Ueber die aus Citraconsäure entstehende Trichlorbuttersäure;

von

Dr. Johann Gottlieb¹⁾.

Vor nahezu anderthalb Jahren habe ich eine vorläufige Mittheilung über die oben genannte Säure veröffentlicht (dies. Journ. [2] 8, 87), und theile nun Näheres bezüglich dieser Verbindung mit, indem ich zunächst die Darstellung derselben bespreche, welche, wie ich schon früher erwähnte, wegen der grossen Zerleglichkeit der Säure eine ziemlich umständliche ist. Die bei der Bereitung von Monochlorcitramalsäure mittelst Einwirkung von Chlor auf gelöstes citraconsaures Natrium schliesslich auftretende, öltartige Substanz vermehrt sich namhaft, wenn man die Zuleitung des Chlors längere Zeit fortsetzt, nachdem sich in der bis dahin klaren Flüssigkeit eine Trübung zeigte. Im weiteren Verlaufe der Reaction scheidet sich dann ein schweres, gelblichgrünes öltartiges Product ab, dessen Menge sich nicht mehr steigert, sobald die Flüssigkeit wieder klar geworden ist und durch freies Chlor selbst nach mehrstündigem Stehen deutlich gefärbt erscheint. Um den erwähnten Sättigungspunkt zu erreichen, ist eine mehrtägige Einwirkung von Chlor auf das citraconsaure Natrium erforderlich, welches ich stets in einer Lösung

¹⁾ Nach des Verfassers Tode aus dem 71. Bande der Sitzungsberichte d. k. k. Akademie d. Wissenschaften in Wien von Herrn Morawski zur Veröffentlichung mitgetheilt. (D. Red.)

von 1,16 Dichte anwendete, da diese schon hinreichend concentrirt ist, um eine genügende Ausbeute zu liefern, andererseits bei der Reaction keine Krystalle von saurem, citraconsaurem Natrium abscheidet, was bei concentrirteren Lösungen leicht eintritt und störend auf den weiteren Verlauf der Reaction wirkt.

Wie ich schon in meiner vorläufigen Mittheilung andeutete, ist das ölige Product der Hauptsache nach ein Gemenge von Trichlorbuttersäure und einem indifferenten, merklich flüchtigeren, sehr scharf riechenden ölartigen Körper, über welchen ich mir vorbehalte, später ausführlicher zu berichten. Diese beiden Substanzen sind übrigens in der Flüssigkeit, welche stark sauer ist, auch reichlich gelöst, und um sie möglichst vollständig zu gewinnen, wird die von dem Oele mittelst eines Scheidetrichters getrennte wässrige Flüssigkeit mit etwas Salzsäure versetzt, wobei sich eine reichliche Trübung einstellt, und hierauf in einer Retorte so lange auf 100° erwärmt, als noch mit dem Wasser ein ölartiges Product übergeht, von welchem sich auch ein bedeutender Antheil in dem condensirten Wasser löst. Dabei scheidet sich auch eine geringe Menge von einem schwerer flüchtigen Oele, welches hauptsächlich aus Trichlorbuttersäure besteht, am Boden der Retorte ab.

Von dieser enthält übrigens die wässrige Flüssigkeit auch noch merkliche Quantitäten gelöst, welche nicht gewonnen werden können, dagegen sich, nachdem man die Monochlorcitramalsäure mittelst Baryumsalz grösstentheils daraus abgeschieden hat, zur Darstellung von Dichlorcrotonsäure benutzen lassen, worüber ich unten noch Näheres mittheilen werde. Die Hauptmenge der Trichlorbuttersäure, welche sich in dem schon vor dem Abdestilliren des flüchtigen Productes im Wasserbade abgetrennten öligen Körper findet, wird nun mit dem während des Erwärmens abgeschiedenen Theile in einem Kolben vereinigt und etwa mit ihrem halben Volum Wasser bedeckt, wonach man unter Vermeidung jeglicher Erwärmung allmählig verwitterte reine Soda in kleinen Portionen zusetzt, bis die Flüssigkeit eine schwach alkalische Reaction ange-

nommen hat, wobei die Trichlorbuttersäure gebunden, das indifferente Oel aber theilweise abgeschieden, theilweise in die wässrige Lösung geführt wird. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether lässt sich selbes nun leicht gänzlich fortschaffen und durch Abdestilliren des Aethers gewinnen. Die Lösung des trichlorbuttersauren Natriums, welche meistens bräunlich gefärbt ist, scheidet nun auf Zusatz von Salzsäure das Säurehydrat ab als eine gelbe, schwere Flüssigkeit, welche durch Ausschütteln mit Aether u. s. w. zunächst als ein gefärbtes Oel gewonnen werden kann. Es enthält immer eine unbedeutende Quantität eines dunklen Körpers von zäher Consistenz, von welchem es durch eine sehr vorsichtig durchgeführte Destillation getrennt werden kann.

Wie ich unten noch näher angeben werde, lässt sich die Trichlorbuttersäure nicht ohne Zersetzung destilliren, doch gelingt es, sie bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur unverändert zu verflüchtigen, wenn sie anhaltend in einer Retorte unter Anwendung eines Luft- oder Kochsalzbades erwärmt wird. Bei der oben angeführten Darstellung des rohen Productes enthält dieses noch merkliche Mengen von Wasser, mit dessen Dämpfen sie besonders leicht in die Vorlage übergeht und sich dort als ein farbloses Oel ansammelt. Sobald das Wasser grösstentheils entfernt ist, geht die Verdunstung viel träger vor sich, doch kann man allmählig den allergrössten Theil der Säure unzersetzt in die Vorlage herüberschaffen, und wenn dabei die Luft sehr trocken, sowie ihre Temperatur niedrig ist, so gelingt es oft, nachdem das Wasser schon vollständig beseitigt worden, einen Theil der Säure im krystallisirten Zustande im Halse der Retorte und der Vorlage zu verdichten. Die ölartig übergegangene Säure lässt sich in Krystalle derselben umwandeln, wenn man sie von dem etwa noch sichtlich beigemengten Wasser mechanisch trennt, indem man sie im Exsiccator über Schwefelsäure so lange verweilen lässt, bis sie eine bedeutende Dickflüssigkeit erlangte, wonach auf Zusatz einer ganz geringen Menge der bereits krystallisirten Säure

innen wenigen Stunden das Ganze in farblose Krystalle umgewandelt ist, welche über Schwefelsäure die letzten Spuren des etwa noch anhängenden Wassers verlieren und dann auch ziemlich spröde werden, während sie bis dahin eine gewisse Zähigkeit erkennen liessen.

Die so gewonnene krystallisirte Trichlorbuttersäure besteht aus dicht an einander gelagerten, häufig drüsenartig gruppirten, kleinen, atlasglänzenden Prismen. Ihr Geruch ist schwach, entfernt an Buttersäure erinnernd doch etwas scharf.

