Ueber eine aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure;

von *C. Sarnow*.

(Eingelaufen den 14. Juli 1872.)

Vor einiger Zeit haben Krämer und Pinner in einer Abhandlung über die Einwirkung von Chlor auf Aldehyd *) erwähnt, daß ich beschäftigt sei, die Monochlorcrotonsäure, welche sie durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Trichlorcrotonsäure erhalten haben, einem eingehenderen Studium zu unterziehen. Ich habe diese Säure seitdem nach verschiedenen Richtungen näher untersucht, und bin zu folgenden Resultaten gelangt.

Vom Crotonchloral ausgehend erhält man auf dem von Krämer und Pinner angegebenen Wege mit Leichtigkeit die Trichlorcrotonsäure, und diese vertauscht unter geeigneten Bedingungen sehr leicht zwei Atome Chlor gegen Wasserstoff und geht in die Monochlorcrotonsäure über. Ich habe zur Darstellung derselben die Trichlorcrotonsäure Anfangs mit Zink und Salzsäure behandelt. Die Umwandlung geht aber bei diesem Verfahren nur langsam vor sich und ein beträchtlicher Theil der neugebildeten Säure wird mit dem Wasserstoffgase fortgerissen. Ich zog es in Folge dessen bei späteren Darstellungen vor, mich des in Wasser vertheilten Zinkstaubs zu bedienen. — Läßt man die Trichlorcrotonsäure, welche, einmal geschmolzen, längere Zeit flüssig bleibt, langsam zu einem Gemisch von Zinkstaub und Wasser fließen, so geht die Einwirkung ruhig vor sich, die Masse erwärmt sich zwar lebhaft, geräth aber nicht ins Sieden, und es ist

*) Krämer und Pinner, diese Annalen **158**, 37.

von entweichenden Gasen keine Spur zu bemerken; setzt man dagegen plötzlich eine gröfsere Menge der Säure hinzu, so walt die Flüssigkeit heftig auf und ein eigenthümlich riechendes Gas wird in Freiheit gesetzt, welches sich über Wasser auffangen läfst und mit rufsender, grünesäumter Flamme brennt. Es scheint demnach Chlor und Kohlenstoff zu enthalten; ich habe es nicht näher untersucht, sondern bei späteren Darstellungen das Auftreten desselben vermieden und mein Augenmerk auf eine möglichst grofse Ausbeute von Monochlorcrotonsäure gerichtet. Trotz aller Vorsichtsmafsregeln war aber die von der Theorie geforderte Menge nicht zu erreichen und die Mutterlauge enthielt stets beträchtliche Quantitäten fremder Säuren, unter welchen besonders Essigsäure nachzuweisen war.

Die Monochlorcrotonsäure wurde bei dieser Art der Darstellung natürlich stets in Form des leicht löslichen Zinksalzes erhalten. Sie wurde aus der klaren Lösung durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und aus heifsem Wasser wiederholt umkrystallisirt. Bei der Analyse lieferte sie folgende Zahlen:

- I. 0,4120 Grm. gaben mit Aetzkalk geglüht 0,4846 AgCl.
- II. 0,2850 Grm. lieferten 0,4204 CO₂ und 0,1160 H₂O.
- III. 0,4520 Grm. ergaben 0,5400 AgCl.
- IV. 0,3140 Grm. lieferten 0,4620 CO₂ und 0,1290 H₂O.

Hieraus ergibt sich die Formel C₄H₅ClO₂:

		Gefunden			
	Berechnet	I.	II.	III.	IV.
C	39,83	—	40,22	—	40,12
H	4,16	—	4,52	—	4,56
Cl	29,46	29,09	—	29,40	—

