholische Lösung des Natriumäthylats abgekühlt war, wurde der Aether vorsichtig zugegeben. Die Einwirkung trat sofort unter ziemlich starker Wärmeentwicklung ein, wobei eine weiße krystallinische Masse abgeschieden wurde. Als die berechnete Menge des Aethers zugegeben war, wurde der Inhalt des Destillationsgefäßes noch 1½ Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. Nunmehr betrachtete ich die Reaction als vollendet und destillierte den überschüssigen Alkohol aus dem Wasserbade ab. Nachdem der Alkohol zum größten Theil übergegangen war, wurde der Rückstand des Kölbchens mit Wasser versetzt um eventuell entstandenen Aether abzuschneiden. Beim Zusatz des Wassers löste sich der weiße krystallinische Niederschlag vollkommen klar auf, über der wässrigen Lösung befand sich eine Schicht eines schwach gelblich gefärbten Oeles.

Die wässrige Lösung wurde abgezogen und auf Chlor untersucht, das in beträchtlicher Menge nachgewiesen wurde, der weiße Niederschlag war also Kochsalz gewesen.

Das ölige Product wurde noch einige Male mit Wasser, in dem es vollständig unlöslich war, gewaschen, alsdann nach dem Trocknen über Chlorcalcium der Destillation unterworfen.

Ein constanter Siedepunkt konnte nicht beobachtet werden, vielmehr stieg das Thermometer langsam von 185° an, bis bei 205° die ganze Quantität übergegangen war.

Um nun festzustellen, welche Zusammensetzung das neu entstandene Product habe, untersuchte ich dasselbe zuerst auf Chlor und fand, dafs solches in geringem Mafse noch vorhanden war. Aus dieser Thatsache erhellte, dafs offenbar ein Theil des Natriumäthylats bei der starken Verdünnung nicht eingewirkt hatte.

Um nun die Umsetzung zu vollenden, wurden nochmals 0,5 g Natrium in Alkohol gelöst und der erhaltene Aether zugegeben. Anfangs war keine Einwirkung zu bemerken, jedoch beim längeren Kochen im Wasserbade trübte sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Chlornatrium.

Nachdem der Alkohol abdestillirt worden war, wurde der Rückstand wieder mit Wasser gewaschen und das erhaltene Oel über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging der Aether jetzt constant zwischen 203 und 204° über. Die Untersuchung auf Chlor ergab, dafs die Substanz nunmehr vollständig davon frei war.

Das entstandene Product stellt eine farblose, angenehm ätherisch riechende Flüssigkeit dar, die leichter wie Wasser, aber in diesem vollständig unlöslich ist; mit Alkohol und Aether mischt sie sich in jedem Verhältnifs.

0,378 g Substanz ergaben 0,839 CO_2 und 0,315 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden
C	60,7	60,6
H	8,9	9,2
O	30,4	—
	<hr/> 100,0.	

Die Substanz ist mithin *α -Methyl- β -Aethoxyl-Tetracrylsäuremethylläther*.

L. *Einwirkung von Natriumpropylat auf α -Methyl- β -Chlor-Tetracrylsäuremethylläther.*

Der Versuch wurde analog dem vorher beschriebenen vorgenommen.

1,6 g Natrium wurden in der 15 fachen Menge Propylalkohol gelöst und die abgewogene Menge (10 g) des gechlorten Aethers zum Alkoholat hinzugefügt. Die Reaction fand auch in diesem Falle schon in der Kälte unter Abscheidung von Kochsalz statt. Nachdem das Gemisch noch einige Zeit im Wasserbade gekocht worden war, wurde der Aether mittelst Wasser abgeschieden.

Um das Reactionsproduct gleich vollständig chlorfrei zu erhalten, wurde dasselbe sofort nach dem Trocknen nochmals einige Zeit mit etwas Natriumpropylat im Wasserbade erhitzt. Der Aether wurde darauf in analoger Weise wie oben rein gewonnen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt; derselbe geht vollständig bei 215 bis 216° über. Er ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm obstartigem Geruch.

0,343 g Substanz lieferten 0,7885 CO₂ und 0,2965 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₃	Gefunden
C	62,8	62,7
H	9,3	9,6
O	27,9	—
	<hr/> 100,0.	

Das erhaltene Product ist demnach α -Methyl- β -Propoxyl-Tetracrylsäuremethylläther.

