79. Untersuchungen über monohalogensubstituirte Crotonsäuren.

I. Zersetzung mit Alkalien;
von Dr. Richard Friedrich.

Die Zersetzung von Mono- und Dihalogensubstitutionsderivaten der Fettsäuren durch Alkalien und durch Wasser ist namentlich in neuester Zeit eingehend von Fittig und seinen Schülern *) und von Erlenmeyer **) untersucht worden.

Dieselben wiesen nach, daß je nach der Stellung des Halogenatoms gegenüber der Carboxylgruppe und abhängig wahrscheinlich von der Structur des Kohlenstoffkerns der Säure verschiedenartige Reactionsproducte entstehen. Bei einem Theile der Säuren wird das Halogen durch die Hydroxylgruppe oder den Rest OC_2H_5 ersetzt; dieser Umsetzung sind sämtliche α -substituirte Säuren fähig. Die β -substituirten geben nur wenig β -Hydroxysäure, dagegen hauptsächlich unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ungesättigte Säuren der Oelsäurereihe, oder daneben noch unter Zersetzung der Oelsäure Kohlensäure und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff. Befindet sich dagegen das Halogenatom in der γ -Stellung, so bilden sich die unbeständigen und leicht in Lactone übergehenden γ -Hydroxysäuren.

Von Interesse schien es, auch die Substitutionsproducte der Säuren der Oelsäurereihe in Bezug auf ihr Verhalten gegen Alkalien einer Prüfung zu unterziehen. Bei diesen müssen sich natürlich die Verhältnisse der Zersetzungen compliciren. Die Möglichkeit der Ersetzung des Halogens durch

*) Diese Annalen **195**, 169 ff.**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1318; **15**, 49.

OH oder OC_2H_5 bei allen Säuren ist von vornherein durch theoretische Gründe nicht zu bestreiten; sind doch in der Literatur Angaben über Acrylmilchsäure, Oxyacrylsäure und Oxycrotonsäure vorhanden! Die Abspaltung von Halogenwasserstoff ist dagegen nur bei denjenigen Säuren möglich, bei welchen das halogenfixirende C-atom an ein anderes gefesselt ist, welches noch mit Wasserstoff verbunden ist. Aehnlich der Spaltung der monohalogensubstituirten Fettsäuren in Halogenwasserstoff, Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe, könnten auch Derivate der Oelsäuren in Halogenwasserstoff, Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe oder in Kohlensäure und einen halogensubstituirten Kohlenwasserstoff der Aethylenreihe zerfallen.

Von Einfluss auf die Leichtigkeit und den Verlauf der Reaction mußte natürlich auch hier die Structur des Kohlenstoffkerns, die Stellung des Halogens zur Carboxylgruppe, dann aber wesentlich noch die relative Lage der sogenannten doppelten Bindung im Verhältniß zur Stellung des Halogens und der Carboxylgruppe sein.

Bisher sind Untersuchungen zur Aufklärung dieser Punkte noch nicht zahlreich genug angestellt, um Gesetzmäßigkeiten zu finden. Ich führe im Folgenden zunächst die darüber bekannten Arbeiten an.

Die α -Chloracrylsäure vom Siedepunkt 64 bis 65°, aus dem Glycerinsäurechloranhydrid durch Kochen mit Barytwasser oder alkoholischer Kalilauge erhalten*), soll nach Werigo und Werner mit Ag_2O behandelt die der Malonsäure isomere Carboxacetsäure geben.

Beckurts und Otto**) erwähnen ein Silbersalz, an-

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1873, 552. Diese Annalen **170**, 171.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9, 1881.

nähernd von der Zusammensetzung des carbacetoxylsauren Silbers, aus α -Dichlorpropionsäure mit Wasser und kohlen-saurem Silber erhalten zu haben, dessen Bildung sie auf die intermediär entstandene α -Chloracrylsäure zurückführen. Bei Wiederholungen der Operation erhielten sie nur Brenztrauben-säure*) oder durch weitere Oxydation Essigsäure. Die wässerigen Lösungen der Salze der α -Chloracrylsäure können nicht ohne Zersetzung stark erwärmt werden. Ueber die Zersetzungsproducte ist nichts angegeben.

Die α -Bromacrylsäure [aus α - β - und α - α -Dibrompropion-säure**) ist auf ihr Verhalten gegen Alkalien nicht geprüft worden. Doch entsteht beim Aufbewahren derselben unter Bromwasserstoffentwicklung das β -Acrylcolloid, welches nach dem Waschen mit Wasser die Formel $C_3H_2O_2 + H_2O$ besitzt. Körper von gleicher Zusammensetzung bilden sich bei zu hef-tiger Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die α - β -Dibrom-propionsäure bei Gelegenheit der Darstellung der α -Brom-acrylsäure und bei Bereitung des von Tollens als β -Brom-acrylsäureäther bezeichneten Körpers.

Pinner***) hat durch Verseifung des β -Chloracrylsäure-äthers mit Barytwasser neben Malonsäure einen leicht zer-setzbaren, von ihm Acrylmilchsäure genannten Körper erhalten, dessen Silbersalz allein analysirt ist und statt 55,38 pC. Ag 58,35 pC. und 58,0 pC. Ag bei der Analyse gab. In einer zweiten Publication†) erwähnt er die leichte Zersetzbarkeit

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 265.

) Wagner und Tollens, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3, 512. Philippi und Tollens, daselbst **6**, 515, 1389. Philippi und Tollens, diese Annalen **171**, 313. Wagner und Tol-lens, daselbst **171**, 340, 355. Erlenmeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1867.

***) Pinner und Bischoff, diese Annalen **179**, 91.

†) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 965.

der wässerigen Lösung der Salze der β -Chloracrylsäure, ohne dafs er dabei wieder Acrylmilchsäure erhalten hat, in deren Existenz er einige Zweifel setzt. Mit Wasser auf 100° erwärmt, liefert der β -Chloracrylsäureester neben CO_2 wahrscheinlich Acetaldehyd.

Wallach*) beobachtete, dafs ganz reine β -Chloracrylsäure weder beim Kochen, noch beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzbaryt auf 125 bis 130° analog der β -Dichloracrylsäure zersetzt wird. Ob sie überhaupt verändert wird, ist nicht deutlich ausgedrückt.

Von den bekannten Monochlorcrotonsäuren sind drei auf ihr Verhalten gegen solche Reagentien untersucht worden, die das Halogen eliminiren sollten.

Geuther**) und späterhin Kahlbaum***) haben die aus Acetessigester dargestellte β -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt $94,5^{\circ}$ mit überschüssiger wässrig-alkoholischer Kalilösung in Tetrolsäure vom Schmelzpunkt 76° übergeführt. Die β -Chlorisocrotonsäure vom Schmelzpunkt $59,5^{\circ}$ kann nach denselben Autoren mit Ueberschufs von Alkali ohne Zersetzung gekocht werden. Nach Lischke und Claus†) soll die β -Chlorisocrotonsäure beim Kochen mit Kalilauge fast ausschliesslich flüchtige Körper (Essigsäure, Kohlensäure, Aceton) geben. Die namentlich von Sarnow††) untersuchte Monochlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt $97,5^{\circ}$ gab beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung ein syrupartiges, zur Untersuchung wenig geeignetes Product. Das Chloratom konnte weder durch Kochen mit Wasser und Zinkstaub, noch

*) Diese Annalen **303**, 94.

**) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1871, 575 bis 579.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2338 bis 2339.

†) Daselbst **11**, 1091.

††) Diese Annalen **164**, 96.

mit Wasser und Silberoxyd eliminirt werden. Erst im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur wirkte Silberoxyd, aber völlig zerstörend, ein. Ammoniak bildete bei 150° Chlorammonium. Auch Kahlbaum (a. a. O.) erhielt beim Erhitzen der Säure mit der dreifachen Menge Aetzkali in wässrig-alkoholischer, circa 22 procentiger Lösung im Oelbad völlig unveränderte Säure wieder.

Von den zwei Brommethacrylsäuren, welche aus der Mesa- und Citradibrombrenzweinsäure entstehen, wies Fittig*) nach, daß sie beim Kochen mit Wasser und kohlensaurem Natron nicht zersetzt werden. Eine Zerstörung der Brommethacrylsäure mit Aetzkali tritt erst bei 160 bis 170° ein, indem sich Kohlensäure, Essigsäure, Allylen und Methan bildet**).

Von den höheren Gliedern der Reihe ist allein noch die α -Methyl- β -Chlorcrotonsäure auf ihr Verhalten gegen Alkalien geprüft. Demarçay***) giebt an, daß dieselbe bei Einwirkung von überschüssigem Alkali (KOH, NaOH, NH_3) bei 140° gerade auf in Monochlorbutylen und Kohlensäure sich spalte, die Zersetzung aber schon bei 100° beginne.

Die von mir ausgeführten Untersuchungen haben zwar den Zweck nicht erreicht, allgemein gültige Bestimmungen über den Verlauf der Zersetzung zu geben — hierzu ist die Zahl der untersuchten Säuren nicht groß genug — doch führten dieselben zu einer neuen Gruppe von Aethoxysäuren, bewiesen ferner, daß die beiden aus Acetessigester dargestellten Chlorcrotonsäuren gleiche Zersetzungsproducte liefern, mithin, wie man zu sagen pflegt, „physikalisch isomer“ sind, und daß Concentration der Alkalilösung sowie Art des

*) Diese Annalen **206**, 9, 16.

) Dasselbst **203, 358.

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

Lösungsmittels Einfluss haben auf die Natur der Zersetzungsproducte.

Der Untersuchung wurden unterworfen :

- 1) β -Chlorisocrotonsäure vom Schmelzpunkt $59,5^{\circ}$.
- 2) β -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt $94,5^{\circ}$.
- 3) α -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt $97,5^{\circ}$.
- 4) α -Methyl- β -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt $69,5^{\circ}$.

I. Zersetzung der β -Chlorisocrotonsäure.

Die zu meinen Versuchen angewendete β -Chlorisocrotonsäure (Monochlorquartenylsäure Geuther's) war nach der Vorschrift von Fröhlich und Geuther (a. a. O.) aus Acetessigester dargestellt und durch wiederholte Destillation mit Wasserdampf gereinigt worden, bis sie den constanten Schmelzpunkt $59,5^{\circ}$ zeigte.

Die Reinheit der Säure wurde durch folgende mit Natriumamalgam ausgeführte Chlorbestimmung nachgewiesen :

0,7500 g Säure lieferten 0.8858 AgCl, entsprechend 29,21 pC. Cl;
berechnet 29,46 pC.

Die β -Chlorisocrotonsäure wurde unterworfen der Einwirkung von äthylalkoholischer, von concentrirter und verdünnter wässriger Kalilösung, von methylalkoholischer Kalilösung und von Natriumäthylat.

a) Zersetzung mit äthylalkoholischer Kalilösung.

Die angewendete Kalilösung war durch Ausschütteln höchst concentrirter wässriger mit Alkohol dargestellt und enthielt bei den verschiedenen Versuchen in 100 cbcm 19 bis 24 g KOH aufgelöst.

Die Zersetzung wurde hier, wie auch in allen folgenden Fällen, in Fractionirkölbchen vorgenommen, welche im Oelbad auf gemessene Temperatur erhitzt wurden und luftdicht mit absteigendem Kühler und Vorlage verbunden waren, aus

welch' letzterer die etwa gebildeten Gase in einen Gasometer übergeführt werden konnten.