Die *Monochlorcrotonsäure* bildet lange weifse Nadeln; sie ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem ziemlich leicht löslich und läfst sich also aus diesem leicht umkrystallisiren. Von Alkohol und von Aether wird sie leicht aufgenommen. Sie ist trotz eines hohen Siedepunkts sehr flüchtig, sublimirt

schon im Wasserbade und bildet dann schöne perlmutterglänzende Nadeln und Blättchen. Beim Kochen ihrer Lösung verflüchtigt sie sich, wenn auch langsam, doch merklich; ich habe sie in Folge dessen stets in der Weise umkrystallisirt, daß ich sie in kochendes Wasser eingetragen und dann die Lösung durch einen Heißwassertrichter filtrirt habe. Sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt sie; bewahrt man sie in einem weiten, schlecht verschlossenen Gefäße auf, so ist die Oberfläche nach kurzer Zeit mit einem voluminösen, sehr leichten Filzwerk weißer Nadeln bedeckt. In derselben Form sublimirt sie auch aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur und bekleidet nach längerem Stehen die Gefäßwände oberhalb der Flüssigkeit. Auf die Haut gebracht wirkt die Lösung der Säure nach einiger Zeit heftig blasenziehend. Der Schmelzpunkt liegt bei 96° , der Siedepunkt zwischen 206 und 212° , die gröfsere Menge geht jedoch erst bei 212° über; ein kleiner Theil zersetzt sich stets beim Sieden und es hinterbleibt ein geringer Rückstand von Kohle.

Da diese Säure nahezu dieselben Eigenschaften zeigt, wie die von Geuther *) aus der Aethyldiacetsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid erhaltene Monochlortetracrylsäure, die z. B. einen Schmelzpunkt von 94° und einen Siedepunkt von 206 bis 211° besitzt, so glaubte ich Anfangs beide Säuren als identisch ansehen zu müssen; allein ein genauerer Vergleich meiner Säure mit den von Geuther gemachten Angaben zeigt, daß sie doch wesentliche Verschiedenheiten besitzen. Geuther hat nämlich aus der Monochlortetracrylsäure durch Behandlung mit Kalilauge eine Säure ($C_4H_4O_2$) dargestellt, welche er als Tetrolsäure bezeichnet; mir ist es jedoch bei gleichem Verfahren, selbst wenn die

*) Geuther, Jenaische Zeitschrift **6**, 4.

verschiedensten Bedingungen inne gehalten wurden, nicht möglich gewesen, ein ähnliches Zersetzungsproduct zu erhalten. Ich habe sowohl das Kaliumsalz der Säure, als auch den Aether derselben mit alkoholischer Kalilauge gekocht, habe sowohl die Operation bis zur völligen Beendigung fortgeführt, als auch bald nach dem Beginn der Zersetzung unterbrochen, konnte jedoch nie auch nur eine Spur Tetrolsäure constatiren. Stets erhielt ich ein syrupartiges, für die Untersuchung wenig geeignetes Product. Es scheint demnach eine Herausnahme von Chlor in der Form von Salzsäure bei meiner Säure nicht ohne Zersetzung des Moleculs möglich zu sein, und das Chloratom muß in derselben also eine andere Stelle einnehmen, als in der Monochlortetracrylsäure.

Auch das Silbersalz meiner Monochlorcrotonsäure und das der Monochlortetracrylsäure scheinen von einander abzuweichen, denn Geuther beschreibt das von ihm erhaltene Silbersalz als kleinkrystallinisch, während das meiner Säure lange, schöne und beständige Nadeln bildet. Ich habe leider nicht Gelegenheit gehabt, beide in Substanz mit einander vergleichen zu können.

Das Chlor ist, wie schon die Darstellung zeigt, in der aus Crotonchloral erhaltenen Monochlorcrotonsäure sehr fest gebunden. Alle Reactionen, welche darauf hinzielen, dasselbe herauszunehmen, gehen entweder schwierig von Statten, oder bleiben ganz ohne Erfolg. — Es lag natürlich die Vermuthung nahe, daß die bei der Darstellung der Säure beobachteten Nebenproducte durch weitere Einwirkung von Zinkstaub auf Monochlorcrotonsäure entstanden seien, und es wurden, um diese Wirkung zu constatiren, 25 Grm. der Säure mit Zinkstaub und Wasser tagelang unter Anwendung eines Rückflußkühlers gekocht. Die Säure verwandelte sich in Zinksalz, erwies sich aber, nachdem sie wieder in Freiheit gesetzt war, als unveränderte Monochlorcrotonsäure.