II. *Untersuchung der α -Aethyl- β -Chlor-Tetracrylsäure.*

A. *Säure.*

Die Säure wurde auf analoge Weise wie die α -Methyl- β -Chlortetracrylsäure gewonnen. Auf 200 g Aether wurden 545 g Phosphorchlorid angewandt, welches dem Verhältniſs von 1 Mischungsgewicht Aether zu 2 Phosphorsuperchlorid

annähernd entspricht. Superchlorid wurde immer im geringen Ueberschuß genommen. Der Aether wurde auch in diesem Falle langsam aus einem Tropftrichter zum Pentachlorid fließen gelassen.

Die Einwirkung begann gleich in der Kälte unter Freiwerden von Wärme, bis etwa die Hälfte des Chlorids gelöst war, darauf wurde bei langsam steigender Temperatur bis 70° erhitzt, wobei die Reaction sich vollendete.

Die erhaltene rothbraune Flüssigkeit wurde vorsichtig unter beständigem Abkühlen in Wasser gegeben.

Bei der Destillation mit Wasserdämpfen ging ebenfalls diesmal zuerst ein schwach gelb gefärbtes Oel, darauf eine weisse krystallinische Säure über. Oel und Säure wurden getrennt, indem das Destillat mit Natriumcarbonat neutralisirt und darnach das neutral reagirende Oel mit den Wasserdämpfen überdestillirt wurde. Hierauf wurde mit Salzsäure angesäuert und abermals destillirt, wobei die Säure rein überging.

Das ölige Product wurde nach dem Trocknen durch wiederholte Rectification in zwei Theile zerlegt, in eine bei 188 bis 190° siedende Parthie, welches die Hauptmenge war, und in eine bei 220 bis 224° siedende.

Analyse des bei 188 bis 190° siedenden Theiles :

0,367 g Substanz lieferten 0,6715 CO₂ und 0,2825 H₂O.

0,334 g „ gaben 0,251 Chlorsilber.

	Berechnet für C ₈ H ₁₃ ClO ₃	Gefunden
C	49,9	49,9
H	6,7	7,0
Cl	18,5	18,6
O	24,9	—
	<hr/> 100,0.	

Analyse des bei 220 bis 224° siedenden Theiles.

0,2935 g Substanz gaben 0,455 CO₂ und 0,1455 H₂O.

0,248 g „ „ 0,313 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_8H_{12}Cl_2O_3$	Gefunden
C	42,3	42,3
H	5,3	5,5
Cl	31,3	31,2
O	21,1	—
	<hr/> 100,0.	

Das ölige Product bestand demnach der Hauptsache nach aus *Monochloräthylacetessigäther* und zum kleinen Theil aus *Dichloräthylacetessigäther*. Der letztere resultirt, wie schon oben erwähnt, durch Zerfallen eines Theiles von Phosphor-pentachlorid in Chlor und Trichlorid.

Die Säure löst sich schwer in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt sie in langen farblosen Nadeln. Sie siedet bei 215° und besitzt nach mit verschiedenen Proben vorgenommenen Schmelzpunktsbestimmungen den Schmelzpunkt $49,5^{\circ}$.

0,327 g Säure lieferten 0,314 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_8H_9ClO_2$	Gefunden
Cl	23,9	23,8.

B. *Methyläther*.

Um den Methyläther darzustellen, wurden 10 g der Säure mit überschüssigem salzsäurehaltigen Methylalkohol in eine gut schließende Flasche gegeben und 8 Tage einer Temperatur von 40 bis 50° ausgesetzt. Alsdann wurde der Inhalt der Flasche mit Wasser versetzt. Nachdem der abgeschiedene Aether zur Entfernung von Salzsäure mit sodahaltigem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet worden war, wurde er destillirt. Die ganze Menge des erhaltenen Productes ging bis auf geringe Spuren bei 166 bis 167° über.

Der Aether ist eine wasserhelle Flüssigkeit, deren Geruch etwas an den nach Pfefferminz erinnert, sein specifisches Gewicht wurde zu 1,087 bei $+ 15^{\circ}$ gefunden.

0,361 g Substanz lieferten 0,684 CO₂ und 0,227 H₂O.

0,185 g „ ergaben 0,1655 Chlorsilber.

	Berechnet für C ₇ H ₁₁ ClO ₂	Gefunden
C	51,7	51,7
H	6,8	7,0
Cl	21,8	22,0
O	19,7	—
	<hr/> 100,0.	

Das erhaltene Product war demgemäfs *α-Aethyl-β-Chlor-Tetracrylsäuremethylläther*.