Bei 50° schmilzt sie zu einer ölartigen farblosen Flüssigkeit, welche meistens erst nach längerer Zeit krystallinisch erstarrt. Schon bei ihrer Schmelztemperatur beginnt die Säure sich zu verflüchtigen und sie kann in passenden Vorrichtungen in relativ sehr niedrigen Temperaturen unverändert sublimirt werden, wenn man jede Feuchtigkeit ferne hält. Sie condensirt sich dann grösstentheils zu krystallinischen Krusten, theilweise auch in feinen, glänzenden, langen Nadeln. Wird sie über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, so färbt sie sich bei etwa 140° gelblich, bei 146° sieht man in der Flüssigkeit träge Bläschen aufsteigen, ohne dass ein eigentliches Sieden eintritt; bei steigender Temperatur entwickeln sich zwar Dämpfe, aber gleichzeitig entweicht reichlich Salzsäuregas, die Flüssigkeit färbt sich dunkelbraun, bleibt nach dem Erkalten viele Stunden flüssig und erstarrt später zu einer braunen, krystallinischen Masse. Einer näheren Untersuchung habe ich die dabei auftretenden Producte nicht unterzogen. Wird die Säure mit Wasser in Berührung gebracht, so verwandelt sie sich sehr bald in die schon oben mehrfach erwähnte ölartige Flüssigkeit, die im Wasser untersinkt und sich in grösseren Mengen desselben löst, welche Lösung stark sauer reagirt und schmeckt.

Die Analyse¹⁾ der freien Säure führte zu der Formel $C_4H_5Cl_3O_2$, wonach sie als Trichlorbuttersäure zu be-

¹⁾ Sämmtliche in dieser Abhandlung erwähnten Elementaranalysen wurden mit Bleichromat in einem Sauerstoffstrome durchgeführt.

zeichnen ist. Die Säure wurde behufs der unten angeführten Bestimmungen zu einem groben Pulver zerdrückt, durch mehrere Wochen im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen.

0,3059 Grm. gaben 0,2805 Grm. CO_2 und 0,076 Grm. H_2O .
0,3388 Grm. gaben 0,7545 Grm. AgCl und 0,0077 Grm. Ag .

Daraus ergibt sich folgende Zusammensetzung:

Berechnet nach $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}_2$ in 100 Theilen		Gefunden
Kohlenstoff	25,06	25,01
Wasserstoff	2,61	2,76
Chlor	55,61	55,84
Sauerstoff	16,72	—
100,00		

Die Salze der Trichlorbuttersäure sind im Allgemeinen schwierig zu bereiten, da die Säure in Verbindung mit Metallen sich sehr leicht verändert, wenn nicht eine selbst nur mässig erhöhte Temperatur sorgfältigst vermieden und die Lösung der Salze nur durch thunlichst kurze Zeit der Verdunstung überlassen wird. Diese Zerleglichkeit tritt bei den Salzen der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, sowie des Silbers besonders entschieden hervor, so dass ich mich bei der Darstellung der Salze auf wenige Metalle beschränkt sah, von denen sich das Blei als das geeignetste erwies. Alle Salze, deren Darstellung ich vornahm, selbst die Bleiverbindung, sind in Aether löslich und krystallisiren daraus beim Verdunsten des Aethers. Mit Silber lässt sich kein Salz hervorbringen, da selbst das Hydrat mit salpetersaurem Silber nach kurzer Zeit die Bildung von Chlorsilber veranlasst.

Trichlorbuttersaures Ammon. Wenn ein Tropfen feuchter, somit flüssiger Trichlorbuttersäure längere Zeit der Luft ausgesetzt bleibt, so bedeckt er sich nach einigen Tagen zunächst mit sehr feinen, wollig durch einander gewirten, farblosen Nadeln von Ammoniumsalz, dessen Menge sich allmählig steigert, so dass der Tropfen endlich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Grössere Mengen der Säure verwandeln sich unter einer Glocke neben Am-

moniakflüssigkeit gestellt, sehr bald in Krystalle, welche jedoch stets noch etwas freie Säure eingeschlossen enthalten. Ich bereitete das reine Ammoniumsalz durch Uebersättigen der Säure mit reiner chlorfreier Ammoniakflüssigkeit und Verdunsten der klaren Lösung bei $+12-15^{\circ}$. Man erhält hierbei zunächst an den Wänden der Schale stärkere, weisse, krystallinische Krusten und Drusen, während sich später aus der nun concentrirteren Flüssigkeit deutlicher ausgebildete, obwohl kleine Krystalle abscheiden. Werden diese für sich in Wasser gelöst und wieder verdunsten gelassen, so wiederholt sich die Bildung der Krusten und deutlicheren Krystalle, und die Lösung der ersteren bietet denselben Erfolg, so dass augenscheinlich nicht eine Verschiedenheit der Substanz, sondern nur der Grad der Concentration der Lösung den Grund für diesen Wechsel in den äusseren Eigenschaften des Salzes bedingte. Herr Professor V. v. Lang hat die krystallographische Untersuchung der Krystalle dieses Salzes ausgeführt (s. Wien. Akad. Ber. 70, 2. Abtheilung Juliheft).

Das Salz wurde im gröblich gepulverten Zustande über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet und dann damit die Bestimmung des Chlors und Ammoniums vorgenommen.

0,5452 Grm. gaben 0,248 Grm. Platin.

0,4799 Grm. mit Kalk geglüht. gaben 0,9788 Grm. AgCl und 0,004 Grm. Ag.

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_4Cl_3O_2NH_4$, welche in 100 Gewichtstheilen verlangt:

51,07 % Chlor und 8,63 % Ammonium,
während gefunden wurden 50,75 % „ „ 8,30 % „

Trichlorbuttersaures Kalium. Bringt man in mit wenig Wasser überschichtete, also ölartige Trichlorbuttersäure in kleinen Portionen kohlenaures Kalium, so bildet sich unter lebhaftem Aufbrausen ein breiartiges Haufwerk von nadelförmigen Krystallen des Kaliumsalzes, welches in Wasser merklich schwerer löslich ist als die Ammoniumverbindung. Um ein zuverlässig neutrales Salz

zu gewinnen, übersättigte ich die Säure schwach mit Kaliumcarbonat, welches ganz frei von Chlor war und liess die Lösung allmählig verdunsten. Die so gewonnene krystallinische Masse wurde hierauf mit absolutem Weingeist behandelt, dieser von dem zurückgebliebenen Kaliumcarbonat abfiltrirt und verdunsten gelassen. Die Krystalle, welche ich dabei erhielt, waren ziemlich gross, aber undeutlich, und wurden über Schwefelsäure getrocknet.