Der Versuch, das Chlor durch Silberoxyd herauszunehmen, führte ebenfalls zu keinem befriedigenden Resultate. Wurde die wässerige Lösung der Säure mit Silberoxyd unter Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, so zeigte zwar eine kleine Menge ausgeschiedenen Chlorsilbers, daß die Operation nicht ganz ohne Einwirkung verlaufen; die Hauptmenge des Products bestand aber aus dem Silbersalz der unveränderten Monochlorcrotonsäure, und es wollte selbst bei wochenlang fortgesetztem Kochen nicht gelingen, ein befriedigendes Resultat zu erzielen. Erst in geschlossenem Rohre bei höherer Temperatur wirkte das Silberoxyd, dann aber völlig zerstörend auf die Säure ein.

Auch Ammoniak vermochte bei 120° noch nicht das Chlor herauszunehmen, erst bei 150° wurde Chlorammonium in beträchtlicher Menge ausgeschieden, unter Bildung eines neutralen, nicht krystallisirbaren Körpers, welchen ich geneigt bin für die Amidosäure zu halten, aber noch nicht völlig chlorfrei unter Händen gehabt habe.

Natriumamalgam zu der concentrirten Lösung des Natriumsalzes der Monochlorcrotonsäure gesetzt, nimmt bei längerer Einwirkung sämmtliches Chlor aus der Monochlorcrotonsäure heraus, unter Bildung einer in farblosen Täfelchen krystallisirenden Säure, welche durch die Analyse als Crotonsäure erkannt wurde.

0,3466 Grm. gaben 0,7066 CO_2 und 0,2220 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$	Gefunden
C	55,81	55,60
H	6,97	7,11.

Die so erhaltene *Crotonsäure* ist in Wasser sehr löslich und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen leicht. Sie besitzt einen eigenthümlichen, entfernt an Buttersäure erinnernden Geruch und zeigt den Schmelzpunkt von 72° . Sie scheint demnach identisch mit der von Kekulé aus Crotonaldehyd

dargestellten Säure und mithin auch mit den auf verschiedenen Wegen durch Cyanallyl gewonnenen Crotonsäuren. — Buttersäure konnte ich bei der Behandlung der Monochlorcrotonsäure mit Natriumamalgam nicht nachweisen.

Der Umstand, daß das Chloratom in der Monochlorcrotonsäure so schwer durch andere Körper zu ersetzen ist, berechtigt wohl zu der Annahme, daß das Chlor hier an einen Kohlenstoff gebunden ist, an welchem weiter kein Wasserstoff hängt; denn in diesem Falle wird ja, wie z. B. die substituirten Benzole beweisen, das Chlor ganz besonders festgehalten.

Salze der Monochlorcrotonsäure.

Die aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure ist eine ziemlich starke Säure; sie treibt Kohlensäure mit Leichtigkeit aus und bildet meist schön krystallisirte Salze. Von diesen sind folgende dargestellt worden :

Kaliumsalz ($C_4H_4ClO_2K$). — Wurde erhalten durch Sättigen der freien Säure mittelst Kaliumcarbonat. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in büschelförmig vereinigten, verworren durcheinander liegenden Nadeln. In Alkohol löst es sich ebenfalls, wenn auch schwieriger, und wird aus dieser Lösung in Form von fettglänzenden Blättchen abgeschieden, welche besonders schön erhalten werden, wenn man die alkalische Lösung der Säure mit alkoholischer Kalilauge sättigt. Diese Blättchen wurden der Analyse unterworfen.

0,4674 Grm. lieferten 0,2206 KCl, entsprechend 24,50 pC. K.

Die Formel $C_4H_4ClO_2K$ verlangt 24,65 pC. Kalium.

Natriumsalz ($C_4H_4ClO_2Na$). — Wie das Kaliumsalz durch Sättigen der freien Säure mit Carbonat dargestellt; ist in Wasser ungemein leicht löslich und wird aus der Lösung erst abgeschieden, wenn dieselbe fast zur Trockne verdampft ist, es bildet alsdann undeutlich ausgeprägte Krystalle. — Löst man das Salz in Alkohol, wovon es auch ziemlich leicht auf-

genommen wird, so scheidet es sich als eine amorphe, seifenartig sich anfühlende Masse ab; diese wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

0,4272 Grm. gaben 0,1752 NaCl = 16,12 pC. Natrium.

Die Formel $C_4H_4ClO_2Na$ verlangt 16,14 pC. Natrium.

