

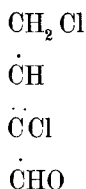
# Über die Anlagerung von Chlorwasserstoff an $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd.

Von Dr. Konrad Natterer.

(Aus dem k. k. Universitätslaboratorium des Prof. A. Lieben.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Juni 1884.)

In einer in den Monatsheften für 1883 (p. 539—553) abgedruckten Abhandlung habe ich gezeigt, dass Monochloraldehyd unter dem Einfluss einer Temperatur von circa 100° und einer Spur Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in einen hochsiedenden Körper übergeht, für den die Constitutionsformel

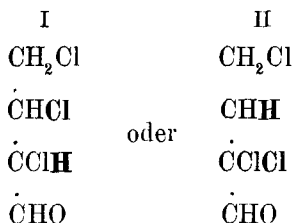


bewiesen wurde, wonach er als  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd zu bezeichnen ist.

Was das Chlorwasserstoff-Additionsproduct dieses ungesättigten Aldehydes anbelangt, so wurde schon damals seine durch quantitative Versuche erkannte Bildungsweise besprochen, nach welcher dasselbe ein Isomeres des Butylchloral ist, an das es einerseits dem Geruch nach täuschend erinnert, von dem es sich aber anderseits schon dadurch unterscheidet, dass es nicht im Stande ist, sich mit Wasser zu einem Hydrat zu verbinden.

Auch die durch Oxydation mittelst rauchender Salpetersäure aus dem ClH-Additionsproduct erhaltliche Trichlorbuttersäure  $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_3$  wurde schon beschrieben.

Wie damals angedeutet, kann sich Chlorwasserstoff in zweierlei Weise an  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd anlagern, wie sich dies aus folgenden, neben einander gestellten Formeln<sup>1</sup> ergibt:



in welchen die Chlor- und Wasserstoffatome des eintretenden Chlorwasserstoff fett gedruckt sind.

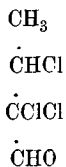
Würde dem ClH-Additionsproduct die Formel I zukommen, so wäre es dem ersten Gliede der Reihe der vieratomigen Alkohole, dem in einigen Flechten- und Algenarten vorkommenden Erythrit sehr nahe verwandt, indem es als das Aldehyd des Trichlorhydrins desselben aufzufassen wäre. Eine eventuelle Überführung des ClH-Additionsproductes in Erythrit, wäre also entscheidend für die Stellung der Chloratome, und wäre von Wichtigkeit wegen der synthetischen Darstellung einer in gewissen Pflanzen sich bildenden Zuckerart. Wie sich sogleich ergeben wird, ist diese Umwandlung nicht gelungen.

### Behandlung des ClH-Additionsproductes mit kochendem Wasser und Ba CO<sub>3</sub>.

In einen Liter kochenden Wassers wurden in halbstündigen Zwischenräumen kleine Mengen von Ba CO<sub>3</sub> und vom ClH-Additionsproduct gebracht, und durch häufiges Umschütteln in gleichmässiger Vertheilung erhalten. Hierbei reagirte das ClH-Additions-

---

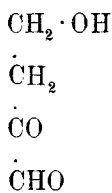
<sup>1</sup> Zum Vergleiche will ich die durch die Arbeiten von Lieben und Zeisel (Monatshefte f. 1883 p. 531) und von Friedrich (Ann. f. Chemie 219, 368) bewiesene Constitutionsformel des Butylchloral hersetzen:



product unter schwacher Kohlensäureentwicklung und Umwandlung in lösliche Producte sehr regelmässig mit dem Wasser und  $\text{Ba CO}_3$ . Im Ganzen wurden circa 16 Grm.  $\text{ClH}$ -Additionsproduct eingetragen und wurde circa 30 Stunden gekocht. Dann wurde vom ungelösten  $\text{Ba CO}_3$  abfiltrirt, das rothgefärbte nahezu geruchlose Filtrat zum Theil destillirt, wobei ins Destillat nur Wasser ging. Der Rückstand der Destillation wurde wiederholt mit dem gleichen Volumen Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Abdestilliren circa 1 Grm. einer äusserst dicken, rothen, in Wasser und Äther gleich schwer löslichen, chlorhaltigen Flüssigkeit, die kein Brom addirte und bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser und  $\text{Ba CO}_3$  wieder Chlorbaryum gab, also wohl ein Zwischenproduct der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ba CO}_3$  auf das  $\text{ClH}$ -Additionsproduct war.