0,2884 Grm. gaben 0,105 Grm. K_2SO_4 , entsprechend 16,63 % Kalium, während die Formel $C_4H_4Cl_3O_2K$ 17,03 % Kalium verlangt.

Trichlorbuttersaures Baryum bereitete ich durch Sättigen von mit Wasser gemengter Säure mit Baryumcarbonat in der Kälte und Verdunsten der filtrirten Lösung. Sobald diese etwas concentrirt war, schieden sich daraus kleine, octaedrische Krystalle ab, bald wurde aber beim weiteren Verdunsten die Flüssigkeit syrupdick, und schliesslich erstarrte sie zu einer grösstentheils gummiartigen spröden Masse. Diese wurde zerrieben und über Schwefelsäure getrocknet.

0,3958 Grm. gaben 0,1745 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 25,92 % Baryum. Die Formel $Ba_2(C_4H_4Cl_3O_2)$ verlangt 26,44 % Baryum.

Trichlorbuttersaures Blei. Dieses Salz stellte ich theils durch Verdunsten einer Lösung von salpetersaurem Blei mit gelöstem, trichlorbuttersaurem Ammon, theils durch Behandlung von reinem Bleiweiss mit dem Säurehydrat dar. Es scheidet sich allmählig aus der Flüssigkeit in aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehenden Drusen ab, welche, wie alle oben beschriebenen Salze, kein Krystallwasser enthalten und behufs der Analyse über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0,5156 Grm. Substanz gaben 0,3059 Grm. CO_2 und 0,0742 Grm. H_2O .

Ferner gaben 0,4628 Grm. an $PbSO_4$ 0,2387 Grm. und endlich 0,380 Grm. mit Kalk geglüht, 0,5359 Grm. $AgCl$ und 0,0121 Grm. Ag .

Berechnet nach der Formel $2(\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_3\text{O}_2)\text{Pb}$ in 100 Theilen		Gefunden
Kohlenstoff	16,32	16,18
Wasserstoff	1,36	1,59
Chlor	36,23	35,92
Blei	35,20	35,27
Sauerstoff	10,89	—
100,00		

Dichlorcrotonsäure.

Wie schon in meiner oben citirten vorläufigen Mittheilung erwähnt wurde, zerfällt die Trichlorbuttersäure durch die Behandlung mit überschüssigen stärkeren Basen und Wasser bei 100° in Chlormetall und dichlorcrotonsaures Salz:

Ich habe der so entstandenen Säure vorläufig den Namen Dichlorcrotonsäure gegeben, welcher, sobald uns in die Constitution der bisher bekannten oder etwa noch zu entdeckenden chlorfreien Crotonsäuren, wie die Quartenyl- und Tetracrylsäure Geuther's im Zusammenhange mit den Chlorderivaten derselben, ein zuverlässigerer Einblick wie bisher gestattet sein wird, in einen geeigneteren umgewandelt werden soll.

Wenn man bei der Umwandlung der Trichlorbuttersäure in Dichlorcrotonsäure erstere in ganz reinem Zustande anwendet, so erhält man nach ein- bis zweistündigem Kochen der Lösung, und im Falle diese ziemlich stark verdünnt war, nach dem Eindampfen derselben zu einer stärkeren Concentration auf Zusatz von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure aus der noch heissen Lösung eine ölartige Abscheidung, welche sehr bald zu einer krystallinischen Masse erstarrt, während beim Auskühlen sich noch reichlich lange, glänzende Nadeln bilden. Findet die Zerlegung des Salzes in der Kälte statt, so erscheint die Säure zunächst nahezu gallertartig, verwandelt sich aber bald in ein Haufwerk von feinen Nadeln. In beiden Fällen sind die Säuren und die Flüssigkeit völlig farblos.

Ich habe mir übrigens die Dichlorcrotonsäure in verhältnissmässig bedeutenden Quantitäten aus den Flüssigkeiten dargestellt, welche man bei der Bereitung der Monochloreitramalsäure durch Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium erhält, sobald das monochloreitramalsäure Baryum ausgeschieden und abfiltrirt ist, indem sich, wie schon oben bemerkt wurde, darin eine merkliche Menge von Trichlorbuttersäure gelöst findet, allerdings gemengt mit anderen Reactionsproducten, welche ich vorläufig noch nicht näher kenne, die aber verhindern, dass sofort reine Dichlorcrotonsäure gewonnen werden kann.

Wenn man das erwähnte Filtrat mit Kalkmilch schwach übersättigt und dann zum Sieden erwärmt, so verschwindet bald die alkalische Reaction, wonach wieder Kalkhydrat zuzufügen und das Sieden fortzusetzen und dies, falls die alkalische Beschaffenheit der Flüssigkeit wieder aufhört, zu wiederholen und dann die Flüssigkeit noch zwei bis drei Stunden im Sieden zu erhalten ist, wobei immer ein ziemlich starker, eigenthümlicher aromatischer Geruch auftritt. Dadurch ist das im Ueberschuss zugesetzte Kalkhydrat grösstentheils unlöslich und die Lösung braun geworden. Man filtrirt dann von dem Niederschlage ab und dampft die Flüssigkeit so weit ein, dass sich ein guter Theil des Kochsalzes, gemengt mit dem früher zugesetzten Baryumsalze, krystallinisch abscheiden. Nach dem völligen Erkalten wird abfiltrirt. Die Flüssigkeit giebt nun häufig ohne weiteres Concentriren auf Zusatz von Salzsäure in geringem Ueberschusse eine Abscheidung von unreiner Dichlorcrotonsäure, und falls dies nicht an einer Probe derselben wahrgenommen wird, ist die Lösung noch weiter einzudampfen. Die Säure, die so gewonnen wurde, ist dunkelgelb bis braun gefärbt und enthält stets eine braune, ölartige Substanz beigemengt, welche, wenn man das Filter, auf welchem die Säure gesammelt wurde, über mehrere Lagen Fliesspapier breitet und wohl bedeckt, trocken werden lässt, von dem Papier zum Theil aufgesaugt wird. Uebrigens enthält die so abgeschiedene Säure häufig auch Kochsalz- und Chlorbaryum-

krystalle in merklicher Menge. Das saure Filtrat enthält noch namhafte Quantitäten von Dichlorcrotonsäure, welche man leicht gewinnt, indem man es der Destillation unterwirft, welche aber von Zeit zu Zeit, sobald sich reichlich Kochsalz abgeschieden hat, unterbrochen und nach Beseitigen der Krystalle fortgesetzt werden muss. Das Destillat wird mit Kalkhydrat neutralisirt, eingedampft und mit Salzsäure daraus wieder rohe Dichlorcrotonsäure gewonnen. Ich habe auf diesem Wege bei meinen ersten Versuchen, die neben der Monochlorcitramalsäure durch Einwirkung von Chlor auf citraconsaures Natrium entstehenden Producte kennen zu lernen, wobei die Behandlung mit Chlor unterbrochen wurde, sobald sich die ersten Spuren von öligen Abscheidungen zeigten, namhafte Quantitäten von Dichlorcrotonsäure erhalten, bevor ich die Trichlorbutter-säure, aus welcher sie entsteht, entdeckte.

