Elektrolyse der $\alpha\alpha\beta$ -Trichlorbuttersäure;

von

Julius Troeger und Erich Ewers.

(Aus dem Laboratorium für pharmaceutische und synthetische Chemie der Technischen Hochschule zu Braunschweig.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ haben wir die Resultate mitgetheilt, die wir bei der Elektrolyse einiger halogensubstituierter Fettsäuren erhalten haben. Zuweilen trat Zerfall der halogensubstituirten Fettsäuren ein, und gasförmige Produkte waren das einzige Ergebniss der Elektrolyse. In einzelnen Fällen, z. B. bei der Dichloressigsäure, sowie vor allem bei der α -Dichlorpropionsäure entstanden neben den gasförmigen Bestandtheilen auch flüssige Spaltungsprodukte, von denen wir vorläufig nur dasjenige der α -Dichlorpropionsäure in einer zur Analyse ausreichenden Menge gewinnen konnten. Es zeigte sich, dass ganz analog dem von Elbs²⁾ bei der Elektrolyse der Trichloressigsäure erhaltenen Trichlormethyltrichloressigester, $\text{CCl}_3\text{COOCCl}_3$, die Elektrolyse der α -Dichlorpropionsäure den nachfolgenden Ester ergeben hatte:

Aus den bisher gemachten Beobachtungen ergibt sich, dass man um so eher zu stabileren Spaltungsprodukten der halogensubstituirten Fettsäuren gelangt, je grösser die Anzahl der eingetretenen Halogenatome ist. Das gilt wenigstens vorläufig von den halogensubstituirten Essigsäuren. Monochloressigsaures Natrium liefert bei der Elektrolyse seiner wässrigen Lösung nur Gase als Zersetzungsprodukte, dichloressigsaures Natrium neben Gasen eine geringe Menge eines flüssigen Spaltungsproduktes, während nach Elbs die Elektrolyse der Trichloressigsäure gute Ausbeute an festem $\text{CCl}_3\text{COOCCl}_3$ ergibt. Bei den halogensubstituirten Propionsäuren scheinen die α -substituirten beständigere Spaltungsprodukte zu liefern, als die

¹⁾ J. Troeger u. E. Ewers, dies. Journ. 58, 120.

²⁾ Elbs, das. 47, 104 u. 55, 502.

β -substituirten Säuren; wenigstens ergab die Elektrolyse von β -jodpropionsaurem Natrium reichliche Jodabscheidung und schliesslich Jodoform, während die α -Dichlorpropionsäure zu dem Aether von der Formel führte:

einem anfangs ölig abgeschiedenen Produkte, das in der Kälte zu einem festen Körper erstarrte.

Wir haben nun im Anschluss an die bisher geprüften halogensubstituirtten Säuren auch die Trichlorbuttersäure, in der zwei α -ständige und ein β -ständiges Chloratom enthalten sind, der Elektrolyse unterworfen. Wir benutzten zur Elektrolyse die $\alpha\alpha\beta$ -Trichlorbuttersäure, $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{COOH}$, die ohne weiteren Zusatz von Wasser mit einer Natriumcarbonatlösung neutralisirt wurde. Als wir bei der Wiederholung unserer Versuche eine so dargestellte neutrale Lösung von trichlorbuttersaurem Natrium etwa mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnten, konnten wir nicht zu den gewünschten Spaltungsprodukten gelangen. Die Elektrolyse wurde in einem Becherglase ausgeführt; als Elektroden dienten spiralförmig aufgerollte Platinbleche. Die Zuleitungsdrähte zu den Elektroden waren in Glasröhren eingeschmolzen. Ueber die Elektroden waren Glasröhren gestülpt, die am oberen Ende mit einem Hahn verschlossen sind und durch Ansaugen mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit sich füllen lassen. Wir arbeiteten mit 16 Volt Spannung. Am Ampèrometer zeigte Anfangs die Nadel nach Einschaltung der zu elektrolysirenden Flüssigkeit nur schwachen Ausschlag 0,3—0,5 Amp. Bei längerer Dauer der Elektrolyse nahm der Ausschlag zu, indem gleichzeitig die Flüssigkeit sich stark erwärmte und hatte schliesslich ca. 2 Amp. erreicht, als die Flüssigkeit dem Sieden nahe war. Gleich vom Beginn der Elektrolyse tritt, auch wenn durch genügende Kühlung ein Erwärmen der Flüssigkeit vermieden wird, die Abscheidung eines milchigen Oeles auf, das theilweise auf der Oberfläche schwimmt und schliesslich, wenn eine hinreichende Menge des Oeles entstanden ist, zu Boden sinkt. Das Oel entsteht an der Anode und man kann seine Bildung deutlich beobachten, wenn man das über die Anode gestülpte Rohr mit der zu elektrolysirenden Flüssigkeit voll-