Nach dem Ausschütteln mit Äther wurde die wässerige Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von schwefelsaurem Silber fast ganz vom Baryumchlorid befreit, dann auf ein kleines Volumen abdestillirt, und der Destillationsrückstand im Vacuum über Schwefelsäure eindunsten gelassen, wo der anfangs sich zeigende Syrup nach und nach zu einer amorphen Masse eintrocknete, die zerrieben, ein braunes Pulver darstellte.

Dieses, etwas Chlorbaryum und ein Wenig eines organischen chlorhaltigen Körpers enthaltende Pulver gab bei der Analyse Zahlen, die sich denen nähern, die einem Körper zukommen müssten, der aus dem Chlorwasserstoff-Additionsproduct nach der Formel II entstanden und nach der Constitutionsformel:



zusammengesetzt ist; sehr gross dagegen ist die Differenz zwischen den gefundenen Zahlen und denen des Trioxybutyraldehyds, der nach der Formel I zu erwarten ist. Nach der Zusammensetzung war also dieser Körper ein Kohlenhydrat; auch sonst zeigte er manche Übereinstimmung mit natürlich vorkommenden Kohlenhydraten.

Die analysirte Substanz löste sich sehr leicht in Wasser. Die wässrige Lösung hatte einen dem Stössholzextract ähnlichen Geruch und schäumte sehr stark beim Umschütteln; sie gab mit Bleiessig eine voluminöse Fällung, löste bei gewöhnlicher Temperatur viel Kalk und lieferte dann beim Erhitzen einen reichlichen Niederschlag, der sich durch Kohlensäure in  $\text{Ca CO}_3$  und einen organischen Körper zerlegen liess, färbte sich beim Kochen mit Kalilauge prachtvoll roth, reducirte sehr stark Fehling'sche Lösung und kochende ammoniakalische Silberlösung; bei Zusatz von Fuchsin-Schwefligsäure trat keine Rothfärbung auf. Mit Hefe fand keine Gährung statt. Schon bei kurzem Verweilen an der Luft wurde das Pulver klebrig, zerfloss jedoch auch bei mehrtägigem Liegen nicht vollständig. In Äther, Chloroform und kaltem absolutem Alkohol war es unlöslich, löslich in verdünntem Alkohol. Beim Erhitzen am Platinblech schmolz das Pulver, es entwickelte sich Wasserdampf und Caramelgeruch trat auf; bei stärkerem Erhitzen fand Aufblähen und Verkohlen statt. Als etwas dieser Substanz in einem Röhrchen im Vacuum erhitzt wurde, entstand unter theilweiser Verkohlung (und Wasserbildung) ein braunes Destillat von Caramelgeruch; als dieses Destillat von Neuem im Vacuum erhitzt wurde, wiederholte sich der Vorgang u. s. w. bis Alles in eine kohlige Masse verwandelt war.

Eine grössere Menge dieses Körpers wurde mit Natriumamalgam reducirt. (Würde dem  $\text{ClH}$ -Additionsproduct die Formel I zukommen, so müsste hierbei Erythrit entstehen.) Die Operation musste in alkalischer Lösung durchgeführt werden, da die saure Lösung mit Natriumamalgam lebhaft Wasserstoff entwickelte. Die Reduction verlief durchaus nicht glatt. Beiläufig die Hälfte der angewandten Substanz wurde in Säure verwandelt (wohl durch die gleichzeitig oxydirend und reducirend wirkende Natronlauge.) Das neutrale Product bildete einen, im Wasser leicht löslichen Syrup, der Fehling'sche Lösung stark reducirte. Durch Fällern mit Bleiessig konnte der reducirende Körper entfernt werden. Der bleibende Syrup war auch noch ein Gemenge, was man daran erkannte, dass sich nur ein Theil in kaltem Alkohol löste und dass blos das in Alkohol Lösliche (im Vacuum) unzersetzt destillirte.

---

Schon bei der Behandlung des ClH-Additionsproductes mit heissem Wasser und  $\text{Ba CO}_3$  wurde bemerkt, dass ein Theil des Chlors nur schwierig reagirt. Diesbezügliches sagt auch folgender Versuch aus: 1 Grm. ClH-Additionsproduct wurde mit 3 Grm. trockenem Bleiacetat (statt 2·7 Grm. für 3 Mol.  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  auf 2 Mol.  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_3\text{O}$ ) und circa 6 Grm. Eisessig im Rohr 5 Stunden auf  $110^\circ$  erhitzt; hiernach war der grösste Theil des Bleiacetates noch unverändert und hatten blos 0·25 Grm. Chlor reagirt, während im angewandten ClH-Additionsproduct 0·607 Grm. Chlor zugegen waren. Es hatte also in diesem Falle nur wenig mehr als der dritte Theil des gesammten Chlors reagirt.