Es wurden in der Regel je 10 g des Kaliumsalzes der Säure (1 Mol.) mit je 7,08 g KOH (2 Mol.) in Lösungen von oben erwähnter Concentration gemischt; ein gröfserer Ueberschufs von KOH, bis zu 3 Mol., war ohne Wirkung. Dann wurde das Gemenge im Oelbad langsam erwärmt. Bei 95° ungefähr begann der Alkohol zu sieden, zwischen 115 und 120° trat unter geringem Schäumen Reaction ein. Bei 126 und 130° war der Inhalt des Kolbens in der Regel fest und trocken geworden. Die ungefähr 30 bis 45 Minuten dauernde Erwärmung wurde dann unterbrochen.

Bei einigen Vorversuchen suchte ich die Reactionsproducte in der Weise zu trennen, dafs das gelöste Kaliumsalzgemenge mit Salzsäure neutralisirt, zur Trockne gebracht und mit Alkohol erschöpft wurde. Die beim Abdampfen des Alkohols zurückbleibenden Salze schieden bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu ihrer verdünnten Lösung unter Kohlensäureentwicklung einen festen krystallinischen Körper aus. Die von ihm durch Filtration getrennte Lösung gab an Aether eine, stechend riechende Säure ab, allerdings immer nur in geringen Mengen, so dafs späterhin, nachdem sie als Essigsäure erkannt war, auf sie bei Isolirung des festen Körpers nicht mehr Rücksicht genommen wurde.

Es erwies sich jedoch am zweckmäfsigsten, die in Wasser aufgenommenen Kaliumsalze mit viel Aether zu überschichten und mit nur so viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) nach und nach und unter Vermeidung von Erwärmung zu versetzen, dafs die vorhandene Kaliummenge in neutrales Sulfat umgewandelt werden konnte. Die frei gemachte feste Säure wird dann sofort vom Aether aufgenommen und einer Zersetzung durch die Mineralsäure möglichst schnell entzogen; trotzdem ist die unter Kohlensäureentwicklung stattfindende

Zersetzung nicht ganz zu vermeiden. Wegen der Zersetzbarkeit der Säure ist es auch nicht rathsam, die filtrirte ätherische Lösung durch Destillation vom Aether zu befreien, da die von demselben aufgenommenen Spuren Mineralsäure namentlich beim Erwärmen totale Zerstörung der Säure herbeiführen; man läßt den Aether am besten bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Dabei scheiden sich schneeweiße prismatische Krystalle aus, welche durch Abpressen von etwas syrupöser Flüssigkeit befreit, schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether rein sind.

Da nach der bisher für die β -Chlorisocrotonsäure angenommenen Formel :

eine Spaltung mit Alkalien in Ameisensäure und Propionsäure nicht unmöglich erschien, wurde die oben erwähnte saure Flüssigkeit mit besonderer Sorgfalt auf Ameisensäure geprüft. Dieselbe löste zwar beim Schütteln Quecksilberoxyd in beträchtlicher Menge auf, die filtrirte Lösung gab aber beim Erwärmen keine weißen glänzenden Flitter von ameisen-saurem Quecksilberoxydul, sondern eine gelbe amorphe Abscheidung. Trotzdem wurde noch versucht, durch Zerlegung der Säure in vier verschiedene Fractionen nach der Methode der theilweisen Sättigung mit Natriumcarbonat und darauf folgenden Destillation verbunden mit der fractionirten Fällung der erhaltenen Natriumsalze durch Silbernitrat etwa vorhandene flüchtige Fettsäuren zu trennen. Die durch Auswaschen und theilweise durch Umkrystallisiren gereinigten Silbersalze waren, wie folgende Analysen bewiesen, sämmtlich reines essigsames Silber.

Fraction I. 0,2378 g Substanz gaben 0,0485 H_2O , 0,1289 CO_2 und 0,1535 Ag.

Fraction III. 0,2326 g Substanz gaben 0,0395 H_2O , 0,1170 CO_2 und 0,1496 Ag.

Fraction IV. Fällung III. 0,2320 g Substanz gaben 0,0368 H_2O 0,1221 CO_2 und 0,1492 Ag.

	Berechnet für essigsäures Silber	Gefunden		
		I.	III.	IV.
C	14,37	14,81	13,72	14,35
H	1,80	2,04	1,90	1,76
Ag	64,67	64,69	64,32	64,31.

Die mit der Formel der β -Chlorisocrotonsäure nicht in Einklang zu bringende Bildung von Essigsäure, deren Menge zwar nie grofs, aber doch bemerkbar war, legte anfangs die Vermuthung einer Verunreinigung des zum Ausschütteln benutzten Aethers, später die Entstehung aus dem Alkohol nahe, besonders als die ersten Analysen der festen Säure auf die Formel $C_6H_{10}O_4$ deuteten; beide Vermuthungen waren irrig. Die späteren Untersuchungen erklärten die Bildung der Essigsäure aus der β -Chlorisocrotonsäure vollkommen.

Die durch Umkrystallisiren gereinigte feste Säure wurde in weifsen, wie es scheint, monoklinen Prismen erhalten. Sie löst sich ziemlich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Bei $137,5^\circ$ schmilzt sie unter Gasentwicklung. Schon unterhalb ihres Schmelzpunkts, namentlich im warmen Luftstrom, sublimirt sie in schönen langen Nadeln. Gegen Einwirkung von Alkalien ist sie sehr beständig; von verdünnten Säuren wird sie in flüchtige Körper zerlegt (vgl. S. 336).

Die Analysen der freien Säure, sowie des Kaliumsalzes führten zur Formel $C_6H_{10}O_3$.

Die Verbrennungen der freien Säure mußten mit äußerster Vorsicht ausgeführt werden wegen des rapiden Zerfallens beim Schmelzen. Erst dann wurden einigermaßen stimmende Zahlen erhalten.

- I. 0,1757 g Säure gaben 0,1298 H_2O und 0,3526 CO_2 .
 II. 0,1902 g " " 0,1340 " " 0,3829 "
 III. 0,2020 g " " 0,1420 " " 0,4057 "

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_6H_{10}O_3$	I.	II.	III.
C	55,38	54,73	54,91	54,77
H	7,69	8,21	7,83	7,81.

Die Formel $C_6H_{10}O_3$ wurde durch die Analyse des Kaliumsalzes, des Aethylesters und durch die Zersetzungen der Säure bestätigt.

Das Kaliumsalz, dargestellt durch Einwirkung einer Kaliumcarbonatlösung auf eine alkoholische Lösung der Säure in der Kälte, Eindampfen über Schwefelsäure, Extraction mit absolutem Alkohol und Concentration der Lösung über Schwefelsäure, bildet perlmutterglänzende Blättchen, die nach dem Abpressen und Trocknen im Exsiccator analysirt wurden.

0,2079 g Salz gaben 0,1020 H_2O , 0,2963 CO_2 und 0,0846 K_2CO_3 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_9O_3K$	
C	42,83	42,40
H	5,35	5,45
K	23,26	23,03.

Aus Wasser krystallisirt das Kaliumsalz in langen spießförmigen Nadeln mit 3 Mol. Krystallwasser, welches schon im Exsiccator über Chlorcalcium fast ganz, völlig bei 100° entweicht.

0,5424 g lufttrockenes krystallisirtes Salz verloren 0,1340 H_2O , entspr. 24,71 pC. H_2O ; berechnet für $C_6H_9O_3K + 3 H_2O$ 24,32 pC. H_2O .

Das in ähnlicher Weise wie die Kaliumverbindung dargestellte Natriumsalz löst sich in Alkohol bedeutend schwerer als erstere und konnte nicht rein dargestellt werden, da es unter Abscheidung von Carbonat sich zu zersetzen scheint. Es krystallisirt aus Wasser in ziemlich langen Nadeln, die einen Theil des Krystallwassers schon über $CaCl_2$, den Rest

bei 100° verlieren. Stimmende Zahlen wurden indessen nicht erhalten.

Ein Ammoniumsalz ist nicht darstellbar; die ammoniakalische Lösung der Säure schied beim Eindunsten wieder unveränderte Säure ab.

Das Kaliumsalz gab Fällungen mit neutralem Bleiacetat, den Chloriden von Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Cadmium, den Sulfaten von Zink und Kupfer, dagegen nicht mit den Chloriden von Baryum, Calcium und Magnesium.

Es wurde daher versucht, Baryum- und Calciumsalz darzustellen.

Die beim Kochen von Säure, Wasser und Calciumcarbonat erhaltene Lösung zersetzte sich beim weiteren Eindampfen unter Abscheidung von Calciumcarbonat und enthielt von vornherein sehr wenig Salz. Bei einem zweiten Versuch wurde die Säure in geringem Ueberschuß in der Kälte in Kalkwasser aufgelöst und die Lösung über Schwefelsäure verdunstet. Es resultirten weißse besenartig vereinigte Nadeln, gemengt mit kohlensaurem Calcium. Dieselben zersetzten sich auch beim Versuch, das Krystallwasser wenigstens annähernd bei 108 bis 109° zu bestimmen. Es konnte wegen zunehmender Bildung von Calciumcarbonat keine Constanz im Gewicht erreicht werden.

Eben so erfolglos waren die Bemühungen, zu einem reinen Baryumsalz zu gelangen. Es war stets mit Baryumcarbonat gemengt und hinterliefs beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung weiter nichts als dieses.

Da die Säure von Mineralsäuren leicht zersetzt wird, mußte die Darstellung eines Esters aus dem Silbersalz und einem Jodalkyl versucht werden. Das Silbersalz wurde durch Fällung einer Kaliumsalzlösung durch Silbernitrat als etwas grau gefärbter Niederschlag erhalten, durch Auswaschen möglichst gereinigt und über Chlorcalcium getrocknet. Durch

Erhitzen desselben mit einem Ueberschufs von Aethyljodür in absolut-ätherischer Lösung auf dem Wasserbad trat unter Abscheidung von Jodsilber Bildung des Esters ein, der beim Verdunsten des Aethers über Schwefelsäure in Form von grossen wasserhellen, anscheinend rhombischen Tafeln sich ausschied, die den briefcouvertartigen Krystallen des oxalsauren Kalks ähnlich sind. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus absolutem Aether zeigten sie den Schmelzpunkt 30 bis 30,5°, Erstarrungspunkt 24° und gaben bei der Verbrennung Zahlen für die Formel $C_8H_{14}O_3$ oder $C_6H_9(C_2H_5)O_3$.

0,1532 g Ester gaben 0,1243 H_2O und 0,3378 CO_2 .

	Berechnet	Gefunden
C	60,76	60,79
H	8,86	9,02.

Durch diese Analysen war festgestellt, dafs bei der Einwirkung der alkoholischen Kalilösung das Chloratom der β -Chlorisocrotonsäure durch die Gruppe OC_2H_5 ersetzt worden war; es hatte also nicht das Kaliumhydroxyd, sondern das Kaliumalkoholat reagirt. Die Ausbeute an der β -Aethoxycrotonsäure ist eine ziemlich gute. Es wurden trotz der unvermeidlichen Zersetzung meist etwas mehr als 50 pC. der theoretischen Menge und zwar fast ganz rein erhalten.