Aus der in angegebener Weise bereiteten unreinen Säure kann man ohne Schwierigkeit eine reine Substanz durch vorsichtige Sublimation gewinnen, welche sich bei einer weit unter dem Siedepunkt der Säure liegenden Temperatur durchführen lässt und wobei die erwähnte braune Beimengung als eine dunkle, harzartige Substanz, nebst dem etwa vorhandenen Salze zurückbleibt. Der sublimirten Säure haftet aber noch immer eine ziemlich stark aromatisch riechende Substanz an, welche bei wiederholtem Sublimiren oder Umkrystallisiren aus heissem Wasser völlig beseitigt werden kann.

Die so gereinigte Säure zeigt einen sehr schwachen Geruch. Sie ist völlig farblos und schmilzt bei einer Temperatur von 64° zu einer ölartigen Flüssigkeit, welche einen schwachen, aber ziemlich scharfen Geruch zeigt. Ihr Siedepunkt liegt bei $215,5^{\circ}$ (uncorrigirt) und die Dämpfe verdichten sich in der Vorlage zu einem Oele, welches sehr rasch wieder zu einer ganz weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Die Säure wirkt sehr heftig auf die Epidermis, so dass schon sehr kleine Stäubchen derselben auf der Haut sehr heftiges Brennen hervorrufen. Eigenthüm-

lich ist auch die energische Einwirkung der Säure auf vulkanisirten Kautschuk. Wenn man eine verdünnte wässrige Lösung der unreinen Säure behufs ihrer Gewinnung in der oben angedeuteten Weise aus einer Retorte destillirt, deren Tubulus mittelst eines Kautschukpfropfens geschlossen ist, so erscheint dieser schon nach kurzer Zeit ganz verzerrt und zusammengeschrumpft und wird sehr bald völlig unbrauchbar.

Aus heissem Wasser scheidet sich die Säure beim Abkühlen in langen, feinen, glänzenden Prismen ab, deren Krystallgestalt sich aber nicht bestimmen lässt. Kalte Lösungen davon liefern beim Verdunsten sehr lange Nadeln. Bei langsamem Sublimiren erhält man die Säure anfangs in freien, flachen, glänzenden, wollig durch einander gewirrten Nadeln, während sie später sich auch reichlich in krystallinischen Krusten an den Glaswänden des Sublimationsgefässes verdichtet, sobald diese schon etwas wärmer geworden sind. Trotz ihres hohen Siedepunktes verflüchtigt sich die Säure an der Luft schon bei niedriger Temperatur leicht und kleine Partien davon verschwinden bald vollständig.

Behufs der Analyse wurde die Säure geschmolzen und dann gröblich gepulvert einige Tage über Schwefelsäure stehen gelassen.

- I. 0,4316 Grm. mit Kalk geglühte Substanz gaben 0,7935 Grm. AgCl und 0,034 Grm. Ag.
- II. 0,4784 Grm. gaben mit Natriumamalgam¹⁾ entchlort 0,8856 Grm. AgCl und 0,0017 Grm. Ag.
- III. 0,2763 Grm. gaben 0,0655 Grm. H₂O; die Kohlenstoffbestimmung ging verloren.
- IV. 0,2907 Grm. gaben 0,3305 Grm. CO₂ und 0,070 Grm. H₂O.

¹⁾ Zu dieser Bestimmung muss ich bemerken, dass die Anwendung des Natriumamalgams nur dann zum Ziele führt, wenn selbe sehr lange fortgesetzt wird und zudem von dem unangenehmen Umstande begleitet ist, dass sich braune Zersetzungsproducte bilden, welche, im Natronhydrat gelöst, beim Ausfällen das Chlorsilber zum Theil begleiten und diesem eine gelbliche Färbung ertheilen.

12 Gottlieb: Ueber die aus Citraconsäure

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_4Cl_2O_2$:

In 100 Theilen:

Berechnet		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	30,96	—	—	—	31,00
Wasserstoff	2,58	—	—	2,63	2,67
Chlor	45,82	45,74	45,91	—	—
Sauerstoff	20,64	—	—	—	—
100,00					

Salze der Dichlorcrotonsäure.

Von diesen habe ich mehrere dargestellt und dabei beobachtet, dass jene der positiveren Metalle, welche sämmtlich Krystallwasser enthalten, in Wasser leicht löslich sind und behufs des Trocknens nicht auf 100° erwärmt werden dürfen, da sie sich dabei mehr oder weniger stark braun färben und beständig an Gewicht verlieren. Die so veränderten Salze scheiden auf Zusatz von Salzsäure eine braune Säure ab, welche nur zum Theil krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Feststellung der Zusammensetzung der Säure benutzte ich vor Allem:

Dichlorcrotonsäures Silber. Dieses wurde durch Fällen einer ziemlich concentrirten Lösung des Kalksalzes (s. u.) mit Silbernitrat als ein schwer löslicher Niederschlag erhalten, dann in siedendem Wasser gelöst, wobei nur eine geringe Reduction eintrat, und aus dem Filtrat beim Abkühlen in ziemlich langen, glänzenden Nadeln gewonnen, welche gegen Licht nicht sehr empfindlich sind.

Behufs der Analyse trocknete ich sie über Schwefelsäure, wobei das Salz nur sehr wenig an Gewicht verlor.

Es gaben dann 0,3445 Grm. Substanz 0,189 Grm. AgCl.

Ferner gaben 0,4885 Grm. des Salzes 0,3293 Grm. CO_2 und 0,055 Grm. H_2O .

Diese Zahlen führen zu der Formel $C_4H_3Cl_2O_2 Ag$.

In 100 Theilen:

Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	18,32	18,89
Wasserstoff	1,15	1,25
Chlor	27,10	—
Sauerstoff	12,21	—
Silber	41,22	41,29

Dichlorcrotonsäures Blei bereitete ich durch Erwärmen des in Wasser gelösten Hydrats mit reinem Bleiweiss. Das Filtrat gab beim Verdunsten farblose glänzende Nadeln, welche Wasser enthalten. Dieses entweicht nur sehr träge über Schwefelsäure und wird auch durch mehrstündiges Erwärmen auf 30 bis 40° nicht ausgetrieben. Bei 100° kann es aber leicht vollständig entwässert werden, wobei das Salz zu grösseren zähen Tropfen zusammenschmilzt, welche beim Erkalten zu einer völlig unkrystallinischen, gummiartigen, schwach gelblichen Masse erstarren.