C. Aethyläther.

Der Aethyläther wurde auf analoge Weise wie der vorige erhalten.

Der Aether ist eine angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 182 bis 183° siedet und schwerer wie Wasser ist.

0,284 g Substanz gaben 0,5665 CO₂ und 0,194 H₂O.

0,312 g „ „ 0,252 Chlorsilber.

	Berechnet für C ₈ H ₁₃ ClO ₂	Gefunden
C	54,5	54,4
H	7,4	7,6
Cl	20,1	20,0
O	18,0	—
	<hr/> 100,0.	

Das Product war also *α-Aethyl-β-Chlor-Tetracrylsäure-äthyläther*.

D. Propyläther.

10 g Säure wurden in Propylalkohol gelöst und darauf trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Die Lösung wurde 10 Tage in die Wärme gestellt und darauf eine Probe mit Wasser versetzt, um zu sehen, ob sich schon Aether gebildet habe. Die Probe ergab, dafs schon eine ziemliche Quantität der Säure ätherificirt war. Hierauf wurde

die ganze Portion mit Wasser gemischt, der entstandene Aether mit Natriumcarbonat gewaschen und getrocknet. Bei der Destillation ging die ganze Menge bei 197 bis 198° über.

Der Aether ist eine farblose obstartig riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,017 bei + 15°.

0,305 g Substanz gaben 0,634 CO₂ und 0,222 H₂O.

0,343 g Aether lieferten 0,256 Chlorsilber.

	Berechnet für C ₆ H ₁₅ ClO ₂	Gefunden
C	56,7	56,6
H	7,9	8,1
Cl	18,6	18,5
O	16,8	—
	<hr/> 100,0.	

Demnach war das Product *α-Aethyl-β-Chlor-Tetracrylsäure-Propyläther*.

E. Isobutyläther.

Um den Isobutyläther zu erhalten, wurden, wie beim Propyläther, 10 g Säure in Isobutylalkohol gelöst und hierauf die Lösung mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Auch hier war die Säure schon nach einem Stehen von 10 Tagen in der Wärme beinahe vollständig ätherificirt. Der Aether wurde wie vorher mit Wasser abgeschieden, mit Soda gewaschen, getrocknet und destillirt. Das erhaltene Product ging vollständig zwischen 207 und 208° über.

Der Aether ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,012 bei + 15°. In Wasser ist er vollständig unlöslich, dagegen mischt er sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss.

0,294 g Aether lieferten 0,6315 CO₂ und 0,19 H₂O.

0,342 g Substanz gaben 0,2405 Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_{17}ClO_2$	Gefunden
C	58,7	58,6
H	8,4	8,7
Cl	17,4	17,4
O	15,5	—
	100,0.	

Demnach war das Product α -Aethyl- β -Chlor-Tetracrylsäureisobutyläther.

F. Zinksalz.

Das Zinksalz wurde dargestellt durch Neutralisiren der siedenden wässerigen Lösung der Säure mittelst Zinkcarbonat. Das überschüssige Zinkcarbonat wurde abfiltrirt und die wässrige Lösung bis zur Syrupconsistenz im Wasserbade eingedampft.

Im Exsiccator krystallisirte das Salz in drusenförmig vereinigten concentrischen kleinen farblosen Nadeln mit $1\frac{1}{2}$ Mgt. Krystallwasser.

0,643 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 108° 0,0437 H_2O .

0,341 g des bei 108° getrockneten Salzes gaben 0,0755 ZnO .

	Berechnet für $(C_6H_8ClO_2)_2Zn + 1\frac{1}{2} aq.$	Gefunden
Zn	18,0	17,7
H_2O	7,0	6,8.

G. Magnesiumsalz.

Um das Magnesiumsalz darzustellen, wurde die kochende wässrige Lösung der Säure mit Magnesiumcarbonat neutralisirt.

Das Magnesiumsalz krystallisirt aus der wässerigen Lösung in tafelförmigen Krystallen mit 2 Mgt. Krystallwasser. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt es ebenfalls plattenförmig, die Krystalle haben jedoch einen etwas anderen Habitus, wie die aus Wasser erhaltenen.

0,735 g des lufttrockenen, vorher zwischen Filtrirpapier abgepressten Salzes lieferten bei 108° 0,072 H₂O.

0,3155 g des bei 108° getrockneten Salzes gaben 0,109 MgSO₄.