Ammoniumsalz ($C_4H_4ClO_2NH_4$). — Obwohl auch in Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich dasselbe in Form von grossen Blättchen oder dicken sechseckigen Tafeln aus; es sublimirt schon bei 100° und bildet dann feine rhombische Blättchen.

0,5514 Grm. lieferten 0,8240 $(NH_4Cl)_2PtCl_4$, entsprechend 11,37 pC. Ammoniak.

Silbersalz ($C_4H_4ClO_2Ag$). — Dasselbe wurde dargestellt, indem die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit Silbernitrat versetzt wurde; es ist in Wasser ziemlich schwer löslich, läßt sich aus diesem umkrystallisiren und bildet lange, Anfangs schneeweiße, am Lichte sich etwas graufärbende, im Uebrigen sehr beständige Nadeln. Die Analyse lieferte folgende Werthe:

I. 0,3330 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2090 AgCl.

II. 0,3268 Grm. lieferten 0,2520 CO_2 und 0,0548 H_2O .

	Berechnet für $C_4H_4ClO_2Ag$	Gefunden
Ag	47,47	47,23
C	21,09	21,03
H	1,75	1,86.

Bleisalz [$(C_4H_4ClO_2)_2Pb + H_2O$]. — Es wurde auf demselben Wege dargestellt, wie das Silbersalz; es krystallisirt aus wässriger Lösung in dünnen glänzenden Blättchen; dampft man die Lösung jedoch zu weit ein, so scheidet es sich in Form einer amorphen Haut ab, welche sich in heissem Wasser löst und sich leicht in den krystallinischen Zustand überführen läßt. Ueber 100° erwärmt verliert es das Wasser, schmilzt und bildet beim Erkalten eine spröde, glasartige Masse, welche in heissem Wasser erweicht, aber nur schwer in Lösung geht; aus dieser Lösung scheidet sich dann wieder

das in Blättchen krystallisirende Salz ab. Von Alkohol wird das wasserfreie Salz leichter aufgenommen, als von Wasser. Die Analyse gab folgende Resultate :

- I. 0,4414 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,2888 PbSO_4 , entsprechend 44,70 pC. Blei.
 - II. 0,2232 Grm. verloren bei 100° 0,0082 an Gewicht, entsprechend 3,67 pC. Wasser.
 - III. 0,6070 Grm. verloren 0,0232 an Gewicht, entsprechend 3,82 pC. Wasser.
- Die Formel $(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 44,61 pC. Blei und 3,87 pC. Wasser.

Kupfersalz $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$. — Nach nebenstehender Formel, also in basischem Zustande, erhält man es stets, wenn man Kupfersulfat zu einem Alkalisalz der Monochlorcrotonsäure setzt; es fällt alsdann sofort in Form eines anscheinend amorphen hellblauen Pulvers, welches in Wasser fast unlöslich ist. — Das neutrale Salz kann man dagegen darstellen, wenn man die Säure in der Kälte mit Kupfercarbonat sättigt und nun über Schwefelsäure verdampfen läßt. Es bildet blaue Nadeln, welche aber mit Wasser erwärmt sofort in das basische, amorphe Salz übergehen. Nur das letztere wurde analysirt :

- I. 0,3676 Grm. lieferten 0,1466 Cu_2S .
- II. 0,3771 Grm. gaben 0,3300 CO_2 und 0,0898 Wasser.

Hieraus ergibt sich, daß das Salz genau nach der Formel $[(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)_2\text{Cu} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ zusammengesetzt ist.

	Berechnet	Gefunden
Cu	31,71	31,84
C	24,00	23,87
H	2,50	2,61.

Quecksilbersalze. — Das Ammoniumsalz liefert durch Umsetzung mit Quecksilberchlorid beim Abdampfen ein Mercurisalz in Gestalt großer, dünner, sehr löslicher Blättchen; mit Mercuronitrat erhält man eben so kleinere, schwerer lösliche Blättchen des Mercurosalzes.

Zinksalz. — Wird von Wasser sehr leicht aufgenommen und scheidet sich erst aus höchst concentrirter Lösung in

undeutlich ausgeprägten Krystallen ab; auch in Alkohol löst es sich leicht, und man erhält es aus dieser Lösung in Form einer Gallerte.