0,781 Grm. verloren allmählig, durch schliesslich bei 100° erfolgtes Trocknen 0,027 Grm. H₂O, entsprechend 3,69 %.

0,4883 Grm. durch 6 Stunden bei 30 — 40° getrocknet, gaben 0,277 Grm. PbSO₄, entsprechend 38,76 % Blei.

0,389 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,2212 Grm. PbSO₄, entsprechend 38,88 % Blei.

Die Formel 2(C₄H₃Cl₂O₂)Pb + H₂O verlangt 3,37 % Wasser und 38,83 % Blei.

- I. 0,7582 Grm., zuerst durch 3 Monate über Schwefelsäure im Vacuum, dann 2 Tage bei 45° getrocknet, wobei kein Verlust mehr eintrat, gaben 0,4484 Grm. PbSO₄.
- II. 0,4976 Grm. bei 100° getrocknet, mit Kalk geglüht, gaben 0,485 Grm. AgCl und 0,0025 Grm. Ag.
- III. 0,457 Grm., bei 100° getrockneter Substanz, gaben 0,309 Grm. CO₂ und 0,053 Grm. H₂O.

Aus diesen Zahlen ergibt sich die Formel 2(C₄H₃Cl₂O₂)Pb für das entwässerte Salz.

14 Gottlieb: Ueber die aus Citraconsäure

In 100 Theilen:

Berechnet		Gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	18,64	—	—	18,44
Wasserstoff	1,17	—	—	1,31
Chlor	27,57	—	27,63	—
Sauerstoff	13,43	—	—	—
Blei	40,19	40,40	—	—
100,00				

Dichlorcrotonsäures Calcium, durch Kochen von in Wasser gelöster Säure mit gepulvertem Marmor bereitet, ist ein in Wasser leicht lösliches Salz, welches aus der concentrirten Flüssigkeit in büschelförmig vereinigten, glänzenden Nadeln krystallisirt, welches Wasser enthält und sich bei 100° besonders leicht, unter anhaltendem Gewichtsverlust und Braunfärbung, zersetzt, so dass man im Verlaufe von vierzehn Tagen eine Verminderung des Gewichtes bis zu 30 Procenten erreichen kann, wonach sich das Salz nur mehr unter starker Trübung im Wasser löst und auf Zusatz von Salzsäure eine braune ölarartige Substanz abscheidet, welche allmählig erstarrt, während später auch lichtere Nadeln von unveränderter Dichlorcrotonsäure zum Vorschein kommen.

Bei etwa 38° kann das Salz vollständig getrocknet werden, ohne dass es sein Krystallwasser verliert. Ich beschränkte mich darauf, den Calciumgehalt des lufttrocknen Salzes zu bestimmen.

- I. 0,7252 Grm. gaben mit Schwefelsäure und Weingeist gefällt 0,2536 Grm. CaSO_4 , somit 10,28 % Calcium.
- II. 0,365 Grm. gaben 0,1292 Grm. CaSO_4 , entsprechend 10,41 % Calcium.
- III. 0,412 Grm. gaben 0,1442 Grm. CaSO_4 , entsprechend 10,29 % Calcium.

Die Formel $2(\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2)\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ verlangt 10,41 % Calcium.

Dichlorcrotonsäures Natrium stellte ich durch Sättigen der Säure mit zweifach kohlensaurem Natrium, Verdunsten der Lösung bis zur Trockne und Behandlung

des Rückstandes mit starkem Weingeist dar, worin er sich bis auf eine geringe Menge von überschüssig zugesetztem kohlensaurem Salz löste. Beim Verdunsten erhielt ich nadelförmige Krystalle, welche Wasser enthielten. Behufs der Bestimmung des Krystallwassers wurde das Salz über Schwefelsäure im Vacuum so lange stehen gelassen, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat. Andererseits bestimmte ich den Natriumgehalt des wasserhaltigen Salzes.

0,7895 Grm. nahmen über Schwefelsäure im Vacuum um 0,070 Grm. ab, entsprechend 8,87 % Wasser.

0,557 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,195 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 11,76 % Natrium.

Die Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NaO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ verlangt 9,23 % Wasser und 11,79 % Natrium.

Mit einem Salze zweiter Bereitung, welches über Schwefelsäure vollkommen entwässert wurde, führte ich Bestimmungen des Chlors und des Natriums aus.

0,5228 Grm. gaben dann 0,2142 Grm. Na_2SO_4 , entsprechend 13,09 % Natrium, und

0,6499 Grm. gaben 1,0289 Grm. AgCl , und 0,0053 Grm. Ag , entsprechend 39,80 % Chlor.

Die Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}_2\text{Na}$ verlangt 13,00 % Natrium und 40,11 % Chlor.

Einwirkung von Wasserstoff auf Dichlorcrotonsäure.

Es lag nahe, aus der Dichlorcrotonsäure die zugehörige Monochlorcrotonsäure und weiter, wo möglich auch die betreffende Crotonsäure darzustellen, um diese Producte mit den bereits bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung zu vergleichen. Vorläufig ist mir dies aber nicht gelungen, indem die betreffenden Versuche bisher nur zweifelhafte Andeutungen der Möglichkeit gaben, in der Dichlorcrotonsäure ein Atom Chlor durch Wasserstoff zu ersetzen, während die weitergehende Einwirkung des Wasserstoffs nicht zu einer Crotonsäure, sondern zu Iso-

buttersäure führte, welche Fr. Geromont bereits aus Kekulé's Monobromcrotonsäure auf ähnlichem Wege erhalten hatte (Ber. Berl. chem. Ges. 1872, S. 492). Schon die Trägheit, welche sich bei der Reduction der Dichlorcrotonsäure behufs der Chlorbestimmung mit Natriumamalgam zeigte, liess, da ich diesen Vorgang zweimal selbst bei ziemlich lange andauernder Einwirkung des Amalgams mit ungenügendem Erfolge einleitete und auf diesem Wege erst dann zum Ziele gelangte, als ich die Dauer der Reduction auf mehrere Wochen ausdehnte und so das oben, bei der die Säure betreffenden Bestimmungen, unter Nr. II verzeichnete Resultat erhielt, erkennen, dass die Entziehung des Chlors sehr schwierig zu bewerkstelligen ist, wie dies auch von Sarnow bei der von ihm näher untersuchten, aus der Trichlorcrotonsäure abgeleiteten Monochlorcrotonsäure beobachtet wurde (Ann. Chem. Pharm. 164, 96). Da meine Versuche zunächst dahin gerichtet waren, womöglich eine Monochlorcrotonsäure zu erhalten, so benutzte ich die Einwirkung von Zink und Salzsäure, indem ich dabei Zinkblech anwendete und durch etwa 14 Tage die Reaction fortsetzte. Die saure Flüssigkeit wurde hierauf in einem Falle mit Kalkhydrat, bei einem späteren Versuche mit kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt, aufgeköcht, filtrirt und dann durch Eindampfen ein Salz erhalten, aus welchem Salzsäure eine krystallisirbare Säure abschied, welche einen deutlichen, eigenthümlich an Buttersäure erinnernden Geruch besass und bei $60,5^{\circ}$ schmolz. Ich unterwarf sie nun einer bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführten Sublimation, wobei der erwähnte Geruch verschwand und das Sublimat sich sofort als reine Dichlorcrotonsäure erkennen liess. Die oben bei Dichlorcrotonsäure unter Nr. I aufgeführte Chlorbestimmung wurde mit der in eben erwähneter Weise behandelten Dichlorcrotonsäure durchgeführt und es lässt sich wohl mit Recht annehmen, dass die geringe Menge der beigemischten Substanz, welche den Schmelzpunkt etwas herabstimmte und den erwähnten Geruch hervorrief, nichts anderes als Isobuttersäure war.