	Berechnet für (C ₆ H ₅ ClO ₂) ₂ Mg + 2aq.	Gefunden
Mg	6,8	6,9
H ₂ O	10,1	9,8.

H. Kupfersalz.

Zur Darstellung des Kupfersalzes wurde das vorher gewonnene Zinksalz benutzt. Das letztere wurde in Wasser gelöst und hierauf die Lösung mit essigsäurem Kupferoxyd gefällt. Das Salz stellt ein nicht krystallisirendes Pulver von apfelgrüner Farbe dar. In kaltem Wasser ist es vollständig unlöslich, in siedendem löst sich eine ganz geringe Menge, die sich beim Erkalten wieder ausscheidet.

0,563 g des Salzes gaben 0,014 CuO.

	Berechnet für (C ₆ H ₅ ClO ₂) ₂ Cu	Gefunden
Cu	17,6	17,5.

J. Einwirkung von verdünnter wässriger Kalihydratlösung auf α-Aethyl-β-chlortetracrylsäures Kalium.

5 g der Säure wurden mit überschüssiger Kalihydratlösung, die 7 g KOH in 100 cbcm Wasser enthielt, in ein Rohr eingeschlossen und zuerst der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt. Beim Oeffnen fand sich, dafs absolut keine Reaction eingetreten war.

Die Mischung wurde hierauf aufs Neue eingeschlossen und im Luftbade auf eine Temperatur von 170° gebracht. Nachdem das Rohr einige Stunden auf diesem Temperaturgrad erhalten worden war, wurde es wiederum geöffnet, auch diesmal zeigte sich, dafs keine Einwirkung stattgehabt hatte.

Kalihydratlösung in dieser Verdünnung ist mithin bei 170° noch ohne Einwirkung auf das Kaliumsalz der Säure.

K. *Einwirkung von concentrirter wässriger Kalihydratlösung auf die Säure.*

Demarcay *) behauptet aus Methylchlorcrotonsäure durch Alkalien Chlorbutylen und kohlensaures Salz erhalten zu haben, wogegen Friedrich **) bei der Zersetzung obiger Säure mit concentrirter Kalihydratlösung fand, daß Aethylmethylketon, kohlensaures Kali und Chlorkalium gebildet werden.

Bei der Zersetzung der Chloräthyltetracrylsäure mit Kalihydrat konnte also entweder Chloramylen oder Methylpropylketon entstehen.

Zur Umsetzung wurden 5 g der Säure mit einer Alkalilösung, die 58 g KOH in 100 cbcm Wasser enthielt, in ein Rohr eingeschlossen. Das Rohr wurde sofort im Luftbad auf 150° erhitzt. Nachdem dasselbe kurze Zeit diese Temperatur angenommen hatte, zersprang es.

Nunmehr wurde der Versuch so vorgenommen, daß 10 g Säure in ein geräumiges Destillationsgefäß, welches mit einem Rückfluschkühler versehen war, gegeben und mit überschüssiger Kalihydratlösung von oben erwähnter Concentration zusammengebracht wurden.

Das Gefäß wurde im Oelbad erhitzt.

Bei 130 bis 140° ging die Zersetzung unter lebhaftem Aufschäumen vor sich.

Nunmehr wurde der Kühler umgedreht um die flüchtigen Producte abzudestilliren. Mit den Wasserdämpfen ging ein riechendes, auf dem Wasser schwimmendes Oel über. Die Destillation wurde so lange bei langsam ansteigender Temperatur fortgesetzt, bis der Rückstand zur Trockene eingedampft war, worauf dieselbe unterbrochen und der Kolben-

*) Compt. rend. **84**, 1087.

) Diese Annalen **219, 358.

rückstand auf seine Bestandtheile untersucht wurde. Der weifse Rückstand setzte sich aus kohlensaurem Kali und Chlor-kalium zusammen.

Das Destillat wurde, um das mit den Wasserdämpfen übergegangene Product vollständig auszuschcheiden, mit Kalium-carbonat versetzt und nach dem Entfernen der wässerigen Lösung noch einige Tage über Pottasche gestellt, um jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen. Die farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit wurde alsdann der Destillation unterworfen. Dieselbe ging bei 100 bis 102° vollständig über, besafs also den Siedepunkt des Methylpropylketons.

I. 0,331 g Substanz lieferten 0,845 CO₂ und 0,361 H₂O.

II. 0,296 g " " 0,755 " " 0,314 "

	Berechnet für C ₅ H ₁₀ O	Gefunden	
		I.	II.
C	69,8	69,5	69,6
H	11,6	12,0	11,8
O	18,6	—	—
	100,0.		