Aus dem bei der Zersetzung der β -Chlorisocrotonsäure erhaltenen alkoholischen Destillat, das einen schwachen eigenartigen Geruch besafs, wurde mit Natriumdisulfit Aceton zu isoliren versucht, indessen vergeblich; eben so wenig konnte durch Destillation ein anderer Körper z. B. Monochlorpropylen isolirt werden. Auch die beim Erwärmen des Reactionsgefäfses austretende Luft enthielt kein organisches Gas, etwa Allylen, beigemengt. Die Zersetzung der Säure verläuft also hauptsächlich nach folgender Gleichung:

b) Zersetzung mit Natriumäthylat.

War die feste Säure wirklich ein Aethoxyderivat, so mußte sie auch durch Einwirkung von Natriumäthylat sich darstellen lassen. Zu dem Versuch wurden 10 g β -chlorisocrotonsaures Kalium mit einer Lösung von 1,6 g Na ($1\frac{1}{10}$ Mol.) in ungefähr 27 bis 30 g absolutem Alkohol im Oelbad auf 115 bis 135° erwärmt. Der Alkohol destillierte ab. Der trockene Inhalt des Kolbens wurde in Wasser aufgenommen, mit Aether überschichtet und wieder nur mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, daß die Gesamtmenge des Kaliums und Natriums in neutrales Sulfat umgewandelt werden konnte. Die filtrirte ätherische Lösung schied beim Verdunsten an der Luft die erwartete Säure in den bekannten kurzen Prismen aus, welche nach dem Abpressen und Trocknen sofort den Schmelzpunkt von 137,5° und die oben beschriebenen Eigenschaften besaßen. Es zeigte sich indessen, daß die Zersetzung mit dem geringen Ueberschuß des angewendeten Äthylats ($\frac{1}{10}$ Mol.) nicht vollständig war. Die syrupartige Mutterlauge der ätherischen Lösung, ein Gemenge der Aethoxy- und der angewendeten Säure, mußte wiederholt mit Natriumäthylat behandelt werden.

Die zur Darstellung eines Theils der erwähnten Salze und zu einigen der später zu beschreibenden Zersetzungen verwendete Säure war der Bequemlichkeit wegen mit Natriumäthylat erhalten worden.

c) Einwirkung von methylalkoholischer Kalilösung.

Die Zersetzung mit methylalkoholischer Kalilösung wurde zu der Zeit vorgenommen, als die Analysen der Säure vom Schmelzpunkt 137,7° noch auf die Gegenwart einer sauerstoffreicheren, zweibasischen Säure $C_6H_{10}O_4$ hindeuteten, deren Bildung nur möglich war, wenn gleichzeitig Sauerstoff frei

wurde. Das Auftreten der stets beobachteten Essigsäure, deren Bildung sich ja aus einer Säure der Formel :

nicht ungezwungen erklären liefs, war dann auf eine Oxydation des Aethylalkohols durch diesen nascirenden Sauerstoff zurückzuführen. An Stelle der Essigsäure mußten nun bei Anwendung von Methylalkohol Ameisensäure oder deren Zersetzungsproducte sich auffinden lassen.

Der Versuch wurde in der schon beschriebenen Weise angestellt.

2 g Kaliumsalz (1 Mol.) wurden mit 1,42 g Kalihydrat (2 Mol.) in 26,37 pC. methylalkoholischer Lösung im Oelbad auf 125° erwärmt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols gab der in Wasser gelöste und mit verdünnter Schwefelsäure und Aether versetzte Kolbeninhalt an den Aether einen festen Körper ab, der zwar nicht so gut krystallisirte wie das Aethoxyderivat, mit diesem aber in seinen sonstigen Eigenschaften viel Aehnlichkeit besaß. Er sublimirt sehr schön vor dem Schmelzen; löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser; zersetzt sich ebenfalls beim Zusammenstehen mit verdünnten Säuren. Der bei 128,5° gefundene Schmelzpunkt und die Analyse erwiesen jedoch die Verschiedenheit beider Säuren. Das Schmelzen findet ebenfalls unter Gasentwicklung statt. Die Verbrennungen müssen wiederum äußerst aufmerksam geleitet werden; sie lieferten dann folgende Resultate :

- I. 0,2210 g Säure gaben 0,1845 H₂O und 0,4201 CO₂.
- II. 0,2170 g " " 0,1362 " " 0,4121 "

Diese Zahlen stimmen zu der Formel C₅H₈O₃ zu einem Methoxyderivat der Isocrotonsäure.

	Berechnet für $C_8H_8O_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	51,72	51,84	51,79
H	6,90	6,76	6,97.

Auch hier ist die Ausbeute eine gute zu nennen : 4,9 g β -chlorisocrotonsaures Kalium, das nicht einmal ganz wasserfrei war, gaben 2,55 g abgepresste Methoxycrotonsäure statt 3,6 g, also ungefähr 62 pC. der theoretischen Menge.

Zersetzungen der Aethoxycrotonsäure vom Schmelzpunkt 137,5°.

Um über die Constitution der Säure näheren Aufschluss zu erhalten, mußten ihre Zersetzungsproducte untersucht werden. Am nächsten lag die Zersetzung mit verdünnten Säuren, da sich gezeigt hatte, daßs, wenn man die Säure in kleinen Proben aus ihrem Kaliumsalz durch Schwefelsäure ausgeschieden, aber nicht von der sauren Flüssigkeit getrennt hatte, bald völlige Lösung eintrat und aus dieser Lösung durch Aether nichts wieder ausgezogen werden konnte. Von Interesse war ferner die Einwirkung wässriger Kalilösung.

1) *Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure.* --- Als bei einem Vorversuch eine geringe Menge der Säure mit Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt wurde, trat bald lebhafte Gasentwicklung ein. Das Gas trübte Barytwasser sehr stark, war also Kohlensäure, besafs aber einen eigenthümlichen Geruch; es mußten ihm also noch andere leicht flüchtige Körper beigemengt sein.

Die Zersetzung wurde dann quantitativ vorgenommen, indem man zu genau abgewogenen Mengen Säure (1 bis 2 g) 3 bis 5 cbcm Wasser und abgemessene Mengen Normal-schwefelsäure fügte und auf dem Wasserbad erwärmte. Durch die Verbindung des Kölbchens mit einem absteigenden Kühler liefs sich in einer Vorlage eine farblose Flüssigkeit

von brennendem Geruch condensiren. Die Vorlage war zum Trocknen der Kohlensäure mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, danach mit zwei Natronkalkabsorptionsgefäßen. Zu Ende der Zersetzung wurde die noch nicht absorbirte Kohlensäure durch Einleiten trockener und kohlensäurefreier Luft völlig in die Absorptionsgefäße getrieben. Es war nöthig, während der Operation die Vorlage stark mit Eis und Kochsalz zu kühlen, weil andernfalls scheinbar zu hohe Resultate erhalten wurden. Es gelingt nämlich sonst bei dem lebhaften Kohlensäurestrom nicht, die Dämpfe der leicht flüchtigen Flüssigkeit völlig zu condensiren; dieselben werden vielmehr durch das Chlorcalciumrohr bis zu den Natronkalkröhren mitgerissen. Bei Anwendung von Eis betrug beispielweise die Gewichtszunahme des Chlorcalciums 0,0018 g, während ohne dieses 0,1197, 0,0603, 0,0524 g gefunden worden waren. Es änderten sich dann auch die anfangs gefundenen Mengen angeblicher Kohlensäure von 48,7, 41,89, 40,08 pC. in folgende um :

I.	1,9537 g Säure gaben	0,5762 CO ₂ ,	entspr. 29,5 pC.
II.	2,0142 g " "	0,6218 CO ₂ ,	" 30,87 "
III.	1,0832 g " "	0,3606 CO ₂ ,	" 33,3 "

Wenn aus dem Körper C₆H₁₀O₃ ein Molecul CO₂ austritt, mußten 33,8 pC. CO₂ gefunden werden. Die Uebereinstimmung ist also eine völlig genügende, wenn man bedenkt, daß die stark gekühlte Flüssigkeit in der Vorlage noch CO₂ absorbirt enthalten konnte.

Um zu sehen, ob außer Kohlensäure noch eine andere Säure im Kolbenrückstand sich gebildet hatte, wurde die zugesetzte Normalschwefelsäure mit halbnormalem Ammoniak zurücktitrirt. Auf 5 cbcm der angewendeten Schwefelsäure wurden genau 10 cbcm Ammoniak gebraucht. Der Kolbenrückstand war auch frei von neutralen organischen Körpern; durch Uebersättigen mit Kaliumcarbonat konnte nichts

abgeschieden werden; eben so wenig Erfolg hatte Ausschütteln mit Aether.

Das mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknete Destillat schied sich schon bei der zweiten Destillation in zwei Theile, von denen der etwas gröfsere zwischen 60 und 64°, der andere zwischen 78 und 81° siedete. Eine weitere Reinigung durch Fractioniren zu erzielen, war bei den geringen Mengen unmöglich.

Um annähernden Aufschluss über die Natur der beiden Körper zu bekommen, wurden sie verbrannt.

Fraction 60 bis 64° :

- I. 0,1828 g Substanz gaben 0,1639 H₂O und 0,8925 CO₂, entspr. 9,96 pC. H und 58,56 pC. C.
II. 0,2287 g Substanz gaben 0,2070 H₂O und 0,4933 CO₂, entspr. 10,06 pC. H und 58,83 pC. C.

Fraction 78 bis 81° :

- 0,1536 g Substanz gaben 0,1684 H₂O und 0,2698 CO₂, entspr. 12,18 pC. H und 47,90 pC. C.

Der höher siedende Körper war also bedeutend kohlenstoffärmer und sauerstoffreicher und die dadurch hervorgerufene Vermuthung, dafs die Fraction 60 bis 64° mit etwas Wasser verunreinigtes Aceton, die Fraction 78 bis 81° dagegen wasserhaltiger Aethylalkohol sei (für Aceton berechnen sich 62,07 pC. C und 10,34 pC. H; für Alkohol 52,17 pC. C und 13,64 pC. H) gab den Weg der weiteren Behandlung an.

Die durch frisch geglühtes Chlorcalcium von Wasser und Alkohol befreite Fraction 60 bis 64° wurde mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit versetzt; dabei trat sofort unter starker Erwärmung die für Aceton charakteristische Abscheidung von glasglänzenden blätterigen Krystallen ein.

Die Fraction 78 bis 81° wurde mit gasförmigem Jodwasserstoff unter Erwärmen auf dem Wasserbad gesättigt; das gebildete Jodid mit verdünnter Natronlauge, dann fünf- bis sechsmal mit Wasser gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet

und destillirt. Die Flüssigkeit siedete zwischen 72 und 75° und gab bei der Jodbestimmung folgendes Resultat :

0,3051 g Substanz mit AgNO_3 und HNO_3 auf 180° erwärmt lieferten 0,4537 AgJ entspr. 81,06 pC. J; für $\text{C}_4\text{H}_5\text{J}$ berechnen sich 81,41 pC. Jod.

Die Zersetzung in Kohlensäure, Aceton und Alkohol findet also quantitativ nach folgender Gleichung statt :

2) *Zersetzung mit Aetzkali.* — Es wurden 3,86 g äthoxycrotonsäures Kalium (1 Mol.) mit 2,57 g Kalihydrat (entsprechend 1,79 g K oder 2 Mol.) und zwar in 3,95 cbcm einer wässerigen Lösung versetzt, von welcher 100 cbcm 45,3 g Kalium enthielten. Das Gemenge wurde im Oelbad langsam bis 230° erhitzt. Bei dieser Temperatur trat unter schwacher Gasentwicklung Zersetzung ein; gleichzeitig destillirte eine wässerige Flüssigkeit über, aus welcher mit geglühtem Kaliumcarbonat eine leichte Oelschicht abzuscheiden war. Das Gas schien nicht explosiv und brannte mit schwach bläulicher Flamme.