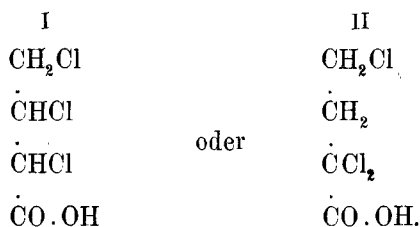
---

Von Interesse war, zu erfahren, ob das Chlorwasserstoffadditionsproduct des  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds analog dem, ihm so nahe stehenden Butylchloral durch Alkalien und Alkalicarbonaten unter Abspaltung der CO-Gruppe und von ClH in einen ungesättigten Chlorkohlenwasserstoff verwandelt wird.

Dies ist nicht der Fall. Wird nämlich das ClH-Additionsproduct mit Wasser geschüttelt und Kalilauge (oder Sodalösung) zugesetzt, so tritt weder eine Trübung der wässerigen Schicht ein, noch verändert sich der Geruch; hingegen wird bei längerem Schütteln viel Alkali neutralisirt, das ganze Öl geht in Lösung, der Geruch verschwindet vollständig und die Flüssigkeit nimmt eine gelbe, beim Erhitzen in Roth übergehende Färbung an.

### Verhalten der Trichlorbuttersäure gegen Zinkstaub und Wasser und gegen weingeistiges Jodkalium.

Ich habe noch auf einem anderen, von dem bisher Gesagten ganz unabhängigen Wege die Frage nach der Art der Anlagerung des Chlorwasserstoffs an  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd entschieden, nämlich durch Untersuchung des chemischen Verhaltens der Säure des ClH-Additionsproductes, der schon vor einem Jahre von mir beschriebenen Trichlorbuttersäure. Derselben können nach der Bildungsweise ebenfalls zwei Formeln zukommen, nämlich



Käme dieser Trichlorbuttersäure die Formel I zu, nach welcher die drei Chloratome an drei, aneinander gereihete Kohlenstoffatome gebunden sind, so müsste aus ihr sowohl beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser, als auch beim Erhitzen mit weingeistigem Jodkalium unter Abspaltung zweier benachbarter Chloratome eine einfach gechlorte, ungesättigte Säure (Monochlorcrotonsäure) entstehen. — Bei der Formel II ist gar keine Reaction mit den erwähnten Reagentien zu erwarten.

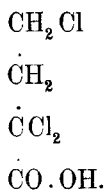
Circa 2 Grm. Trichlorbuttersäure wurden mit circa 10 Grm. Wasser und mit überschüssigem Zinkstaub geschüttelt, wobei unter gelinder Erwärmung die Säure (als Zinksalz) in Lösung ging; nach einer halben Stunde wurde die klare Flüssigkeit vom Zinkstaub abgegossen, mit Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die so erhaltene ätherische Lösung wurde getheilt. Die eine Hälfte wurde mit Brom versetzt: schon nach Zusatz weniger Tröpfchen Brom trat Bromfärbung ein. Die andere Hälfte wurde in einer Glocke über Kalk (und Paraffin) eindunsten gelassen, wobei ein dickes Öl zurückblieb, das beim Stehen über Schwefelsäure vollständig in schönen Krystallen erstarrte. Diese Krystalle hatten den Geruch der Trichlorbuttersäure, schmolzen wie diese bei 71—74°. Ihre ätherische Lösung entfärbte kein Brom. — Da, wie oben bemerkt, der eine Theil der ätherischen Ausschüttelung ein wenig Brom addirt hatte, muss die geringe Menge der ungesättigten Säure sich beim Eindunsten der ätherischen Lösung verflüchtigt haben. Als der Kalk, über dem dieses Eindunsten stattgefunden, mit Schwefelsäure versetzt wurde, trat thatsächlich ein scharfer saurer Geruch auf. Man könnte meinen, dass das Auftreten dieser kleinen Menge ungesättigter Säure bedingt ist durch eine geringe Verunreinigung der Trichlorbuttersäure. Dem ist aber nicht so, da

die obigen Krystalle, welche die Behandlung mit Zinkstaub und Wasser schon durchgemacht hatten, bei abermaliger Behandlung damit wieder ein bischen einer ungesättigten Säure lieferten, und zwar ebensoviel wie das erstemal. Wahrscheinlich wirkt der Zinkstaub ein wenig  $\text{ClH}$ -entziehend.