Die Einwirkung geht demnach nach der folgenden Gleichung vor sich :

L. *Einwirkung von Natriummethylat auf den Methyläther der α-Aethyl-β-Chlor-Tetracrylsäure.*

Dieser Versuch wurde ähnlich wie der mit α-Methyl-β-chlortetracrylsäuremethyläther und Natriumäthylat resp. -propylat vorgenommen. In diesem Falle wurde jedoch auf 10 g Aether etwas mehr wie die sich berechnende Menge von 1,5 g Metall angewandt.

Das Natrium wurde in der 10fachen Menge Methylalkohol in einem geräumigen Destillationsgefäßs gelöst und nach dem Abkühlen der Chloräther vorsichtig zugegeben. Auch hier trat die Reaction sofort unter starker Wärmeentwicklung und Abscheiden von Chlornatrium ein.

Der Inhalt des Kölbchens wurde dann, nachdem der Alkohol abdestillirt war, mit Wasser versetzt, um den Aether abzuscheiden. Nach dem Waschen und Trocknen des Aethers wurde derselbe destillirt. Derselbe ging zwischen 188 und 190° vollständig über.

Das erhaltene Product wurde, um zu sehen, ob bei einem geringen Ueberschuß an Natrium alles Chlor ausgetauscht werde, auf letzteres untersucht. Die Untersuchung ergab, daß die Substanz vollkommen chlorfrei war.

0,278 g Substanz gaben 0,618 CO₂ und 0,23 H₂O.

	Berechnet für C ₈ H ₁₄ O ₃	Gefunden
C	60,8	60,7
H	8,9	9,2
O	30,3	—
	<hr/> 100,0.	

Das erhaltene Product war also *α-Aethyl-β-Methoxyl-Tetracrylsäuremethylläther*.

M. *Einwirkung von Natriumäthylat auf den Methylläther der α-Aethyl-β-Chlor-Tetracrylsäure.*

Die Reaction wurde analog der vorigen vorgenommen, so daß auch etwas Natrium im Ueberschuß war.

1,5 g Natrium wurden in der 12fachen Menge Aethylalkohol gelöst und der Aether zugegeben.

Das Reactionsproduct wurde nach dem Waschen und Trocknen destillirt, doch konnte kein constanter Siedepunkt erhalten werden. Es lag also die Vermuthung nahe, daß trotz des geringen Ueberschusses an Natrium nicht alles Chlor

ausgewechselt sei, was sich auch durch die Untersuchung bestätigte. Demgemäß wurde das erhaltene Product nochmals mit etwas Natriumäthylat behandelt.

Jetzt besafs der Aether bei der Destillation den Siedepunkt 208 bis 209° und erwies sich als vollkommen chlorfrei.

0,2835 g Substanz gaben 0,6525 CO₂ und 0,24 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₁₆ O ₃	Gefunden
C	62,8	62,8
H	9,3	9,4
O	27,9	—
	<hr/> 100,0.	

Demnach war also das Product *α-Aethyl-β-Aethoxyl-Tetracrylsäuremethylläther*.

Die bemerkenswerthen Resultate obiger Versuche sind kurz angeführt die folgenden :

1) Die Aether der *α-Methyl-* sowie der *α-Aethyl-β-Chlor-Tetracrylsäure* entstehen leicht aus dem betreffenden salzsäurehaltigen Alkohol und der freien Säure bei mäßiger Temperatur (40 bis 60°).

2) Das Chlor dieser Aether wird verhältnißmäßig leicht gegen Oxalkylreste vermittelt der entsprechenden Natriumalkoholate ausgewechselt.

3) Die *α-Methyl-β-Chlor-Tetracrylsäure* sowie die *α-Aethyl-β-Chlor-Tetracrylsäure* werden durch concentrirte Kalihydratlösung in Methylläthylketon resp. Methylpropylketon, Kaliumchlorid und Kohlensäure zerlegt, wogegen eine verdünnte Lösung ohne Einwirkung ist.

III. *β-Chlor-Quartenylsäure* (CH₂=CCl-CH₂-COOH).

A. *Säure*.

Die Säure wurde nach Angabe von Geuther und Frölich aus Acetessigäther und Phosphorpentachlorid dargestellt.