Der im Kolben beim Erkalten erstarrte Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, mit 20 g einer 50 procentigen Schwefelsäure versetzt, welche nur wenig Kohlensäure austrieb, und unter Erneuerung des Wassers aus dem Oelbad bei 150 bis 170° abdestillirt, bis nur wenig Säure mehr überging.

Eine Probe des Destillats wurde mit Quecksilberoxyd in bekannter Weise auf Ameisensäure geprüft, aber ein negatives Resultat erhalten. Das gebildete Quecksilbersalz zersetzte sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung nicht, krystallisirte aber beim Stehen über Schwefelsäure aus.

Das mit Natriumcarbonat aus dem Destillat dargestellte trockene Natriumsalz lieferte bei dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol aufser einer circa 2 g Salz enthaltenden Mutterlauge zwei Krystallisationen, von denen die erste, aus

der heißen Lösung abgeschiedene, aus ungefähr 1,2 g glänzender Blättchen, die zweite, beim allmählichen Erkalten sich bildende, aus 0,6 g feinen Nadeln bestand.

Sämmtliche Salze wurden mit Silbernitrat, zum Theil fractionirt, gefällt und durch Auswaschen möglichst gereinigt, was indessen nicht völlig gelang, wie folgende Analysen beweisen :

I. Krystallisation. Fällung 1 :

0,2606 g Substanz gaben 0,0468 H_2O , 0,1257 CO_2 und 0,1648 Ag, entspr. 1,99 pC. H, 13,16 pC. C und 63,24 pC. Ag.

Fällung 2 :

0,2684 g Substanz gaben 0,0479 H_2O , 0,1431 CO_2 und 0,1855 Ag, entspr. 1,85 pC. H, 13,53 pC. C und 64,32 pC. Ag.

III. Salz der Mutterlauge Fällung 1 :

0,1806 g Substanz gaben 0,0300 H_2O , 0,0972 CO_2 und 0,1156 Ag, entspr. 1,85 pC. H, 14,68 pC. C. und 64,01 pC. Ag.

Wenn auch diese Zahlen nicht genau zu den von Silberacetat verlangten stimmen, so zeigen sie doch deutlich, daß sich nicht zwei flüchtige Fettsäuren gebildet hatten. Uebrigens gelang es leicht durch Umkrystallisiren der wegen ihrer geringen Menge vereinigten Reste der Silbersalze die charakteristischen platten Nadeln von reinem Silbersalz zu erhalten :

0,2877 g Salz gaben jetzt 0,0518 H_2O , 0,1628 CO_2 und 0,1853 Ag.

	Berechnet	Gefunden
C	14,37	14,62
H	1,80	2,00
Ag	64,67	64,55.

Die nach dem Abdestilliren der Essigsäure zurückbleibende saure Flüssigkeit gab beim Ausschütteln mit Aether nur Spuren eines Körpers ab, der nach dem Verdunsten des mit Kupfersulfat getrockneten Lösungsmittels in glänzenden, platten Nadeln sich ausschied. Indessen war deren Menge so gering, daß selbst eine Bestimmung des Schmelzpunktes nicht möglich wurde.

Ebenso mußte unentschieden bleiben, ob die mit Kaliumcarbonat aus dem Destillat abgesonderte Schicht Aethylalkohol

und das Gas vielleicht Methan (als Product primär gebildeter Essigsäure) oder Wasserstoff war. Wahrscheinlich findet aber die Spaltung der Aethoxycrotonsäure durch Kalihydrat nach folgender Gleichung statt :

Jedenfalls tritt auch bei dieser Zersetzung nicht eine mit der bisherigen Formel der Isocrotonsäure vereinbare Spaltung ein.

d) *Zersetzung der β -Chlorisocrotonsäure mit concentrirter wässriger Kalihydratlösung.*

5 g (1 Mol.) β -chlorisocrotonsäures Kalium wurden in einem Fractionskölbchen, das mit absteigendem Kühler verbunden war, mit 3,54 g Kalihydrat (2 Mol.) in wässriger Lösung, von welcher 100 cbcm 18,63 g KOH enthielten, versetzt und im Oelbad zwei Stunden lang auf 115 bis 120° erhitzt. Dabei destillirte aufser Wasser eine stark riechende Flüssigkeit über, die mit K_2CO_3 aus dem Destillat abgeschieden werden konnte. Nach dem Trocknen fractionirt, ging die Hauptmenge zwischen 56 bis 58° über; dieselbe bildete mit Natriumdisulfit unter starker Erwärmung eine blättrige Krystallmasse, bestand also zweifelsohne aus Aceton.

Beim Ansäuern der rückständigen Kaliumsalzlösung fand lebhaftere Kohlensäureentwicklung statt. Die Lösung wurde mit Aether erschöpft. Der Aether hinterliefs nach dem Abdestilliren aufser einer geringen Menge schwach stechend riechender Säure (Essigsäure?) einen in langen platten Nadeln krystallisirenden, in Wasser sehr leicht löslichen Körper vom Schmelzpunkt 75 bis 77°, der in gröfserer Menge bei der Zersetzung der β -Chlorisocrotonsäure mit verdünnter Kalihydratlösung erhalten und dort als eine Säure der Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2$ erkannt wurde.

Die Spaltung der Chlorcrotonsäure findet also hauptsächlich nach folgender Gleichung :

in geringerem Betrag nach dem Schema :

statt.

e) *Zersetzung der β -Chlorisocrotonsäure mit verdünnter Kalihydratlösung.*

Zur Anwendung kam eine wässrige Kalilösung, von welcher 100 cbcm 7,46 bis 7 99 g KOH enthielten, und zwar wurden wiederum je 5 g des Kaliumsalzes (1 Mol.) mit 3,57 g KOH (2 Mol.) im Oelbad 20 bis 30 Minuten lang auf 125 bis 135° erwärmt.

Auch hier bildete sich ein riechendes Destillat, das mit Kaliumcarbonat eine Oelschicht von Aceton, erkannt durch seine Verbindbarkeit mit Natriumdisulfit, absonderte; die aus 40 g Kaliumsalz erhaltene Menge desselben war indess so gering, dafs der Siedepunkt nicht bestimmt werden konnte.

Die angesäuerte Kaliumsalzlösung gab an Aether einen sauren Körper ab, der nach dem Abdestilliren des Aethers zunächst syrupartig zurückblieb, nach längerem Stehen über Schwefelsäure aber völlig erstarrte. Die Ausbeute an dieser Säure war eine gute : 45 g nicht ganz trockenes Kaliumsalz der β -Chlorisocrotonsäure gaben 19 bis 20 g von diesem chlorfreien krystallisirten Körper.

Derselbe wurde am besten aus Schwefelkohlenstoff mehrmals umkrystallisirt, von welchem 10 bis 12 Th. in der Siedehitze ungefähr 1 Th. Säure lösen. Dieselbe krystallisirt beim Erkalten in etwas gelblich weissen, gezackten und länggestreiften Nadeln (?) fast völlig wieder aus. Bei sehr langsamem Verdunsten einer kaltgesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff bildeten sich grofse, ziemlich dicke Tafeln.

Die durch Schwefelkohlenstoff gereinigte Säure zeigte den constanten Schmelzpunkt 76 bis 76,5° und erstarrte beim Erkalten schon bei 74°. Sie war sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Im warmen Luftstrom kann sie gut sublimirt werden; auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure fand Verflüchtigung statt.

Die Analysen der gereinigten Säure führten zur Formel $C_4H_4O_2$:

1. 0,2277 g Säure gaben 0,1015 H_2O und 0,4781 CO_2 .
2. 0,2265 g " " 0,0986 " " 0,4711 "

	Berechnet für $C_4H_4O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	57,14	56,67	56,72
H	4,77	4,96	4,84

Auch die geringe Menge der aus den Mutterlaugen durch Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs und Trocknen über Schwefelsäure erhaltenen feinkörnigen und zerfließlichen Säure wurde analysirt und gab ebenfalls für die Formel $C_4H_4O_2$ nahezu stimmende Zahlen:

0,2042 g Säure gaben 0,0905 H_2O und 0,4260 CO_2 , entspr. 4,92 pC. H und 56,90 pC. C.

Es war also neben Kohlensäure und Aceton nur eine Tetrolsäure entstanden, deren Schmelzpunkt und sonstige physikalische Eigenschaften mit den von Geuther, Kahlbaum (a. a. O.) und Lagermark*) angegebenen übereinstimmten.

Aus der β -Chlorisocrotonsäure konnten sich Säuren der Formel $C_4H_4O_2$ nach folgenden zwei Gleichungen bilden:

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 854.

Für die Tetrolsäure aus der bei 94,5° schmelzenden Chlorcrotonsäure wären nur die beiden Formeln :

und

möglich. Die erstere der beiden ist aber nach der von Lagermark (a. a. O.) ausgeführten Synthese und nach den mit Kaliumpermanganat erhaltenen Oxydationsproducten (vgl. weiter unten S. 349) ausgeschlossen. Die aus den beiden Chlorcrotonsäuren entstehenden Tetrolsäuren mußten daher, wenn die bisher angenommenen Formeln der β -Chlorcrotonsäuren richtig waren, verschiedene Constitution besitzen, die sich, wenn auch ihre Salze keine großen Differenzen zeigten, durch die Verschiedenheit ihrer Oxydationsproducte erweisen mußte. Aus einer Säure $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ konnte nur Oxalsäure und Ameisensäure resp. CO_2 und H_2O entstehen; aus $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ war die Bildung von Essigsäure ebenfalls unmöglich, die nur von einer Säure der Formel $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ geliefert werden kann.

Es wurde zunächst das nach Lagermark (Beilstein's Handb. S. 375) charakteristische Zinksalz dargestellt, indem 1 g Säure in Wasser gelöst, gelinde mit überschüssigem Zinkcarbonat erwärmt und die filtrirte Lösung, nachdem sie durch Ausschütteln mit Aether vom Ueberschuß der Säure befreit war, über Schwefelsäure zur Krystallisation eingedampft wurde. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad trat nämlich Zersetzung unter Bildung von basischem Salz ein. Die aus der wässrigen Lösung ausgeschiedenen schönen körnigen Krystalle wurden nach dem Abpressen in gewöhnlichem Alkohol aufgenommen und wieder über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht. Das so in besenartig vereinigten Prismen auskrystallisirte Zinksalz enthielt jedoch 2 Mol. Wasser,

während Lagermark 1 Mol. gefunden hat; vielleicht ist die Temperatur bei der Krystallisation von wesentlichem Einfluss auf den Wassergehalt.

I. 0,3400 g Salz hinterließen beim Glühen 0,1047 ZnO.

II. 0,2339 g Salz gaben 0,0820 H₂O und 0,0712 ZnO.

Die Wasserstoffbestimmung verunglückte.

	Berechnet für		Gefunden	
	(C ₄ H ₃ O ₂) ₂ Zn + 2 H ₂ O;	(C ₄ H ₃ O ₂) ₂ Zn + 1 H ₂ O	I.	II.
Zn	24,34	26,1	24,71	24,43
H	3,75	3,21	—	3,89.

Oxydation der aus β-Chlorisocrotonsäure erhaltenen Tetrolsäure.