Kalksalz $[(C_4H_4ClO_2)_2Ca]$. — Durch Sättigen der Säurelösung mit Calciumcarbonat gewonnen, scheidet es sich aus mäßig concentrirter Lösung in dicken, meist warzenförmig gruppirten Prismen von mattem Aussehen ab. Die Analyse gab folgende Zahlen :

- I. 0,4050 Grm. lieferten 0,1420 $CaCO_3$.
 II. 0,4018 Grm. gaben 0,4054 $AgCl$.
 III. 0,4690 Grm. lieferten 0,1670 $CaCO_3$.

	Berechnet für $(C_4H_4ClO_2)_2Ca$	Gefunden	
Ca	14,33	14,03	14,20
Cl	25,44	24,98.	

Baryumsalz $[(C_4H_4ClO_2)_2Ba]$. — Ist in Wasser leichter löslich als das Kalksalz; es scheidet sich beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes der Säure mit Chlorbaryumlösung in dünnen fettglänzenden Blättchen ab und wird in derselben Form beim Sättigen der freien Säure mit Baryumcarbonat erhalten.

0,2866 Grm. gaben 0,1766 $BaSO_4$, entsprechend 36,23 pC. Baryum.
 Für die Formel $(C_4H_4ClO_2)_2Ba$ berechnen sich 36,43 pC. Baryum.

Monochlorcrotonsäure-Aethyläther $(C_4H_4ClO_2 \cdot C_2H_5)$. — Derselbe wurde dargestellt, indem die alkoholische Lösung der Säure mit trockenem Salzsäuregas gesättigt wurde. Die Flüssigkeit erwärmte sich beim Einleiten des letzteren lebhaft, und es schied sich nach dem Erkalten auf Zusatz von Wasser der gebildete Aether in Form einer in Wasser untersinkenden Flüssigkeit ab. Mit verdünnter Sodalösung gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet zeigt er einen Siedepunkt von 176° und bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehm obstartigem, an die freie Säure erinnerndem Geruch. Es wurden sowohl Kohlenstoff und Wasserstoff, als auch Chlor in demselben bestimmt.

- I. 0,4130 Grm. gaben 0,3930 AgCl.
 II. 0,5213 Grm. lieferten 0,9146 CO₂ und 0,3078 H₂O.

	Berechnet für C ₄ H ₄ ClO ₂ · C ₂ H ₅	Gefunden
C	48,48	47,85
H	6,06	6,56
Cl	23,90	23,53.

Monochlorcrotonchlorid (C₄H₄ClO · Cl).

Das Chlorid der Monochlorcrotonsäure ist auf dem zur Darstellung der Säurechloride gewöhnlichen Wege dargestellt worden. — Phosphorpentachlorid wirkt bei niedriger Temperatur auf die trockene Chlorcrotonsäure nicht sofort ein; bringt man aber beide in geeignetem Gewichtsverhältniss in eine Retorte und leitet die Reaction durch Erwärmen ein, so geht dieselbe sehr glatt von statten. Anfangs entweicht Salzsäure mit Heftigkeit und dann destillirt das gebildete Chlorid zusammen mit dem Phosphoroxychlorid ruhig und vollständig über. Von letzterem ist es, trotz des sehr verschiedenen Siedepunkts, durch Fractioniren nicht zu trennen, durch wiederholtes Destilliren über trockenes Kaliumsalz der Monochlorcrotonsäure gelingt es jedoch, das Phosphoroxychlorid vollständig zu zerstören und das Chlorid völlig rein zu erhalten. Sobald dieses beim Behandeln mit Wasser keine Phosphorsäure mehr lieferte, wurde das Chlor in demselben bestimmt und seine Dampfdichte genommen.

0,3560 Grm. lieferten 0,7280 AgCl, entsprechend 50,59 pC. Chlor.
 Die Theorie verlangt 51,07 pC. Chlor.

Die Dampfdichte wurde im Hofmann'schen Dampfdichteapparat im Anilindampf ausgeführt unter folgenden Bedingungen :

$$p = 0,0358; h = 755,3; h' = 110; h' + h'' = 614,2; t = 18; \\ t' = 186; V = 55,4.$$

Hieraus ergibt sich die Dampfdichte auf Wasserstoff bezogen = 69,14. Die Theorie verlangt 69,50.