Ebenso wie bei der Behandlung mit Zinkstaub und Wasser konnte auch beim Stehenlassen einer wässerigen oder alkoholischen Lösung der Trichlorbuttersäure mit Zinkspähnen und bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure nur eine spurenweise Bildung von ungesättigter Säure beobachtet werden. Analoges ergab sich beim Erhitzen mit weingeistigem Jodkalium.

Circa 0.5 Grm. Trichlorbuttersäure wurden mit einer kalt gesättigten Lösung von Jodkalium in verdünntem Alkohol 5 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt, wonach eine schwache Jodfärbung eingetreten war und sich einige Krystalle vom Chlorkalium abgeschieden hatten. Die Menge des entstandenen Jods war so gering, dass einige Tropfen einer verdünnten schwefligen Säure genügten, um Entfärbung zu bewirken. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit etwas Salzsäure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Ausschüttelung entfärbte kein Brom.

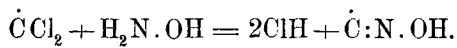
Diese Unfähigkeit mit Zinkstaub und Wasser und mit weingeistigem Jodkalium zu reagiren, beweist für die Trichlorbuttersäure, dass in ihr keine zwei Chloratome an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind. Die Constitutionsformel dieser Trichlorbuttersäure ist demnach:




---

Nach der eben bewiesenen Formel enthält die Trichlorbuttersäure die  $\text{CCl}_2$ -Gruppe. Auf die zwei Chloratome dieser Gruppe könnte Hydroxylamin gerade so reagiren wie auf die

zwei ähnlich gestellten Chloratome des unsymmetrischen Dichloracetons, <sup>1</sup> nämlich nach dem Schema:



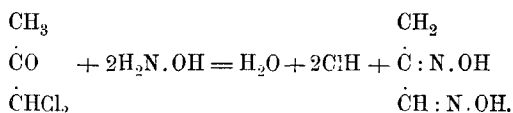
Ein Gramm Trichlorbuttersäure (1 Mol.) wurde mit einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin (6 Mol., aus dem Chlorhydrat durch die äquivalente Menge Soda freigemacht) 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hernach wurde Salzsäure zugegeben und mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterliess beim Abdestilliren ein dickes Öl, das in einigen Stunden krystallinisch erstarrte; die Krystalle wogen 0.7 Grm., schmolzen bei 71—75°, enthielten keinen Stickstoff; — sie bestanden aus unveränderter Trichlorbuttersäure. — Nun wurde Trichlorbuttersäure mit einem Überschuss von salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung 7 Stunden auf 110° erhitzt. Auch hierbei entstand kein stickstoffhaltiges Derivat; die Reaction beschränkte sich darauf, dass die Trichlorbuttersäure zum grössten Theil in Ester verwandelt wurde.

### Über die Verschiedenheit im Verhalten der Chloratome der Trichlorbuttersäure.

Ich will gleich bemerken, dass sich durch die folgenden Versuche herausgestellt hat, dass in der Trichlorbuttersäure gerade so wie in ihrem Aldehyd, dem ClH-Additionsproduct des  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyds, ein Chloratom sehr leicht reagirt, während die beiden anderen nur schwierig, und zwar gleichzeitig substituiert werden. Von massgebendem Einfluss auf die Reactionen der Trichlorbuttersäure ist auch, dass das leicht reagirende Chloratom sich zur Carboxylgruppe in der  $\gamma$ -Stellung befindet, also eine Lactonbildung herbeiführen kann.

---

<sup>1</sup> Nach V. Meyer und Janny (Ber. XV. 1164) reagiren die genannten Substanzen in folgender Weise:





Zunächst soll das Verhalten der Trichlorbuttersäure beim Neutralisiren beschrieben werden.