Zur Ausführung der Oxydation wurden 3,2 g Säure (1 Mol.) in Wasser und etwas überschüssigem Kaliumcarbonat gelöst und allmählich mit einer verdünnten wässerigen Lösung von 18 g (3 Mol.) Kaliumpermanganat versetzt unter möglichster Vermeidung von Erwärmung. Nach Entfernung des geringen Ueberschusses von Kaliumpermanganat durch vorsichtigen Zusatz einer schwach sauren Manganchlorürlösung wurde die vom Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt, zur Abscheidung von etwa gebildeter Oxalsäure vorsichtig mit Chlorcalcium gerade ausgefällt und die von Kohlensäure und Oxalsäure befreite Salzlösung zur Trockne gebracht.

Aus dem Gemisch von Calciumcarbonat und Oxalat liefs sich durch Extraction mit verdünnter Essigsäure eine eben bemerkbare Menge Oxalat abtrennen.

Das erwähnte trockene Salzgemenge wurde mit absolutem Alkohol von Chlorkalium befreit und das aus der alkoholischen Lösung erhaltene organische Salz mit Silbernitrat gefällt. Das durch Auswaschen und Umkrystallisiren in glänzenden platten Nadeln rein erhaltene Silbersalz gab bei der Analyse für Silberacetat stimmende Zahlen.

C, 2486 g Salz gaben 0,0475 H₂O, 0,1331 CO₂ und 0,1608 Ag.

	Berechnet für $C_4H_8AgO_2$	Gefunden
C	14,37	14,60
H	1,80	2,12
Ag	64,67	64,68.

Tetrolsäuren der Formel :

können aber keine Essigsäure liefern. Die aus der β -Chlorisocrotonsäure erhaltene Tetrolsäure muß also die Formel :

haben und mit der aus der β -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt $94,5^\circ$ darstellbaren, welche dieselben Oxydationsproducte gibt (vgl. S. 349), identisch sein.

II. Zersetzung der β -Chlorcrotonsäure.

Die β -Chlorcrotonsäure war nach den Angaben von Geuther und Fröhlich aus Acetessigester dargestellt, durch Abdestilliren der isomeren Säure mittelst Wasserdampf und mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser sorgfältig gereinigt, bis sie den constanten Schmelzpunkt $94,5^\circ$ zeigte.

Die Säure wurde unterworfen der Einwirkung von Natriumäthylat, von concentrirter und von verdünnter wässriger Kalilösung. Dieselbe zersetzt sich bedeutend leichter als die isomere Isocrotonsäure; sie tritt schon in Reaction zwischen 70 und 80° , während die Isomere auf ungefähr 120° erwärmt werden mußte.

a) Zersetzung mit Natriumäthylat.

5 g β -chlorcrotonsäures Kalium (1 Mol.) wurden mit einer Lösung von 1,5 g Na (2 Mol.) in ungefähr 18 bis 20 g Alkohol auf dem Wasserbad einige Stunden erwärmt und

nach der Neutralisation des überschüssigen Aethylats durch Abdampfen mit Wasser vom Alkohol befreit. Die wässrige Lösung gab beim vorsichtigen Ansäuern und Ausschütteln mit Aether an diesen einen festen Körper ab, der beim Verdunsten des Aethers in kurzen Prismen auskrystallisirte, schon nach dem Trocknen unter Zersetzung bei 137 bis 138° schmolz und sich in seinen äusseren Eigenschaften durchaus nicht von dem aus der β -Chlorisocrotonsäure erhaltenen unterschied. Er war leicht löslich in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser, sublimirbar und zersetzte sich beim Zusammenstehen mit verdünnten Mineralsäuren.

Die Identität beider Körper wurde durch die Analysen des Kaliumsalzes nachgewiesen. Dasselbe war durch Erwärmen der alkoholischen Säurelösung mit wässrigem Kaliumcarbonat, Eindampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol dargestellt worden. Es bildete so die schon erwähnten wasserfreien glänzenden Blättchen.

0,3472 g Kaliumsalz gaben 0,1788 K_2SO_4 , entspr. 23,09 pC. K;
berechnet für $C_6H_5O_3K$ 23,26 pC. K.

Die geringe Menge des noch zur Verfügung stehenden trockenen Kaliumsalzes wurde mit Wasser gelöst, bei dessen Verdunsten sich lange Nadeln ausschieden, die auf 1 Mol. $C_6H_5O_3K$ 3 Mol. Krystallwasser enthielten und also völlig mit dem Kaliumsalz aus der isomeren Chlorcrotonsäure übereinstimmten.

0,1695 g wasserfreies Kaliumsalz gaben 0,2233 krystallwasserhaltiges lufttrockenes Salz, unter einer Wasseraufnahme von 31,75 pC., während sich für $C_6H_5O_3K + 3H_2O$ berechnen 32,12 pC.

b) Zersetzung mit concentrirter wässriger Kalihydratlösung.

Es wurde zunächst untersucht, ob auf die Entstehung von Tetrolsäure oder anderen Körpern lediglich die Menge des Alkalis oder auch die Concentration der Lösung von Ein-

fluß sei. Es zeigte sich, daß letztere größere Bedeutung als erstere hat.

Beim Erwärmen von 10 g Kaliumsalz (1 Mol.) mit 10 cbcm (8,8 cbcm = 1 Mol. KOH) einer Lösung, von welcher 100 cbcm 40,3 g KOH enthielten, begann die Reaction schon unterhalb 100°. Es trat lebhaftes Schäumen ein und es destillierte eine stark riechende Flüssigkeit, welche nach der Abscheidung und dem Trocknen durch Kaliumcarbonat bei 60° siedete und mit Natriumdisulfit unter starker Erwärmung eine krystallinische Verbindung bildete. Es hatte sich also ohne Zweifel Aceton gebildet.

Der Kolbenrückstand enthielt außer kohlensaurem Salz noch viel unzersetztes chlorcrotonsäures Kalium. Beim Ansäuern trat auch ein schwacher Essigsäuregeruch auf.

Bei Anwendung von ungefähr 2½ Mol. KOH in obiger Concentration wurde nur Aceton erhalten. Die Zersetzung verläuft mithin nach folgender Gleichung :

c) *Zersetzung mit verdünnter wässeriger Kalilösung.*

Da, wie eben erwähnt, sehr concentrirte Kalilösung nur Aceton bildet, ferner Kahlbaum *) bei Anwendung einer ungefähr 12procentigen wässerig-alkoholischen Kalilösung im Wasserbad eine Verharzung nicht völlig vermeiden konnte, wurde, um möglichst gute Ausbeute an Tetrolsäure zu erhalten, eine wässrige Lösung angewendet, von welcher 100 cbcm ungefähr 6,6 g KOH enthielten.

Aus 5 g Kaliumsalz (1 Mol.), die mit 2 g KOH (1,77 g

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 2338.

= 1 Mol.) in einer Lösung von obiger Concentration zwei Stunden auf 70 bis 80° im Oelbad erwärmt waren, konnten durch zweimaliges Ausschütteln des angesäuerten Reaktionsgemisches 2,3 g abgepresste chlorfreie Säure erhalten werden statt der berechneten Menge von 2,65 g.

Die Bildung von Aceton war nicht zu bemerken gewesen.

Die in größerer Menge dargestellte Tetrolsäure besaß die von Geuther, Kahlbaum und Lagermark angegebenen Eigenschaften. Auch der Schmelzpunkt von 76,5° wurde bestätigt gefunden; Erstarrungspunkt 74 bis 73°.

Die Reinigung der Säure läßt sich am besten durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bewerkstelligen.

Die Analysen von Säure aus verschiedenen Darstellungen lieferten folgende Zahlen :

- I. 0,2146 g Säure gaben 0,1016 H₂O und 0,4505 CO₂.
- II. 0,1972 g Säure gaben 0,0938 H₂O und 0,4130 CO₂.
- III. 0,2101 g Säure gaben 0,0959 H₂O und 0,4373 CO₂.

	Berechnet für C ₄ H ₄ O ₂	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	57,14	57,25	57,12	56,76
H	4,76	5,26	5,28	5,07.

Oxydation der aus β-Chlorcrotonsäure dargestellten Tetrolsäure.

Obschon an der Identität der aus β-Chlorcrotonsäure erhaltenen und der von Lagermark aus Allylnatrium und Kohlensäure dargestellten Tetrolsäure kaum noch ein Zweifel sein konnte, wurde trotzdem noch die Oxydation ausgeführt, um definitiv zu entscheiden, welches Wasserstoffatom der Chlorcrotonsäure mit Cl in Form von HCl eliminirt wird.

Als zu einer Lösung von 3,7 g Tetrolsäure (1 Mol.) und etwa 3 g Kaliumcarbonat in Wasser nach und nach eine bei mäßiger Temperatur gesättigte wässrige Lösung von 13,95 g Kaliumpermanganat (2 Mol.) gefügt wurde, trat unter ziemlich

starker Erwärmung und Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat Oxydation ein.

Die vom Braunstein abfiltrirte farblose und nur schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit zeigte ziemlich starke Reaction auf Oxalsäure und enthielt viel Kohlensäure. Beim Eindampfen schieden sich sogar Krystalle von saurem kohlen-saurem Kalium aus. Nach deren Entfernung wurde die Lösung heifs mit CaCl_2 gefällt und aus dem Gemenge mit Calciumcarbonat das oxalsäure Salz durch Extraction mit verdünnter Essigsäure, Lösen in Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Waschen mit Wasser rein abgeschieden.

Aus der oxalsäurefreien Salzlösung wurden nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die flüchtigen Säuren abdestillirt und aus dem Destillat durch dessen Ueberführung in trocknes Natriumsalz und Extraction mit Alkohol das organische Salz frei von anorganischen erhalten.

Das mit Silbernitrat ausgefällte und durch Umkrystallisiren gereinigte Silbersalz gab folgende für Silberacetat stimmende Zahlen bei der Verbrennung :

0,1618 g Salz gaben 0,0307 H_2O , 0,0812 CO_2 und 0,1047 Ag.

	Berechnet für Silberacetat	Gefunden
C	14,37	13,69
H	1,80	2,11
Ag	64,67	64,71.

Die bei der Destillation im Kolben zurückgebliebene saure Flüssigkeit gab an Aether eine nicht unbedeutende Menge unzersetzter Tetrolsäure ab, die leicht an der Krystallform zu erkennen war. Von den zur Bildung von Oxalsäure und Essigsäure theoretisch ausreichenden 2 Mol. KMnO_4 war ein Theil zur weiteren Zerstörung der Oxalsäure verwendet worden und in Folge dessen ein entsprechender Theil Tetrolsäure unangegriffen geblieben.

Die Oxydationsproducte beweisen die Richtigkeit der für die Tetrolsäure aufgestellten Formel $\text{CH}_3\text{--C}\equiv\text{C--OOH}$.

III. Zersetzung der α -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt 97,5°.

Die aus Butylchloral dargestellte Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt 97,5° wurde in ähnlicher Weise wie die anderen Säuren der Einwirkung von Natriumäthylat und wässriger Kalilösung ausgesetzt. Es zeigte sich, dafs, wie schon Sarnow und Kahlbaum gefunden hatten, diese Säure ausserordentlich beständig ist, denn die Zersetzung findet erst zwischen 200 und 220° statt. Es ist mir gelungen, diese Säure aus dem Crotonsäuredichlorid $\text{CH}_3\text{--CHCl--CHCl--COOH}$ darzustellen, wodurch bewiesen wird, dafs das Chloratom in α -Stellung zum Carboxyl sich befindet.