Das Monochlorcrotonchlorid bildet eine wasserhelle Flüss-

sigkeit, welche an der Luft reichliche Mengen von Salzsäure ausstößt und einen scharfen, die Augen stark zu Thränen reizenden Geruch besitzt. Der Siedepunkt liegt bei 142° . Es scheidet beim Aufbewahren in nicht sehr gut verschlossenen Gefäßen sehr bald Krystalle von Monochlorcrotonsäure ab.

Bei der Darstellung des Chlorcrotonchlorids aus Kaliumsalz der Säure und Phosphoroxychlorid wurde, wenn jenes im Ueberschuß vorhanden, stets eine beträchtliche Menge eines Körpers erhalten, welcher schon im Kühlrohr erstarrte. Er siedete bei 230 bis 240° , ging aber nicht völlig unzersetzt über, sondern spaltete Salzsäure in nicht unbedeutender Menge ab und hinterließ einen Rückstand von Kohle. Mit dem Chlorid zusammen bildete er eine schmierige Masse und war von diesem trotz des etwa 100° höher liegenden Siedepunkts durch Destillation nicht zu trennen. — Obgleich ich nach den Reactionen annehmen mußte, das Anhydrid unter Händen zu haben, so ist mir doch trotz der zahlreichsten und auf die mannigfachste Weise abgeänderten Versuche nicht gelungen, den Körper im Zustande der Reinheit zu erhalten, so daß die Frage über die Existenz des Anhydrids noch als eine offene bezeichnet werden muß.

Monochlorcrotonamid ($C_4H_4ClO.NH_2$).

Läßt man das Monochlorcrotonchlorid langsam in wässriges Ammoniak fließen, so findet eine heftige Erwärmung statt und es scheidet sich, wenn das Ammoniak nicht gar zu verdünnt ist, sofort das Monochlorcrotonamid in Form dünner Blättchen aus, welche einen prachtvollen Perlmutterglanz besitzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, leichter in heißem, läßt sich jedoch nicht ohne bedeutenden Verlust aus Wasser umkrystallisiren, da es sich mit den Dämpfen merklich verflüchtigt. In Alkohol löst es sich leicht, eben so in alkoholhaltigem Aether und scheidet sich daraus

in Form einer strahlig - krystallinischen Masse ab. In reinem Aether ist es nur wenig löslich. Es schmilzt bei 107° und siedet bei 230 bis 240° , ist jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig und verdampft unter der Glocke der Luftpumpe merklich. Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

- I. 0,3490 Grm. gaben $0,5129 \text{ CO}_2$ und $0,1690 \text{ H}_2\text{O}$.
- II. 0,4180 Grm. gaben mit Natronkalk geglüht bei der Bestimmung des Chlors im erhaltenen Chlorammonium $0,05028$ Stickstoff.
- III. 0,2865 Grm. lieferten $0,3450 \text{ AgCl}$.

	Berechnet	Gefunden
C	40,16	40,06
H	5,02	5,38
Cl	29,70	29,78
N	11,71	12,03.

Hiernach war das Monochlorcrotonamid von der Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}.\text{NH}_2$ in voller Reinheit vorhanden.

Monochlorcrotonnitril ($\text{C}_4\text{H}_4\text{ClN}$).

Das Monochlorcrotonnitril ist nach dem gewöhnlichen Verfahren aus Monochlorcrotonamid mittelst Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden. Wendet man die von der Theorie gebotenen Verhältnisse an, so erhält man eine nahezu theoretische Ausbeute an Nitril; ist dagegen Phosphorsäureanhydrid im Ueberschuß vorhanden, so wirkt dieses weiter zerstörend, Salzsäure entweicht in Menge und es hinterbleibt ein bedeutender Rückstand von Kohle.