Bei einem folgenden, noch länger fortgesetzten, ähnlichen Versuche gewann ich ein Säuregemenge, welches nach der Abscheidung mit Salzsäure anfangs ölarartig war, dann aber krystallinisch erstarrte. Dieses Product schmolz theilweise schon bei sehr mässiger Wärme, während der Rest noch bei $60-63^{\circ}$ starr blieb. Ich halte es für wahrscheinlich, dass sich in diesem Falle ein Gemenge von Dichlorcrotonsäure, Monochlorcrotonsäure und Isobuttersäure gebildet hatte und werde diesen Vorgang nochmals genauer verfolgen, um festzustellen, ob die dabei etwa entstandene Monochlorcrotonsäure mit jener identisch ist, von welcher noch unten die Rede sein wird, oder nicht. Nachdem mir aber die oben erwähnte Chlorbestimmung mittelst Natriumamalgam bewiesen hatte, dass auf diesem Wege eine vollständige Chlorentziehung zu Stande gebracht werden kann, so habe ich grössere Quantitäten der Dichlorcrotonsäure dieser Einwirkung durch lange Zeit unterzogen, das so gewonnene Natriumsalz mittelst Salzsäure zerlegt, wobei sich eine ölige Säure abschied, welche mit Aether ausgeschüttet wurde und nach dem Abdampfen desselben ganz farblos zurückblieb. Die Vermuthung, dass diese Säure eine flüssige Crotonsäure, etwa die Quartenylsäure Geuther's sei, bestätigte sich nicht, denn sie erwies sich als Isobuttersäure. Ich stellte zunächst das besonders charakteristische Calciumsalz durch Sättigen mit Marmor dar und fand es hinsichtlich seiner Eigenschaften mit jenem von Markownikoff (Ann. Chem. Pharm. 138, 369) mitgetheilten, völlig übereinstimmend, besonders was den Gehalt an Krystallwasser betrifft, welcher dieses Salz von dem normalbuttersauren so wesentlich unterscheidet.

Ich stellte das Calciumsalz der Isobuttersäure durch Erwärmen der gelösten Säure mit gepulvertem reinem Marmor dar. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen im Wasserbad bis zu ziemlich starker Concentration ziemlich grosse, strahlig vereinigte, glänzende Nadeln, welche an der Luft leicht verwittern und ihren Wassergehalt bei 100° bald abgaben. Das so getrocknete Salz wurde auf

seinen Calciumgehalt durch Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und überschüssigem Weingeist untersucht.

0,348 Grm. gaben hierbei 0,2205 Grm. CaSO_4 , entsprechend 18,64 % Calcium.

Die Formel $2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{Ca}$ verlangt 18,69 % Calcium. Behufs Feststellung des für das isobuttersaure Calcium so charakteristischen Krystallwassergehaltes wurden die Krystalle noch feucht in einem offenen Uhrschälchen der Luft ausgesetzt und von Stunde zu Stunde gewogen, bis die anfangs sehr bedeutende Gewichtsabnahme zum Stillstand kam, worauf nach wenigen Stunden bei 100° das Salz seinen Krystallwassergehalt vollständig abgab.

Dabei verloren 0,525 Grm. des lufttrocknen Salzes 0,1545 Grm. Wasser, was 29,43 % entspricht, während die von Markownikoff für das krystallisirte isobuttersaure Calcium aufgestellte Formel: $2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ 29,60 % Wasser verlangt. Andererseits zeigte die gesättigte Lösung des Calciumsalzes beim Erhitzen auf 100° nicht die geringste Spur des für die Lösungen des normalen buttersauren Calciums unter gleichen Umständen so charakteristischen krystallinischen Gerinnens.

Isobuttersaures Silber stellte ich behufs der Feststellung der Zusammensetzung meiner Säure durch Doppelzersetzung mit dem Calciumsalze mit salpetersaurem Silber als einen weissen krystallinischen Niederschlag dar, welcher aus heisser, wässriger Lösung mit ziemlich grossen, glänzenden, gegen das Licht wenig empfindlichen Blättchen krystallisirt erhalten wurde. Behufs der Analyse trocknete ich das Salz über Schwefelsäure.

0,2777 Grm. gaben 0,1584 Grm. Silber.

0,2719 „ „ 0,2442 „ CO_2 und 0,0925 Grm. H_2O .

Daraus ergibt sich die Formel: $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	24,61	24,50
Wasserstoff	3,59	3,77
Sauerstoff	16,42	—
Silber	55,38	55,24
	100,00	

Isobuttersaures Baryum bereitete ich durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryum. Die Lösung gab beim Eindampfen bis zur Syrupdicke anfangs kleine undeutliche Krystalle und erstarrte später zu einer krystallinischen Masse. Behufs der Baryumbestimmung wurde das lufttrockne Salz bei 100° getrocknet, wobei es nur einen ganz geringen Gewichtsverlust erlitt.

0,3751 Grm. gaben 0,2356 Grm. BaCO_3 , entsprechend 43,68 % Baryum. Die Formel $2(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)\text{Ba}$ verlangt 44,05 % Baryum.

Einwirkung von Zinkstaub auf Trichlorbuttersäure.