Die Reinheit der Säure wurde durch folgende mit Natriumamalgame ausgeführte Chlorbestimmung bestätigt :

0,6536 g Säure gaben 0,7758 AgCl, entsprechend 29,36 pC. Cl;
berechnet für $\text{C}_4\text{H}_5\text{ClO}_2$ 29,42 pC.

a) Behandlung mit Natriumäthylat.

5 g Kaliumsalz (1 Mol.) wurden mit einer Lösung von 1,5 g Natrium (1,45 g = 2 Mol.) in Alkohol langsam im Oelbad und nach dem Abdestilliren des Alkohols 1 1/4 Stunde lang auf 215° erwärmt. Trotzdem war die Entstehung einer Aethoxysäure nicht zu constatiren: die mit Schwefelsäure aus dem Kaliumsalz abgeschiedene Säure erwies sich bei der Zersetzung mit Natrium stark chlorhaltig und ihr Schmelzpunkt stieg nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser von 94° auf 97,5°. Die α -Chlorcrotonsäure war also bei einer Temperatur, bei welcher sie von Aetzkali zersetzt wird (vgl. folgenden Abschnitt) von Natriumäthylat nicht angegriffen worden.

b) Zersetzung mit concentrirter wässriger Kalilösung.

Da eine Einwirkung von Aetzkali erst bei ungefähr 200° eintritt, war es unnütz einen Versuch mit einer verdünnten Kali-

lösung anzustellen, da der Siedepunkt derselben beträchtlich unterhalb dieser Temperatur liegt. Es kamen deshalb nur concentrirte Lösungen zur Anwendung, anfangs 40,3 g KOH, später 56,8 g KOH in 100 cbcm

Das Gemenge von 1 Mol. Kaliumsalz mit $2\frac{1}{2}$ Mol. Kalihydrat wurde im Kölbchen ziemlich schnell auf 160 bis 170°, dann langsam höher erhitzt, um das bei der Destillation des Wassers leicht eintretende Uebersteigen zu vermeiden. Zwischen 190 und 200° trat unter scheinbarem Schmelzen schwache Entwicklung eines Gases ein. Die Temperatur wurde nun noch langsam bis auf 220 bis 225° gesteigert, wo die Gasentwicklung wieder abnahm und die Einwirkung als beendigt angesehen werden konnte.

Das über Wasser aufgefangene, natürlich mit Luft gemengte Gas wurde von ammoniakalischer Chlorsilberlösung nicht absorbiert; es war also die Gegenwart von Allylen, welches möglicherweise hätte entstehen können, ausgeschlossen. Hierauf wurde das Gas in Brom geleitet. Die durch vorsichtige Behandlung mit verdünnter Natronlauge von freiem Brom befreite Flüssigkeit gab an Aether eine höchst minimale Spur eines Körpers ab, welcher beim Verdunsten des mit CaCl_2 getrockneten Lösungsmittels krystallinisch sich ausschied und in Wasser unlöslich war, dessen Natur aber nicht aufgeklärt werden konnte. Das mit Luft gemischte Gas explodirte beim Entzünden sehr heftig, ohne dafs Kohlensäure unter den Verbrennungsproducten nachgewiesen werden konnte, bestand also wahrscheinlich nur aus Wasserstoff.

Das wässerige Destillat besafs einen an Aceton erinnernden Geruch, doch gelang es nicht, durch Uebersättigen desselben mit Kaliumcarbonat die Absonderung einer leichteren Flüssigkeit zu bewerkstelligen.

Die im Kolben erstarrte Kalischmelze, welche beim Ansäuern einer Probe ziemlich viel Kohlensäure entwickelte,

wurde mit Wasser aufgenommen und nach der Neutralisation mit Salzsäure wieder zur Trockne gebracht. Aus diesem Salzgemenge liefs sich der gröfste Theil organischer Salze durch absoluten Alkohol ausziehen; doch blieb der hauptsächlich aus Chlorkalium bestehende, in Alkohol unlösliche Rückstand noch ziemlich stark gefärbt.

Dieser Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und nach dem Ansäuern mit Essigsäure durch Chlorcalcium gefällt. Es entstand ein seiner Menge nach nicht unbedeutender gefärbter Niederschlag, der erst durch sehr oft wiederholtes Lösen in warmer Salzsäure, Füllen mit Ammoniak und Waschen mit Wasser als etwas gelblich gefärbter Körper genügend rein erhalten wurde. Die Analysen bewiesen, dafs das Salz oxalsaurer Kalk war. Bei 102 bis 105° bis zum constanten Gewicht getrocknet, gab es folgende Zahlen:

- I. 0,2383 g Salz gaben 0,1430 CO₂; die Wasserstoffbestimmung verunglückte.
 II. 0,2751 g Salz gaben 0,1859 CaCO₃.

	Berechnet für (COO) ₂ Ca + H ₂ O	Gefunden	
		I.	II.
C	16,44	16,33	—
Ca	27,40	—	27,03.

Nachdem aus der oben erwähnten alkoholischen Kaliumsalzlösung der Alkohol verjagt war, wurde Wasser und Salzsäure hinzugefügt, wobei eine Abscheidung schmieriger Substanzen von saurer Reaction eintrat. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Aether fast erschöpft, dann aber noch durch Destillation mit Wasser von flüchtigen organischen Säuren völlig befreit. Auch aus den ätherischen Extracten wurden durch vorsichtige Destillation die flüchtigen Säuren übergetrieben und mit dem ersten Theil vereinigt weiter behandelt. Aufser diesen hatte der Aether noch einen sauren, zähen und braungefärbten Körper aufgenommen, der durch mehrmaliges Lösen in Wasser von dabei ausgeschiedenen Schmier-

befreit wurde, seine unangenehmen Eigenschaften aber nicht verlor. Er war chlorfrei, erhielt also keine unzersetzte Säure mehr.

Zur Abscheidung der Salzsäure aus den Destillaten wurde das daraus dargestellte Natriumsalzgemenge mit Alkohol ausgezogen. Nachdem die organischen Säuren wieder abgeschieden waren, wurden sie durch partielle Sättigung und Destillation in sechs Fractionen zerlegt, von denen die I., III. und VI. zur Untersuchung kamen.

Da die Fraction I. gegen Silbernitrat ein ziemlich starkes Reduktionsvermögen zeigte, welches auf die Gegenwart von Ameisensäure deutete, wurde die Säure durch Schütteln mit Quecksilberoxyd in das Quecksilbersalz verwandelt. Dasselbe schied sich dabei in glänzenden Flittern aus, die aber nicht aus Mercuroformiat, sondern nach ihrem ganzen Verhalten aus Mercuriacetat bestanden. Das abgepresste und über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde zur Analyse mit Salpetersäure und Salzsäure auf dem Wasserbad bei sehr gelinder Wärme gelöst (es lag eben die Vermuthung der Gegenwart von Mercuroformiat nahe), der Säureüberschufs möglichst verjagt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und das durch Auswaschen mit Natriumsulfit und Wasser gereinigte Quecksilbersulfid gewogen.

0.3778 g Salz gaben 0.2696 HgS, entsprechend 61,51 pCt. Hg. Es berechnen sich für Mercuroformiat 81,83 pC., für Mercuriacetat 62,89 pC. Hg. Bei der zur Analyse verwendeten geringen Menge und bei der jedenfalls durch Abdampfen eingetretenen theilweisen Verflüchtigung des Quecksilberchlorids ist die Uebereinstimmung der Zahlen immer noch genügend.

Die Reduction des Silbersalzes wurde wahrscheinlich durch eine geringe Beimengung von der bei der Destillation mit Wasser hauptsächlich zurückgebliebenen syrupartigen Säure hervorgerufen.

Die aus den Fractionen III. und VI. dargestellten Silber-

salze, von denen nur III. öfters umkrystallisirt werden konnte, gaben folgende Resultate :

Fraction III.

0,2526 g Substanz gaben 0,0436 H_2O , 0,1332 CO_2 und 0,1634 Ag, entsprechend 1,92 pC. H, 14,38 pC. C und 64,69 pC. Ag.

Fraction IV.

I. 0,2562 g Substanz gaben 0,0515 H_2O und 0,1633 Ag, entsprechend 2,28 pC. H und 63,74 pC. Ag.

Kohlenstoffbestimmung mißglückte.

II. 0,2332 g Substanz gaben 0,0500 H_2O , 0,1269 CO_2 und 0,1490 Ag, entsprechend 2,38 pC. H, 14,84 pC. C und 63,89 pC. Ag.

Für $C_4H_5O_2Ag$ berechnen sich $C = 14,37$ pC., $H = 180$ pC., $Ag = 64,67$ pC.

Es unterliegt also wohl keinem Zweifel, daß sich von flüchtigen Fettsäuren nur Essigsäure gebildet hatte.

Die bei der Destillation mit Wasserdampf zurückgebliebene syrupartige Säure rein zu erhalten, ist nicht gelungen. Die Fällung der durch Ammoniak neutralisirten Lösung mit Bleiessig und Zerlegung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff hatte keinen Erfolg. Beim Versuch, das Silbersalz umzukrystallisiren, trat starke Zersetzung ein. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung gab starke Fällungen mit Kupfersulfat und Eisenchlorid, schwache mit Zinksulfat, keine mit Baryum-, Calcium- und Magnesiumsalzen.

Verschiedene Proben eines durch Fällen mit Kupfervitriol und Auswaschen dargestellten Kupfersalzes schienen krystallwasserhaltig, zeigten aber bei der Verbrennung sehr starke Abweichungen in der Zusammensetzung. Einmal wurde ein Salz erhalten, das annähernd der Formel $(C_4H_5O_2)_2Cu$ entsprach.

	Berechnet	Gefunden
C	86,1	36,06
H	3,84	5,26
Cu	24,06	24,46.

Die Vermuthung, daß der syrupartige Körper eine der Brenztraubensäure homologe Verbindung sei, veranlafte dazu, durch Einwirkung von Natriumamalgam die Darstellung eines

gesättigten Derivats zu versuchen. Bei der Einwirkung des Amalgams fand schon in der Kälte lebhaftes Aufschäumen statt. Nach zweitägiger Behandlung schied das Natriumsalz beim Ansäuern ölige Tropfen ab; das Filtrat davon gab an Aether wieder einen schwach gelblich gefärbten Syrup ab, dessen Kupfersalz und leicht zersetzliches Silbersalz verbrannt wurden. Das letztere gab folgende Zahlen :

	Berechnet für $C_4H_5O_3Ag$	Gefunden
C	22,97	24,64
H	2,39	3,00
Ag	51,67	51,48
	$C_4H_7O_3Ag$	
C	22,75	—
H	3,32	—
Ag	51,18	—

Eine Reinigung war durch die Behandlung mit Natriumamalgam nicht erzielt worden, und es wurden die Versuche, die Natur der Säure zu ermitteln, aufgegeben.

Die α -Chlorcrotonsäure spaltet sich also mit Aetzkali hauptsächlich in Essigsäure und Oxalsäure; daneben bilden sich in allerdings auch nicht zu geringer Menge Kohlensäure und eine syrupartige Säure von höherem Kohlenstoffgehalt.

IV. Zersetzung der α -Methyl- β -chlorcrotonsäure.

Die α -Methyl- β -chlorcrotonsäure, für welche die Formel $CH_3-CCl=C\begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \\ COOH \end{smallmatrix}$ sehr wahrscheinlich geworden ist, wurde auf die von Rücker*) angegebene Weise aus Methylacetessigester mit Phosphorpentachlorid dargestellt und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Sie zeigte dann den Schmelzpunkt $69,5^\circ$ und erstarrte wieder bei 65° .