Das so erhaltene Nitril zeigte stets saure Reaction; es wurde mit Aetzkalk geschüttelt, von diesem dann abfiltrirt und rectificirt. Es stellt in reinem Zustande eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, ist von sehr angenehmem, an Benzonitril erinnerndem, jedoch mehr ätherischem Geruch. Es siedet bei 136° , verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell und einige Tropfen auf ein Uhrglas gebracht sind nach kurzer Zeit verschwunden. Die Analyse ergab folgende Daten :

- I. 0,2380 Grm. lieferten 0,3384 AgCl.
 II. 0,3225 Grm. gaben 0,5603 CO₂ und 0,1270 H₂O.
 III. 0,0358 Grm. wurden zu einer Dampfdichte verwandt, bei welcher folgende Daten beobachtet wurden :
 $p = 0,0358$; $h = 764,5$; $h' = 120$; $h' + h'' = 675$; $t = 13,5$;
 $t' = 100$; $V = 83,6$.

Die aus diesen Zahlen berechneten Werthe stimmen mit den durch die Theorie für Monochlorcrotonnitril (C₄H₄ClN) verlangten Zahlen hinreichend überein :

	Berechnet	Gefunden
C	47,29	47,38
H	3,94	4,39
Cl	34,98	35,17
Dampfdichte	50,75	50,70.

Monochlorbibrombuttersäure (C₄H₅ClBr₂O₂).

Setzt man Brom zu einer Lösung der Monochlorcrotonsäure, so wird es sofort aufgenommen und die Flüssigkeit bleibt farblos, bis ein Molecul Brom auf ein Molecul Säure hinzugefügt ist. Das Brom addirt sich der Säure hinzu und bildet die Monochlorbibrombuttersäure, welche bei der Darstellung Anfangs in Form eines Oels ausfällt, aber bald krystallinisch erstarrt. Sie löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwierig, durch heisses wird sie zersetzt. Alkohol dagegen nimmt sie leicht auf und läßt sie beim Verdampfen in Form einer strahlig-krystallinischen Masse zurück; Aether löst sie ungemein leicht. Aus wässriger Lösung wird sie in Form glasglänzender Prismen erhalten, welche unter der Glocke der Luftpumpe sehr schnell, ohne an Gewicht zu verlieren, matt und porcellanartig werden; sie zeigen einen Schmelzpunkt von 92°, die geringste Menge von Feuchtigkeit veranlaßt sie aber bei bedeutend niedrigerer Temperatur flüssig zu werden und unter Wasser liegt der Schmelzpunkt sogar bei 37°. Die Analyse lieferte folgende Zahlen :

- I. 0,3210 Grm. gaben 0,5944 AgCl + AgBr; im Chlorstrom geglüht verloren 0,5750 Grm. hiervon 0,0985 an Gewicht.

II. 0,2824 Grm. lieferten 0,5214 AgCl + AgBr; hiervon verloren beim Glühen im Chlorstrom 0,4204 Grm. 0,0720 an Gewicht.

III. 0,2555 Grm. gaben 0,1670 CO₂ und 0,0500 H₂O.

	Berechnet für C ₄ H ₅ ClBr ₂ O ₂	Gefunden	
C	17,11	17,82	—
H	1,78	2,17	—
Cl	12,65	12,68	12,64
Br	57,04	57,01	56,86.

Die Salze der Monochlorbibrombuttersäure sind größtentheils aus wässriger Lösung schwer darzustellen, da man sie nicht anders als im Vacuum ohne Zersetzung abdampfen kann, und selbst hier werden sie leicht verändert. Man verwendet deshalb zur Darstellung der Salze am Besten eine alkoholische Lösung der Säure. In Wasser scheinen die Salze sämtlich sehr leicht löslich zu sein, mit Ausnahme des Silber-, Blei- und Mercurosalzes.

Silbersalz (C₄H₄ClBr₂O₂, Ag). — Wurde erhalten, indem die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst und die neutrale Lösung mit Silbernitrat versetzt wurde. Es bildet einen weissen, klein krystallinischen Niederschlag, welcher sofort abfiltrirt, von der Mutterlauge abgepresst und über Schwefelsäure ohne Anwendung von Wärme getrocknet folgende Zahlen gab :

0,4784 Grm. lieferten mit HBr versetzt 0,2308 AgBr, entsprechend 27,71 pC. Silber.

Die Theorie verlangt 27,87 pC. Silber.

Das Salz ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, in Ammoniak löst es sich leicht, im trockenen Zustande ist es ziemlich beständig, mit der Mutterlauge längere Zeit in Berührung zersetzt es sich unter Abspaltung von Bromsilber; schneller geht diese Zersetzung beim Erwärmen vor sich.