Als ich versuchte, Zinkstaub bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salzsäure auf Trichlorbuttersäure wirken zu lassen, um womöglich auch auf diesem Wege zur Isobuttersäure zu gelangen, beobachtete ich sofort eine sehr heftige, von bedeutender Temperaturerhöhung begleitete Einwirkung, welche einen sehr raschen Verlauf nahm und zunächst mit der Bildung einer neuen Säure abschloss, die sich während des Abkühlens zum Theile in grossen nadelförmigen Krystallen abschied, zum Theile aber unter Wasserstoffentwicklung mit Zink zu einem leicht löslichen Salze verband. Durch Zusatz von kohlensaurem Natrium im geringen Ueberschusse wurde das entstandene Zinksalz zerlegt, nach dem Aufkochen von dem Zink und kohlensaurem Zink abfiltrirt und die klare Flüssigkeit im Wasserbad concentrirt. Durch Zerlegung des Natriumsalzes mit Salzsäure erhielt ich nun eine sehr reichliche Abscheidung der neuen Säure in feinen Nadeln, welche beim Erwärmen leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit schmolz, zum Theile sich auch löste und beim Erkalten erstarrte, zugleich theilweise in grossen Nadeln auskrystallisirte. Nach dem Filtriren und Trocknen konnte das Product durch vorsichtige Sublimation von dem anhängenden Salze leicht vollständig befreit werden. Aus dem oben erwähnten Filtrate gelang es übrigens, noch eine reichliche Menge

der Säure durch vorsichtiges Destilliren in wässriger Lösung zu gewinnen und durch Rectification über etwas Bleiweiss von der noch heigemengten Salzsäure zu befreien. Die unten angegebenen analytischen Daten lassen keinen Zweifel darüber aufkommen, dass diese Säure nach der Formel $C_4H_5ClO_2$ zusammengesetzt ist und daher vorläufig als eine Monochlorcrotonsäure bezeichnet werden kann, deren Untersuchung ich aber noch nicht so weit abgeschlossen habe, um mir über ihre Beziehungen zu den übrigen bereits bekannten Säuren von gleicher Zusammensetzung ein begründetes Urtheil bilden und einen entsprechenden Namen für sie vorschlagen zu können.

Die in obiger Weise dargestellte und gereinigte Säure bildet aus heissem Wasser umkrystallisirt schöne, glänzende, lange, farblose Nadeln. Sie verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen sehr leicht und reichlich. Ihren Schmelzpunkt fand ich bei 59° liegend, den Erstarrungspunkt bei 55° . Die geschmolzene Säure ist ölarartig, sinkt in Wasser unter und erstarrt zu einer deutlich strahlig-krystallinischen Masse. Sie besitzt einen nicht sehr starken, aber deutlich aromatischen Geruch. Diese Eigenschaften legen die Vermuthung sehr nahe, dass die Säure mit jener Monochlorcrotonsäure identisch sei, welche Geuther als eine der beiden isomeren aus Aethyldiacetsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entstehenden Säuren mit dem Namen Monochlorquartenylsäure bezeichnete und die von O. Frölich als Monochlorcrotonsäure ausführlicher untersucht wurde (Zeitschr. Chem., neue Folge 5, 270).

O. Frölich fand den Schmelzpunkt der Säure bei $59,5^\circ$, deren Erstarrungspunkt bei $55,5^\circ$. Er hebt ihre grosse Flüchtigkeit hervor, welche mir auch bei meiner Säure auffiel und beschreibt eine Reihe von Salzen derselben.

Nachdem ich mir durch einige Versuche über die Zusammensetzung der Säure Gewissheit verschafft hatte, trachtete ich zunächst durch Darstellung einiger charakteristischen Salze festzustellen, mit welcher von den bereits bekannten Säuren gleicher Zusammensetzung die von

mir gewonnene Säure etwa identisch ist und nahm selbstverständlich dabei vor Allem auf die von Frölich untersuchte Monochlorquartenylsäure Rücksicht.

Ich bemerkte zunächst die Fähigkeit meiner Säure, mit Baryum ein leicht lösliches und deutlich krystallisirbares Salz zu bilden, welches ich wiederholt darstellte, indem ich die Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt erwärmte und das Filtrat im Wasserbade stark concentrirte. Aus der Lösung scheiden sich allmählich farblose, ziemlich lange, zum Theil wohl ausgebildete Prismen des Salzes ab, welche aber, kaum lufttrocken geworden, sehr rasch verwittern. Herr Professor V. v. Lang hat die Krystalle des Salzes einer krystallographischen Untersuchung unterzogen (Wien. Akad. Ber. 70, 2. Abth., Juliheft), welche aber in Folge des raschen Verwitterns zu genauen Resultaten nicht führen konnte. Ich bestimmte mit aller Vorsicht den Wassergehalt des Salzes und fand, dass 0,509 Grm. nach mehrtägigem Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum anfangs rasch, später träge 0,0825 Grm. Wasser verloren, was 16,20 % entspricht. Die Formel $2(C_4H_4ClO_2)Ba + 4H_2O$ verlangt 16,07 % Wasser. Die mit dem getrockneten Rückstande durchgeführte Baryumbestimmung ergab für 0,4228 Grm. Substanz 0,2628 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 36,55 % Baryum, während die Formel des wasserfreien Salzes 36,41 % verlangt.

Das Salz unterscheidet sich demnach wesentlich von jenem, welches Frölich mit der Monochlorquartenylsäure Geuther's darstellte, denn nach seinen Mittheilungen verwittert diese Verbindung selbst über Schwefelsäure nicht und enthält nur ein Molekül Krystallwasser.

Die zweite Säure von derselben Zusammensetzung, welche Geuther entdeckte, untersuchte dieser Chemiker selbst eingehend. Er nannte sie Monochlortetracrylsäure und beschreibt deren Baryumsalz als eine in farblosen Octaedern krystallisirende, leicht lösliche Verbindung, welche kein Krystallwasser enthält (dies Journ. [2] 3, 437).

Ferner haben Krämer und Pinner durch Oxydation des Crotonchlorals mit Salpetersäure eine Trichlorcrotonsäure erhalten, aus welcher sie mittelst Zink und Salzsäure eine Monochlorcrotonsäure darstellten, welche später von Sarnow ausführlicher untersucht wurde (Ann. Chem. Pharm. 164, 93). Sarnow beschreibt das Baryumsalz dieser Säure (l. c. Seite 101) als eine in dünnen fettglänzenden Blättchen krystallisirende Substanz, welche er von gleicher Beschaffenheit erhielt, wenn er es durch Mischen concentrirter Lösungen des Ammoniumsalzes mit Chlorbaryum oder durch Behandeln von kohlensaurem Baryt mit dem Säurehydrat bereitete. Auch dieses Salz enthält kein Krystallwasser. Obwohl die von Sarnow untersuchte Säure hinsichtlich ihres Schmelz- und Siedepunktes mit Geuther's Monochlortetraacrylsäure übereinstimmt, führt Sarnow mehrere triftige Gründe an, welche für eine wesentliche Verschiedenheit beider Säuren sprechen.

Endlich wäre hier noch jener Monochlorcrotonsäure Erwähnung zu thun, welche Swarts durch Behandlung von Citradichlorpyroweinsäure auf ähnlichem Wege, wie früher Kekulé die Monobromcrotonsäure aus der Citrabibrombrenzweinsäure erhielt (Bulletins d. l'Acad. roy. d. Sciences etc. de Belg. 2. Serie 33, 37).