B. *Aethyläther.*

Der Aether der β -Chlor-Quartenylsäure wurde nach Analogie der oben erwähnten Aether der Methyl- und Aethylchlortetracrylsäure aus der freien Säure mittelst Aethylalkohol und Salzsäure in der Wärme erhalten.

Der Aether ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 155 bis 156° *) und schwerer als Wasser.

C. *Einwirkung von Natriumäthylat auf den β -Chlor-Quartenylsäureäthyläther.*

Es wurde die berechnete Menge Natrium (1,9 g) in der 12 fachen Menge Alkohol gelöst und nach dem Erkalten hierauf 10 g Aether zugegeben. Die Reaction findet sofort unter starker Erwärmung und Abscheidung von Kochsalz statt. Das Gefäß wurde noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt und hierauf aus demselben der überschüssige Alkohol abdestillirt. Der Gefäßinhalt wurde mit Wasser versetzt und noch einige Male mit solchem gewaschen. Die ölige Flüssigkeit wurde mit Calciumchlorid entwässert.

Nachdem dieselbe kurze Zeit bei einer Temperatur von circa 12 bis 14° gestanden hatte, zeigten sich wasserhelle Krystalle in derselben. Dieserhalb wurde versucht, die ganze Masse bei 0°, später bei — 21° zum Erstarren zu bringen, das gelang jedoch nicht, vielmehr blieb immer etwas von der öligen Flüssigkeit unkrystallisirt zurück.

Die Vermuthung lag auch jetzt nahe, wie schon bei früheren Versuchen sich ergeben hatte, dafs noch nicht alles Chlor ausgewechselt sei, was auch durch eine Untersuchung bestätigt wurde. Demgemäfs wurde das erhaltene Product

*) Frölich giebt 157 bis 158° an.

nochmals mit etwas Natriumäthylat behandelt und der Aether, wie oben erwähnt, abgeschieden.

Schon bei der Abscheidung mit kaltem Wasser krystallisirte der neue Aether aus; derselbe wurde noch einige Male mit lauwarmem Wasser, in dem er kaum löslich ist, gewaschen und darauf in der Kälte krystallisiren gelassen.

Die Krystalle wurden in kühler Temperatur auf einem Filter gesammelt und getrocknet.

Das fein gepulverte und über Schwefelsäure getrocknete Product schmolz bei $29,5^{\circ}$ und erstarrte wieder zwischen 26 und 27° .

Der Aether besitzt ein großes Krystallisationsvermögen, schon in kleinen Quantitäten erstarrt er zu großen, wasserhellen, rhombischen Tafeln, die sich selbst bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ziemlich leicht verflüchtigen.

Die Verbindung siedet unzersetzt zwischen 191 und 192° (corr. 195°). Sie ist *metamer* mit dem „Aethyl-Acetessigäther“.

0,234 g Substanz gaben 0,521 CO_2 und 0,189 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden
C	60,8	60,6
H	8,9	9,0
O	30,3	—
	<hr/> 100,0.	

Mithin ist die Verbindung β -Aethoxyl-Quartenylsäureäthyläther entstanden nach folgender Gleichung :

Nachschrift.

Die Auswechslung des Chlors gegen Alkyloxy-Gruppen soll, sowohl bei der α -, als auch bei der β -Chlor-Tetracrylsäure, gleichfalls untersucht werden. Es wird sich dabei, aller Voraussicht nach, ein neuer gewichtiger Anhaltspunkt für die Constitution des Acetessigäthers ergeben.

A. Geuther.

Ueber die Verwandtschaft der Schwermetalle zum Schwefel*);

von *Ernst Schürmann.*

(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.)

(Eingelaufen den 20. October 1888.)

Im Jahre 1837 hat E. F. Anthon eine Abhandlung über die Einwirkung von Metallsalzlösungen auf die Sulfide der Metalle veröffentlicht**) und gezeigt, daß die unlöslichen Sulfide im Stande sind, Lösungen der Metalle in Sulfide überzuführen, indem sie selbst in die löslichen Salze übergehen. Er untersuchte in dieser Richtung Blei, Cadmium, Kupfer, Silber, Kobalt, Nickel, Mangan und Eisen, liefs also z. B. Schwefelkupfer auf salpetersaures Silber einwirken und erhielt Schwefelsilber und salpetersaures Kupfer nach der Gleichung

Indem Anthon nun die Versuche variirte, konnte er feststellen, welches der von ihm angewandten Metalle die größte

*) Inaugural-Dissertation, Tübingen 1888.

) Journ. f. prakt. Chem. **10, 353.