Bleisalz [C₄H₄ClBr₂O₂]₂Pb]. — Wurde auf ähnliche Weise wie das Silbersalz dargestellt. Es fällt aus concentrirter Lösung in Form von kleinen, meist warzenförmig gruppirten Nadeln, aus verdünnter Lösung scheidet es sich erst nach

einiger Zeit in größeren Krystallen ab. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten :

I. 0,6050 Grm. gaben 0,2305 PbSO_4 .

II. 0,5586 Grm. lieferten 0,2578 CO_2 und 0,0596 H_2O .

	Berechnet für $(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClBr}_2\text{O}_2)_2\text{Pb}$ *)	Gefunden
C	12,53	12,58
H	1,04	1,18
Pb	27,02	26,02.

Mercurosalz. — Dasselbe wird aus der mäßig concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes in Form weißer Nadeln gefällt.

Sämmtliche Salze der Monochlorbibrombuttersäure erleiden beim Kochen mit Wasser Zersetzung, es bildet sich ein Bromid, Kohlensäure spaltet sich ab, und ein in Wasser nicht lösliches, auf Lackmuspapier nicht reagirendes Oel geht mit den Wasserdämpfen über. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen, an Phosgengas erinnernden Geruch und zersetzt sich in Wasser theilweise unter Abspaltung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure, vom Wasser getrennt und über Chlorcalcium getrocknet läßt es sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Brom nimmt es begierig auf. Die Analysen desselben führten zu keinem befriedigenden Resultate, es läßt sich aber wohl annehmen, daß nach Abspaltung des Bromids und der Kohlensäure aus der Monochlorbibrombuttersäure zunächst der Rest als Monochlormonobrompropylen auftritt, sich aber in Gegenwart von Wasser unter Bildung verschiedener Producte weiter zerlegt. — Die Art der Zersetzung scheint bei den verschiedenen Salzen genau dieselbe zu sein, das Silber-, Blei- und Natriumsalz zeigten wenigstens ein gleiches Verhalten.

*) In den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **5**, 471 ist das Salz in Folge der obigen Bleibestimmung mit der Formel $(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClBr}_2\text{O}_2)_2\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ belegt worden; die für Kohlenstoff und Wasserstoff erhaltenen Zahlen beweisen aber zur Genüge, daß kein Krystallwasser vorhanden.

Auch die freie Säure verhält sich beim Kochen mit Wasser genau wie ihre Salze.

Unterwirft man dieselbe der trockenen Destillation, so spaltet sich zunächst etwas freies Brom ab, dann entweicht Bromwasserstoffsäure in Menge, und es geht eine gut krystallisirende Säure vermisch mit einem gelblichen nicht krystallisationsfähigen Producte über, während sich Kohle in der Retorte ausscheidet. Die gut krystallisirende Säure erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als regenerirte Monochlorcrotonsäure.

Behandelt man die Monochlorbibrombuttersäure mit Zink und Salzsäure, so wird das Brom wieder herausgenommen, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt; man erhält wieder die Monochlorcrotonsäure.

Da bei der Behandlung der Trichlorcrotonsäure mit nascirendem Wasserstoff ein Chloratom hartnäckig in der Säure zurückgehalten wird, so lag es nahe, zu versuchen, ob das Crotonchloral unter gleichen Bedingungen sich ähnlich verhalten würde. Es wurde deshalb sowohl mit Zink und Salzsäure, als auch mit Zinkstaub und Wasser digerirt, lieferte indefs ein weniger gutes Resultat, als die Säure. Es scheint sich zwar auch hier vorzugsweise zunächst Monochlorcrotonaldehyd zu bilden, es entsteht aber gleichzeitig eine beträchtliche Menge Crotonaldehyd, welcher sich durch Destillation nicht von jenem trennen läßt. Ich habe, indem ich das bei 130 bis 140° übergehende Product wiederholt fractionirte und der Analyse unterwarf, Zahlen erhalten, welche nahezu auf die Zusammensetzung des Monochlorcrotonaldehyds hinweisen, konnte diesen aber noch nicht in voller Reinheit erhalten.