Swarts giebt über ihre Eigenschaften nur wenige Andeutungen. Herr Morawski stellte unlängst eine kleine Quantität derselben den Angaben ihres Entdeckers entsprechend dar und fand den Schmelzpunkt der Säure bei 59—60°, deren Erstarrungspunkt bei 52°, welche Zahlen den von mir für die aus Trichlorbuttersäure gewonnene Monochlorcrotonsäure bestimmten sehr nahe liegen. Das mit der Säure aus Citradichlorbrenzweinsäure dargestellte Baryumsalz stimmt jedoch nach den bisherigen Beobachtungen mit dem oben beschriebenen nicht völlig überein, und es muss durch eingehendere Versuche, welche baldigst in Angriff genommen werden sollen, entschieden werden, ob meine Säure mit jener Swarts' identisch ist oder nicht. Vorläufig jedoch begnüge ich mich an dieser Stelle noch einige weitere analytische Daten mitzutheilen,

welche die oben für die Säure gegebene Formel bestätigen.

Neben dem bereits beschriebenen Baryumsalze stellte ich auch das Bleisalz und die Silberverbindung dar.

Das Bleisalz bereitete ich durch Mengen von ziemlich concentrirten Lösungen des Baryumsalzes mit überschüssigem, essigsauerm Blei. Es entstand sofort ein weisser amorpher Niederschlag, welcher sich jedoch nach 24 Stunden in kleine, undeutliche, glänzende Krystalle umwandelte.

Von diesen wurden im lufttrocknen Zustande 0,742 Grm. über Schwefelsäure gestellt, wobei sie nach 2 Tagen 0,030 Grm. Gewichtsverlust erlitten, welcher sich bei weiterem Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum nicht steigerte. Dieser Verlust entspricht 4,04 % Wasser, während die Formel $2(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)\text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ 3,87 % verlangt. Das trockne Salz wurde weiter zu einer Blei- und Chlorbestimmung benutzt.

0,2167 Grm. gaben 0,1479 Grm. PbSO_4 , entsprechend 46,62 % Blei; ferner gaben 0,2718 Grm. 0,1729 Grm. AgCl und 0,0028 Grm. Ag , entsprechend 16,07 % Chlor.

Die Formel $2(\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2)\text{Pb}$ verlangt 46,36 % Blei und 15,91 % Chlor.

Das Silbersalz wurde durch Mengen des gelösten Baryumsalzes mit salpetersauerm Silber zunächst als ein weisser Niederschlag erhalten, welcher in siedendem Wasser gelöst, dabei eine ziemlich starke Reduction erlitt, beim Erkalten des völlig farblosen Filtrates aber daraus in weissen, glänzenden, flachen Nadeln krystallisirte.

Behufs der Analyse wurde das Salz im Dunkeln über Schwefelsäure getrocknet, wobei es sein Aussehen durchaus nicht veränderte.

0,2850 Grm. gaben 0,1790 Grm. AgCl .
0,2895 „ „ 0,2270 „ CO_2 und 0,0545 Grm. H_2O .

Aus diesen Daten ergibt sich die Formel: $\text{C}_4\text{H}_4\text{ClO}_2\text{Ag}$.

24 Gottlieb: Die aus Citracons. entsteh. Trichlorbutters.

In 100 Theilen:

Berechnet		Gefunden
Kohlenstoff	21,09	21,38
Wasserstoff	1,75	2,09
Chlor	15,61	—
Sauerstoff	14,08	—
Silber	47,47	47,27
100,00		

Ueber die Entstehung der oben beschriebenen Trichlorbuttersäure wird sich wohl erst dann eine begründete Vorstellung bilden lassen, wenn der gleichzeitig neben derselben so reichlich entstehende oben erwähnte ölarartige Körper eine genauere Untersuchung erfahren haben wird, welche ich mit den mir davon zu Gebote stehenden grösseren Mengen demnächst vorzunehmen beabsichtige. Es lässt sich allerdings leicht ein Schema aufstellen, welches die Bildung der Säure aus der bei der Einwirkung des Chlors auf Citraconsäure entstehenden, wenn auch im isolirten Zustand noch nicht bekannten Citradichlorbrenzweinsäure erläutert. Die etwa dabei durch weitere Einwirkung von Chlor entstehende Citratrichlorbrenzweinsäure könnte leicht in Kohlensäure und Trichlorbuttersäure zerfallen:

Auch liegt die Annahme nahe, dass sich aus der oben erwähnten Citradichlorbrenzweinsäure zunächst Monochlorcrotonsäure bildet, welche sich hierauf durch Aufnahme von Chlor in Trichlorbuttersäure verwandelt.

Doch habe ich bei der von mir so häufig vorgenommenen Sättigung von Citraconsäurehydrat mit Chlor behufs Darstellung der Monochlorcitramalsäure niemals die geringste Trübung der Flüssigkeit nach eingetretener Sättigung mit Chlor wahrgenommen. Die von mir angestellten Versuche in der Lösung nach Abscheidung der Monochlorcitramalsäure als Baryumsalz durch das oben

beschriebene Verfahren die etwa vorhandene Trichlorbuttersäure in Dichlorcrotonsäure überzuführen, welche sich leicht erkennen lässt, führten auch nur zu undeutlichen Resultaten, indem allerdings schliesslich eine flüchtige, krystallisirte Säure erhalten wurde, deren Schmelzpunkt bei 55° lag, doch in so höchst geringer Menge, dass weitere Versuche damit nicht ausgeführt werden konnten. Wenn ich es auch für möglich halte, dass dieses Product unreine Dichlorcrotonsäure war, so ist die Menge derselben und somit auch jene der Trichlorbuttersäure, aus welcher sie etwa entstanden ist, als höchst gering zu bezeichnen, während die Einwirkung des Chlors auf das citraconsaure Natron reichliche Quantitäten der sich dabei abscheidenden Trichlorbuttersäure liefert, welche jedoch, wie ich schon oben bemerkte, von einem zweiten öartigen, aber indifferenten Körper begleitet ist, der sich, wie ich an dieser Stelle besonders hervorheben muss, stets in merklich grösserer Quantität bildet als die Trichlorbuttersäure selbst, und somit wohl kaum als ein zufälliges Nebenproduct betrachtet werden kann.

Ueber vermeintliches Vorkommen von Trimethylcarbinol unter den Producten der alkoholischen Gährung und eine vortheilhafte Darstellungsweise dieses Alkohols;

von

August Freund.¹⁾

Vor längerer Zeit²⁾ bekam ich aus einer hiesigen Spiritus-Raffinerie ein Fuselöl, welches merkwürdigerweise

¹⁾ Aus dem 71. Bande der Sitzungsberichte der k. k. Akad. d. Wissenschaften in Wien vom Verfasser zur Veröffentlichung mitgetheilt. (D. Red.)

²⁾ Etwa 5 Jahren.