Die Chlorbestimmung konnte, wie schon Rücker ange-

*) Diese Annalen 201, 56.

geben hat, nicht durch Reduction mit Natriumamalgam, sondern mußte nach Carius ausgeführt werden.

0,5918 g Säure lieferten 0,6299 AgCl, entsprechend 26,35 pC. Cl, berechnet 26,39 pC.

Beiläufig seien noch das Magnesium- und Zinksalz der Säure erwähnt.

Das Magnesiumsalz, durch Kochen der Säure mit Wasser und Magnesiumcarbonat dargestellt, krystallisirt aus der zur Syrupconsistenz eingedampften Lösung über CaCl_2 in krystallwasserhaltigen undeutlichen Massen. Es löst sich leicht in Alkohol.

0,2934 g exsiccatorrockenes Salz gaben 0,1095 MgSO_4 , entsprechend 7,46 pC. Mg.

Berechnet für $(\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2)_2\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} : 7,55 \text{ pC. Mg.}$

„ „ $(\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2)_2\text{Mg} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} : 7,34 \text{ pC. Mg.}$

Das Zinksalz, mit Zinkcarbonat dargestellt, krystallisirt aus Wasser in warzenartig concentrisch gruppirten dünnen Blättchen, welche lufttrocken $1\frac{1}{2}$ Mol. H_2O enthalten. Es löst sich leicht in Alkohol.

0,8573 g luftrocknes Salz verloren bei 105° 0,0249 H_2O , entsprechend 6,97 pC. H_2O .

$(\text{C}_5\text{H}_6\text{ClO}_2)_2\text{Zn} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ verlangt 7,52 pC. H_2O .

Die Säure wurde auf ihr Verhalten gegen Natriumäthylat, gegen concentrirte und gegen verdünnte wässrige Kalilösung geprüft.

a) Zersetzung mit Natriumäthylat.

3,4 g Kaliumsalz (1 Mol.) wurden mit einer Lösung von 1 g Natrium (0,9 g = 2 Mol.) in ungefähr 15 g absoluten Alkohols schnell auf 125 bis 130° , dann langsam $1\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 150 bis 160° erwärmt. Bei 125° begann der Alkohol abzudestilliren; schliesslich wurde der Kolbeninhalt ganz trocken.

Das alkoholische Destillat gab auf Zusatz von Natriumdisulfit ohne bemerkbare Erwärmung eine krystallinische Ab-

scheidung, aber nicht von einer Ketondisulfitverbindung, sondern von Natriumsulfit.

Die Isolirung der vermuthlich gebildeten Aethoxysäure geschah in der früher angegebenen Weise, dafs die wässerige Lösung der Kalium- und Natriumsalze mit Aether überschichtet und allmählich mit Schwefelsäure unter Umschütteln zersetzt wurde. Die filtrirte ätherische Lösung liefs dann beim Verdunsten einen schön weissen Körper in undeutlichen Prismen auskrystallisiren, dessen Schmelzpunkt von 131 bis 133° durch Umkrystallisiren nicht erhöht werden konnte. Beim Schmelzen sowohl als bei der Behandlung mit verdünnten Säuren trat Zersetzung ein.

Die mit der nöthigen Vorsicht ausgeführte Analyse bestätigte die Bildung einer α -Methyl- β -äthoxycrotonsäure.

0,1602 g Säure gaben 0,1219 H₂O und 0,3414 CO₂.

	Berechnet für C ₇ H ₁₂ O ₃	Gefunden
C	58,33	58,12
H	8,33	8,45.

Die Ausbeute an der Aethoxysäure ist eine gute; andere Producte aufser ihr wurden nicht aufgefunden. Die Zersetzung erfolgt also wesentlich glatt nach der Gleichung :

b) Zersetzung mit concentrirter wässriger Kalilösung.

Zur Anwendung kam eine Kalilösung, von welcher 100 ccm 56,79 g KOH enthielten. Demarçay*) giebt an, aus der Methylchlorcrotonsäure durch Alkalien Monochlorbutylen und Kohlensäure erhalten zu haben. Zu dieser nach der Gleichung :

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

stattfindenden Umsetzung ist nur 1 Mol. KOH auf 1 Mol. Kaliumsalz nöthig. Es zeigte sich indessen, daß selbst bei Anwendung von 2 Mol. KOH die Zersetzung keine vollständige ist und es wurden daher $2\frac{1}{2}$ bis 3 Mol. genommen.

Die Reaction tritt zwischen 140 und 160° unter lebhaftem Schäumen ein, wobei mit Wasser ein riechender Körper abdestillirt, der durch Kaliumcarbonat abgeschieden werden konnte.

Der rückständige Kolbeninhalt bestand aus KCl und K_2CO_3 .

Die aus dem Destillate abgeschiedene leichte Flüssigkeit destillirte nach dem Trocknen mit K_2CO_3 fast völlig zwischen 76 und 80° und erwies sich als vollkommen chlorfrei. Mit einem kleinen Pyknometer wurde das spec. Gewicht bei 18 $\frac{1}{2}$ ° zu 0,8093 gefunden gegen Wasser von derselben Temperatur.

Die Substanz konnte nur Methyläthylketon sein, dessen Siedepunkt zu 81°, dessen spec. Gewicht zu 0,8125 angegeben wird.

Allerdings zeigten die Analysen nicht unbedeutende Abweichungen im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, welche aber höchst wahrscheinlich auf Spuren von beigemengtem Wasser zurückzuführen sind, die weder durch K_2CO_3 , noch durch geglühtes Kupfersulfat, noch wiederholtes Fractioniren innerhalb enger Grenzen völlig zu eliminiren waren.

- I. Analyse des Rohproducts (Fraction 76 bis 80°) : 0,1843 g Keton gaben 0,1941 H_2O und 0,4359 CO_2 .
- II. Dieselbe Fraction, nochmals mit K_2CO_3 getrocknet : 0,1853 g Keton gaben 0,2034 H_2O und 0,4488 CO_2 .
- III. Das Keton nochmals vier Wochen mit CuSO_4 getrocknet und fractionirt. Fraction 79 bis 81° : 0,1988 g gaben 0,2203 H_2O und 0,4819 CO_2 .

	Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	66,66	64,5	66,06	66,11
H	11,11	11,7	12,19	12,31.

Dafs die erhaltene Flüssigkeit ein Keton war, wurde noch bestätigt durch die Bildung einer krystallinischen Verbindung mit Natriumdisulfit, die sich unter starker Erwärmung beim Schütteln der Ingredienzien abschied.

Die Zersetzung erfolgt also nach folgender Gleichung :

c) *Behandlung mit verdünnter wässeriger Kalilösung.*

Es war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dafs nur bei Anwendung von verdünnter Kalilösung die Spaltung in der von Demarçay angegebenen Richtung einträte. Ausserdem konnte ja auch, wie bei den isomeren β -Chlorcrotonsäuren eine einfache Abtrennung von HCl unter Bildung einer Homologen der Tetrolsäure erfolgen. Der Versuch lehrte, dafs keine der zwei Voraussetzungen richtig war.

Es wurden 2,8 g Kaliumsalz (1 Mol.), welches nicht ganz wasserfrei war, mit ebensoviel KOH (3 Mol.) in einer Lösung versetzt, welche in 100 cbcm nur 5,08 g KOH enthielt, und 1 $\frac{3}{4}$ Stunden lang auf 140 bis 160° erhitzt.

Aus dem wässerigen Destillate liefs sich durch Kaliumcarbonat absolut nichts ausscheiden : Monochlorbutylen oder Methyläthylketon waren also nicht gebildet.

Die Prüfung des Kolbeninhalts ergab, dafs überhaupt keine Zersetzung eingetreten war. Beim Ansäuern schied sich unter geringer Entwicklung von Kohlensäure eine stark chlorhaltige Säure aus. Die Menge der durch Ausschütteln mit Aether, das nicht einmal sehr sorgfältig ausgeführt wurde, wiedergewonnenen Säure betrug 1,8 g statt 2,1 g. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser zeigte sie den Schmelzpunkt 69,5°, war also unveränderte Methylchlorcrotonsäure.

Die Angabe von Demarçay ist mithin nicht richtig. Uebrigens hat derselbe auch keine Belege für seine Beobachtungen beigebracht.

Die Methylchlorcrotonsäure ist also einer Umwandlung in eine Methyltetrolsäure nicht fähig.

Die hauptsächlichsten Resultate der mitgetheilten Versuche sind, kurz zusammengefasst, folgende :

- 1) Die β -Chlorcrotonsäure und β -Chlorisocrotonsäure liefern beide genau dieselben Zersetzungsproducte; es entsteht mit Natriumäthylat (oder alkoholischer Kalilösung) dieselbe β -Äthoxycrotonsäure; mit concentrirter wässriger Kalilösung bildet sich Aceton und Kohlensäure; mit verdünnter Lösung dieselbe Tetrolsäure.
- 2) Die α -Methyl- β -chlorcrotonsäure wird durch Natriumäthylat in eine α -Methyl- β -äthoxycrotonsäure umgewandelt; mit concentrirter wässriger Kalilösung tritt Spaltung in Aethylmethylketon und Kohlensäure ein; verdünnte Kalilösung ist ohne Wirkung.
- 3) Die α -Chlorcrotonsäure reagirt nicht mit Natriumäthylat und verdünntem wässrigen Alkali; als Spaltungsproducte durch concentrirte Lösung liefsen sich nachweisen CO_2 , Essigsäure, Oxalsäure, eine syrupartige kohlenstoffreichere Säure, vielleicht von der Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$, und Wasserstoff. Die Gegenwart von Aceton wird vermuthet.

Die Bildung von identischen Reactionsproducten aus den beiden β -Chlorcrotonsäuren, namentlich aber die alleinige Entstehung von Essigsäure, unter Ausschluss von Ameisen- und Propionsäure, aus der β -Chlorisocrotonsäure und der daraus dargestellten β -Äthoxycrotonsäure und Tetrolsäure, lässt sich aus der bisherigen Formel der β -Chlorisocrotonsäure nicht ungezwungen ableiten; man müfste denn annehmen, dass diese Säure beim kurzen Erwärmen selbst mit $6\frac{2}{3}$ procentigem Alkali

auf nur 120 bis 130° schon eine Umlagerung in die weniger beständige β -Chlorcrotonsäure erleide, obgleich sie für sich allein eine Erhitzung bis zu ihrem Siedepunkt von 194,8° erträgt, ohne eine Umänderung zu erfahren. Die erhaltenen Resultate zwingen uns zu der viel einfacheren Erklärung, daß die chemische Constitution der beiden Säuren die gleiche ist, beiden die Formel :

zukommt und nur ihre physikalischen Eigenschaften von einander abweichen. Ob diese Unterschiede ihre Erklärung nun vielleicht durch eine Polymerisation oder durch die van't Hoff'sche Theorie finden sollen, mag dahingestellt bleiben. Ersteres ist unwahrscheinlich. Im letzteren Falle würden die beiden Chlorcrotonsäuren sich eng an die Croton- und Isocrotonsäure anschließen, und es war vielleicht die Möglichkeit gegeben, wie bei den Crotonsäuren selbst, auch bei ihren gechlorten Derivaten die Umwandlung des einen in das andere herbeizuführen. Von vornherein war zu vermuthen, daß die bei 94,5° schmelzende Säure als die labilere Modification leichter in die isomere vom Schmelzpunkt 59,5° übergehen würde. Geuther*) erwähnt schon, daß destillirte Monochlortetracrylsäure einen niedrigeren Schmelzpunkt besitze (89°) und giebt als Ursache eine Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure an. Diese Beobachtung bestätigte er später nochmals**). Wie folgender Versuch zeigte, wird die Ursache des niedrigeren Schmelzpunkts wohl in einer schon theilweise eingetretenen Umwandlung in die Säure vom Schmelzpunkt 59,5° zu suchen sein.

*) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1871, 579.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18, 242.

Reine β -Chlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt $94,5^\circ$ wurde in einem Fractionskölbchen mittelst eines Paraffinbades 19 bis 20 Stunden lang auf 150 bis 160° erhitzt. Dabei sammelten sich nur Spuren fester Säure im Ansatzrohr; Salzsäure wurde nicht abgespalten, obschon die noch flüssige Säure einen schwachen stechenden Geruch besaß. Beim Abkühlen war sie bei 56° noch nicht erstarrt. Als sie dann mit Wasserdampf abdestillirt wurde, ging sie sehr leicht und fast vollständig in weisse Nadeln über, deren anfänglicher Schmelzpunkt von 45 bis 58° sich bei wiederholter Destillation schnell auf 57 bis $59,5^\circ$, endlich auf 59 bis $59,5^\circ$ steigerte.

Die Säure hatte völlig die Eigenschaften der β -Chlorisocrotonsäure.

Die mit Natriumamalgam ausgeführte Chlorbestimmung ergab ihre Reinheit :

0,3388 g Substanz gaben 0,4011 AgCl, entsprechend 29,19 pC. Cl;
berechnet 29,43 pC. Cl.

Die Umwandlung ist also ein Gegenstück zu derjenigen der Isocrotonsäure in die Crotonsäure; es wurde hier das Derivat der Crotonsäure in das der Isocrotonsäure übergeführt.

Nach meinen Versuchen scheint es, als ob die β -substituirten Crotonsäuren reactionsfähiger sind als die α -Derivate. Die ersteren konnten sämtlich in Aethoxysäuren übergeführt werden, die α -Säure nicht.

Diese Aethoxysäuren lassen sich mit verdünnten Mineralsäuren leicht in Keton und Alkohol unter Abspaltung von Kohlensäure überführen nach folgender Gleichung, in welcher X und Y Alkyle bedeuten :

Die Zersetzung ist analog derjenigen der Isocrotylätber

von Eltekoff*), die sich in Alkohole und in wenn auch nicht ein Keton, so doch einen Aldehyd, den Isobutylaldehyd, spalteten, z. B. :

Wahrscheinlich wird bei den Aethoxysäuren auch erst die Oxyalkylgruppe durch Hydroxyl ersetzt und erfolgt erst dann die Umlagerung, hier zu einem Keton, da das Hydroxyl an ein mittelständiges Kohlenstoffatom gebunden ist.

Eine zweite Möglichkeit der Zersetzung wäre die, daß analog dem Uebergang der β -Hydroxysäuren in ungesättigte Säuren, die Oxyalkylgruppe mit dem α -Wasserstoff als Alkohol unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure abgespalten, das entstandene Allylen aber durch die Schwefelsäure (wie nach Kutscheroff's Versuchen mit HgBr_2 , Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 1541) in Aceton übergeführt wird.

Bemerkenswerth bleibt es, daß, während man noch nie mit Sicherheit einen Körper erhalten konnte, in welchem eine Hydroxylgruppe von einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom fixirt ist, die entsprechenden Oxyalkylderivate relativ beständig sind.

Auffallend ist ferner, daß bei den β -substituirten Säuren durch wässrige Alkalien die Trennung an der Stelle der doppelten Bindung nicht oder nur in verschwindendem Mafse eintritt. Ferner konnte nie die Umwandlung in Kohlensäure und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff beobachtet werden, wie sie Fittig in der Fettsäurereihe gelungen ist. Man hätte vermuthen sollen, daß die Spaltungen mit Alkalien analog denen der Acetessigester verlaufen würden, bei welchen ja auch ein negatives Element, der Sauerstoff, sich in der β -Stellung zum Carboxyl befindet. Indessen geben die β -Chlorcrotonsäuren mit verdünnten Alkalien Säuren, die

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 705, 1902.

Acetessigester Ketone; mit concentrirten Alkalien tritt umgekehrte Reaction ein. Vielleicht wird dieser Unterschied bedingt allein durch die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome.

Bei der Bildung von Tetrolsäure war es unentschieden, mit welchem Wasserstoffatom gleichzeitig das Chlor austritt. Es war nicht unwahrscheinlich, daß es das in der α -Stellung befindliche sei, welches ja auch bei den Acetessigestern sehr reactionsfähig ist. Die Oxydation der Tetrolsäure bestätigte die Vermuthung. Daß die α -Methyl- β -chlorcrotonsäure keine Homologe der Tetrolsäure liefert, scheint mir ein genügender Beweis dafür zu sein, daß sie nicht die Constitution :

besitzt.

Was die Entstehung der Tetrolsäure anbetrifft, so wird wahrscheinlich zunächst das Chlor durch Hydroxyl ersetzt und dann tritt, analog dem Verhalten der β -Hydroxyfettsäuren, Abspaltung von Wasser ein, indem das Wasserstoffatom der α -Stelle eliminirt wird.

Die Bildung von Ketonen aus den β -substituirten Säuren liefse sich wohl dadurch erklären, daß zunächst Tetrolsäure gebildet, diese in Kohlensäure und Allylen gespalten würde und das Allylen dann Wasser so aufnähme, daß Ketone entstünden. Diese Vermuthung schien sich durch folgenden Versuch zu bestätigen :

5 g Tetrolsäure (1 Mol.) wurden mit 7,40 g KOH (4 Mol.) versetzt in einer Lösung, welche in 100 cbcm 54,33 g KOH enthielt, und im Oelbad schnell auf 105°, dann langsam auf 130° erhitzt. Bei 105° trat unter lebhaftem Schäumen, aber ohne Gasentwicklung Reaction ein. Es destillirte eine stark riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt nach dem Trocknen

mit K_2CO_3 zwischen 58 und 60° gefunden wurde und welche mit Natriumdisulfat die für Aceton charakteristische blätterig-krySTALLINISCHE Verbindung bildete. Beiläufig sei noch erwähnt, daß bei dieser Zersetzung auch eine geringe Menge Essigsäure gebildet wurde. Leider konnte das daraus dargestellte sonst durchaus dem Acetat ähnliche Silbersalz nicht ganz von Papierfasern befreit werden und lieferte nicht genau stimmende Zahlen :

0,1244 g Salz gaben 0,0250 H_2O , 0,0751 CO_2 und 0,0788 Ag, entspr. 2,05 pC. H, 16,46 pC. C und 63,35 pC. A ; berechnet für $C_2H_3O_2Ag$ 14,37 pC. C, 1,80 pC. H und 64,67 pC. Ag.

Die Methylchlorcrotonsäure bildet indessen keine Methylcrotonsäure, und es kann mithin die oben gegebene Erklärung für die Bildung der Ketone für dieselbe nicht richtig sein.

Die Eigenthümlichkeit nur außerordentlich schwer in Reaction zu treten, scheint die α -Chlorcrotonsäure mit vielen α -substituirtten Säuren zu theilen. Die α -Dichlorpropionsäure, die entsprechende α -Dibrompropionsäure und die α -Dibrombuttersäure sind z. B. viel schwerer zersetzbar als die α - β -substituirtten Säuren.

Bei der zur Zersetzung nöthigen hohen Temperatur und starken Concentration des Alkali's tritt hier zum größten Theil Spaltung an der Stelle der doppelten Bindung ein. Vielleicht wird auch intermediär Tetrolsäure gebildet, indem das Chlor mit dem Wasserstoff der β -Stelle austritt, diese aber weiter in Aceton und Kohlensäure verwandelt. Hierdurch würde wenigstens am einfachsten das Auftreten von Kohlensäure und der Geruch des erhaltenen Destillats erklärt.

Ob die syrupartige Säure wirklich die Formel $C_4H_6O_3$ hat, muß dahingestellt bleiben. Sie würde dann, analog wie nach Beckurts und Otto *) Brenztraubensäure aus α -Dichlor-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 2089.

propionsäure resp. α -Chloracrylsäure entsteht (neuerdings hat auch Erlenmeyer *) aus α -Dibrombuttersäure eine der Brenztraubensäure ähnlich riechende Substanz erhalten), nach folgender Gleichung sich bilden :

und eine α -Oxycrotonsäure oder Propionylameisensäure sein.

Eine Propionylameisensäure ist von Claisen und Moritz **) dargestellt worden, besitzt aber andere Eigenschaften, bildet namentlich ein lösliches Kupfersalz. Auch mit der Oxycrotonsäure von Claus und Kölver ***) aus dem Dichlorglycid $\text{CH}_2 : \text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ mit CNK und Kalilauge dargestellt, kann sie nicht identisch sein; denn wahrscheinlich kommt dieser Säure die Formel :

zu; außerdem liefert diese ein in Wasser lösliches und daraus krystallisirendes Bleisalz. Ein amorphes und nach dem Trocknen schwer lösliches Bleisalz soll die Brenz-ita-traubensäure von Wilm †) besitzen, welcher man, vorausgesetzt daß die Constitution der Itaconsäure durch die Formel $\text{COOH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ausgedrückt wird, die Formel $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{COOH}$ oder $\text{HCO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ geben könnte. Die Säure selbst war zähflüssig; mit Wasser reichlich flüchtig und gab nur amorphe

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 49.

) Daselbst **13, 2121.

***) Diese Annalen **170**, 126.

†) Daselbst **141**, 37.

Salze. Die mir zur Verfügung stehende Menge des aus α -Chlorcrotonsäure entstandenen Syrups gestattete nicht mehr, weitere Versuche zur Vergleichung anzustellen, so daß die Frage nach ihrer Constitution vorläufig unbeantwortet bleiben muß.

80. Untersuchungen über monohalogensubstituirte Crotonsäuren.

II. Versuche zur Darstellung einer α -Chlorcrotonsäure; von Denselben.

Die aus Butylchloral dargestellte Monochlorcrotonsäure vom Schmelzpunkt $97,5^{\circ}$ war bisher ihrer Constitution nach unbekannt. Man wußte nur, daß dieselbe ein Derivat der festen Crotonsäure sei, in welche sie bei der Reduction mit Natriumamalgam übergeführt werden konnte *).

Die sichere Behauptung Alberti's **), daß dieselbe identisch sei mit der aus Acetessigester dargestellten Monochlortetracrylsäure Geuther's vom Schmelzpunkt $94,5^{\circ}$ ist falsch. Schon Sarnow (a. a. O.) wies auf die Verschiedenheit beider hin, die später noch von Kahlbaum ***) bestätigt wurde. Auch meine Versuche über die Zersetzung der Säuren durch Alkalien sind ein neuer Beweis dafür.

Sarnow äußerte die Vermuthung, daß das Chlor an ein Kohlenstoffatom gebunden sei, an welchem weiter kein Wasserstoff hängt; dies sei, ähnlich wie bei den Benzolderivaten, der Grund der schweren Zersetzbarkeit.

*) Sarnow, diese Annalen **184**, 97.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9, 1195.

***) Dasselbst **12**, 2335.