füllt. Es sammelt sich dann das Oel an und sinkt allmählich in schweren Tropfen zu Boden. Gleichzeitig entsteht aber neben Sauerstoff an der Anode noch eine reichliche Menge von Kohlensäure, während an der Kathode Wasserstoff entsteht. Als die Elektrolyse eine gewisse Zeit gegangen war, so dass man eine Vermehrung an Oel nicht mehr wahrnehmen konnte, wurde die Elektrolyse unterbrochen und das milchig trübe Oel mittelst einer Capillarpipette gesammelt. Wir haben dann das Oel mechanisch von der Flüssigkeit getrennt und analysirt.

Analysen:

I. 0,2313 Grm. Substanz gaben 0,516 Grm. AgCl, entsprechend 0,12770 Grm. Cl = 55,21 % Cl.

II. 0,1537 Grm. Substanz gaben 0,3473 Grm. AgCl, entsprechend 0,08592 Grm. Cl = 55,9 % Cl.

Als der Rest des Oeles, mit dem obige Analysen ausgeführt sind, längere Zeit gestanden hatte, war es klar und durchsichtig geworden, während es allerdings wie das ursprüngliche milchige Oel dickflüssig geblieben war. Eine Chlorbestimmung dieses klaren Oeles ergab 55,56 % Cl. Ein Ester von der Formel $\text{CH}_3\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{COOCCl}_2\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_3$ kann hier nicht entstanden sein, denn ein solcher würde 63,2 % Cl verlangen. Ein Körper von der Formel

der unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasserstoff aus der Trichlorbuttersäure entstanden sein könnte, ist ebenfalls ausgeschlossen, denn ein solcher würde 72,7 % Cl erfordern.

Aus der Litteratur ist nun ersichtlich, dass die Lösung des Natriumsalzes der $\alpha\alpha\beta$ -Trichlorbuttersäure¹⁾ beim Erwärmen in Kohlensäure, Halogennatrium und $\alpha\alpha$ -Dichlorpropylen, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$, zerfällt. Dichlorpropylen verlangt aber 63,96 % Cl, ausserdem war ja auch das obige milchige Produkt entstanden, ehe von einer Erwärmung der Flüssigkeit die Rede sein konnte.

Die einzige Möglichkeit, die übrig bleibt und die zu einem chlorhaltigen Produkte von obiger Zusammensetzung führen könnte und die auch einigermaassen eine Erklärung zuliesse, wäre die nachstehende.

Zunächst würde die Trichlorbuttersäure bei der Elektrolyse gemäss der nachstehenden Gleichung zerfallen:

Auf den Körper $(\text{CH}_3.\text{CHCl}.\text{CCl}_2)_2$ wirkt nun Wasser bzw. Aetznatron ein und ersetzt das β -ständige, leicht eliminirbare Chloratom durch OH.

Mit dieser zweiten Phase der Reaction steht auch die saure Reaction der Flüssigkeit im Einklang, die sich gegen Ende der Elektrolyse ergibt, sowie das Auftreten von freiem Chlor in dem über der Anode befindlichen Rohre. Die saure Reaction sowohl als auch das Auftreten von freiem Chlor wurden nur gegen Ende der Elektrolyse beobachtet, nie so lange noch starke Oelabscheidung eintrat.

Die Formel $\text{CH}_3.\text{CH(OH)}.\text{CCl}_2.\text{CCl}_2.\text{CH(OH)}.\text{CH}_3$ fordert einen Chlorgehalt von 55,47%, womit die obigen Analysenwerthe gute Uebereinstimmung zeigen. Es ist die vorstehende Formel natürlich nur als wahrscheinlich, nicht als absolut sicher anzunehmen, da wir infolge zu geringer Menge an Oel vorläufig von einem strikten Constitutionsbeweis absehen mussten.

Hatte, wie wir im Anfang schon erwähnt, eine zu grosse Verdünnung der Natriumsalzlösung kein fassbares Produkt geliefert, so beobachteten wir andererseits bei weiteren von uns angestellten Versuchen, dass durchaus nicht immer die Elektrolyse des trichlorbuttersauren Natriums in dem oben angedeuteten Sinne verläuft. Als wir bei einem neuen Versuch äusserlich dieselben Verhältnisse einhielten, wie wir sie bei dem obigen Versuche erwähnt, trat ebenso wie sonst eine Abscheidung eines milchigen Oeles ein und ein scharfer penetranter Geruch, den wir auch sonst immer bei unseren Versuchen beobachtet

hatten, trat auf. Als die Elektrolyse schliesslich nach einiger Zeit unterbrochen wurde, hatte sich nach längerem Stehen das Oel wasserklar am Boden des Gefässes abgeschieden und erwies sich viel dünnflüssiger als das Oel, das wir sonst immer beobachtet hatten. Wir trennten es mechanisch von der Natriumsalzlösung und elektrolysirten die letztere weiter, wobei das milchige, dickflüssige Oel wieder entstand, schliesslich die anfangs völlig neutrale Flüssigkeit stark sauer reagirte und dann an der Anode Chlor auftrat. Das milchige Oel haben wir in rohem Zustande, ohne genügende Reinigung analysirt und gelangten hierbei zu folgendem Resultate:

Analyse:

0,1400 Grm. Substanz gaben 0,2915 Grm. AgCl, entsprechend 0,072113 Grm. Cl = 51,51 % Cl.

Allerdings entspricht der Chlorgehalt nicht ganz demjenigen, den die Formel $(\text{CH}_3\text{CHOH}.\text{CCl}_2)_2$ verlangt. Berücksichtigt man aber, dass das Oel nicht ganz frei von Feuchtigkeit bezw. anderen Verunreinigungen war, so scheint es doch, als wenn das milchige Oel nur unter ganz gewissen Bedingungen sich bilde.

War von diesem milchigen Oele (55,5% Cl) schon in seinem ganzen Aeusseren das klare, leichtflüssige Oel verschieden, so bewies dies auch die Analyse.

Analysen des durch die Elektrolyse von trichlorbuttersaurem Natrium gewonnenen dünnflüssigen, wasserklaren Oeles:

I. 0,1935 Grm. Substanz gaben 0,275 Grm. AgCl, entsprechend 0,068021 Grm. Cl = 35,2 % Cl.

II. 0,2326 Grm. Substanz gaben 0,339 Grm. AgCl, entsprechend 0,088863 Grm. Cl = 36,0 % Cl.

Da aus diesen Chlorbestimmungen schwer ein Schluss auf die Zusammensetzung des Oeles zu ziehen war, so haben wir aus diesem Oele auch den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt bestimmt. Gefunden: 23,40% C und 4,93% H, sowie 23,31% C und 4,60% H.

Aus diesen gefundenen Zahlenwerthen haben wir bisher keinen Einblick in die Constitution des leichtflüssigen Oeles erlangt. Da verhältnissmässig in viel grösseren Mengen dieses leichtflüssige Oel gegenüber der Ausbeute an milchigem Oele

entstanden war, so haben wir einen Versuch gemacht, ob es sich vielleicht durch Destillation reinigen, bezw. wenn ein Gemisch vorliege, trennen lassen würde. Als wir dieses Oel fractionirt destillirten, ging zunächst bei ungefähr 100° – 110° ein wasserheller Antheil über, den wir, da die Menge nicht sehr gross war, bis jetzt noch nicht analysiren können. Dieser Antheil ist chlorhaltig. Bei allen bisher ausgeführten Chlorbestimmungen wurde das Rohr unter starker Detonation zertrümmert, auch die Elementaranalysen ergaben keinen Aufschluss über die Zusammensetzung dieses Anteiles. Nach diesem wasserhellen Vorlauf vom Siedep. 100° – 110° steigt das Thermometer plötzlich, und unter Verdunkelung des Destillationsrückstandes geht ein dickliches klares Oel über, das nach dem Erkalten erstarrt. Der Siedepunkt dieses höher siedenden Antheiles liegt ungefähr zwischen 210° – 220° . Wir haben auch diesen Antheil analysirt und sind zu folgenden Resultaten gelangt: C = $28,84\%$, H = $3,76\%$, Cl = $43,79\%$. Auch in diesem Körper liegt ein sauerstoffhaltiger Bestandtheil vor. Wir vermögen auch hier noch keinen Aufschluss über die Constitution dieses Körpers zu geben. Am nächsten kommt den oben angeführten Werthen die unitäre Formel $C_8H_{10}Cl_4O_5$, die C = $29,2\%$, H = $3,05\%$ und Cl = $43,3\%$ verlangt.

Ob bei der fractionirten Destillation eine Zersetzung eingetreten, war schwer zu entscheiden, es ist daher vorläufig noch unentschieden, ob in den beiden Destillationsantheilen, I) Siedep. 100° – 110° und II) Siedep. 210° – 220° , einzelne Bestandtheile vorliegen, die zu der Mischung des dünnflüssigen Oeles (Cl = $36,0\%$, C = $23,4\%$ und H = $4,9\%$) Veranlassung gegeben haben, oder ob das letztere durch die Hitze in obige beiden Bestandtheile gespalten ist.

Wir betrachten diese unsere Mittheilungen nur als vorläufige und werden, sobald wir über neue Materialmengen verfügen, diese Versuche fortsetzen.