0·8388 Grm. Trichlorbuttersäure (2 Mol.) wurden in Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0·2321 Grm.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (1 Mol.) versetzt. Es entwickelte sich hierbei Kohlensäure und nach Zusatz der ganzen Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  war die Flüssigkeit nur mehr kohlensauer. Beim Stehen nahm die Flüssigkeit wieder eine stark saure Reaction an und es trat ein scharfer Geruch auf. Nach fünf Tagen wurde auf ein kleines Volumen eindestillirt. — Das Destillat enthielt ein Wenig Trichlorbuttersäure und etwas einer mit Wasserdampf schwer flüchtigen, geruchlosen Säure. Der Rückstand enthielt Chlornatrium und war geruchlos. Er wurde mit viel Schwefelsäure versetzt und erwärmt, wobei kein Geruch auftrat. Als ein kleiner Theil davon mit Kalilauge alkalisch gemacht wurde, färbte sich die Flüssigkeit intensiv roth; bei Zusatz von wenig Kupferlösung trat dann keine Fällung ein. Die Hauptmenge (der sauren Lösung) wurde mit Äther ausgeschüttelt; der Äther hinterliess beim Abdestilliren 0·3 Grm. eines schwach riechenden Öles. Von diesem Öl löste sich in Sodalösung nur der geringste Theil (unter Aufbrausen und Gelbfärbung der Sodalösung), das meiste blieb am Boden des Röhrchens ungelöst. Dieses in Sodalösung Unlösliche addirte kein Brom und löste sich in heissem Barytwasser; als die so erhaltene Lösung nach Entfernung des überschüssigen Baryts der freiwilligen Verdunstung überlassen wurde, blieb ein gummiartiges Baryumsalz, das über Schwefelsäure amorph eintrocknete. Das in Sodalösung unlösliche schwere Öl war also wohl ein gechlortes Lacton.

Bei einem anderen Versuch wurde jede Erwärmung vermieden. 3·084 Grm. Trichlorbuttersäure wurden wieder mit der äquivalenten Menge Soda (0·854 Grm.) neutralisirt, die Lösung nach zwei Tagen mit viel Schwefelsäure versetzt, wobei durch Ölabscheidung starke Trübung eintrat, und mit Äther ausgeschüttelt. — Nach dem Ausschütteln mit Äther war die wässrige Lösung frei von organischen Substanzen; ein Zehntel davon mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt, gab 0·1085 Grm.  $\text{AgCl}$  (enthaltend 0·0268 Grm.  $\text{Cl}$ ). Die angewandten 3·084 Grm. Trichlorbuttersäure gaben demnach beim blossen Stehen der wässrigen Lösung ihres Natriumsalzes 0·268 Grm. Chlor ab; während einem Atom

Chlor der Trichlorbuttersäure fast genau das Doppelte (nämlich 0.572 Grm. Cl) entspricht. Die Reaction bleibt also auf halbem Wege stehen, was wohl darin seinen Grund hat, dass das Natriumsalz der Trichlorbuttersäure nicht glattweg in NaCl und ein Lacton zerfällt, wie sich dies ja schon aus dem Auftreten der stark sauren Reaction ergibt.

Die ätherische Lösung hinterliess beim Abdestilliren des Äthers 3.7 Grm. einer gelb gefärbten, noch Äther enthaltenden, schwach sauer riechenden Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wurde mit circa 60 Grm. Wasser geschüttelt, wobei circa ein Fünftel (am Boden der Flasche) ungelöst blieb; die Lösung reagierte stark sauer. Nun wurde unter häufigem Umschütteln eine Lösung von 0.854 Grm. Soda (ebensoviel wie das erstemal) zufließen gelassen: nach Zusatz der Hälfte davon reagierte die Flüssigkeit nur mehr schwach sauer, doch erst als die ganze Sodalösung zugegeben war, wobei das ganze Öl in Lösung ging, reagierte die Flüssigkeit neutral. Mit Äther ausgeschüttelt, wobei schwach alkalische Reaction der wässrigen Lösung eintrat. Der farblose Ätherauszug gab beim Abdestilliren des Äthers bloß 0.3 Grm. eines chlorhaltigen, fast geruchlosen Öles, das sich in Sodalösung und kaltem Barytwasser nicht löste (Lacton). Die mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde bei zwölfstündigem Stehen wieder schwach sauer. Es wurde abermals eine Lösung von 0.844 Grm. Soda zugegeben und 24 Stunden stehen gelassen. In den ersten Stunden entwickelte sich ziemlich viel  $\text{CO}_2$  und die Flüssigkeit nahm eine rothe Farbe an. Dann wurde die stark alkalische Lösung mit viel Schwefelsäure versetzt, wobei die Rothfärbung verschwand, und mit Äther ausgeschüttelt.

Die wässrige Lösung enthielt 0.3345 Grm. Cl (mit  $\text{AgNO}_3$  fällbar) und fast nichts Organisches. Der ätherische Auszug gab 2 Grm. eines gelben, fast geruchlosen, in Wasser sehr schwer löslichen Öles. Wurde dieses Öl mit concentrirter Sodalösung geschüttelt, so fand nur ganz schwaches Aufbrausen statt, beinahe alles blieb ungelöst; erst bei mehrtägigem Stehen fand Lösung statt; sofortige Lösung (unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung) trat ein, wenn man die Sodalösung mit Wasser stark verdünnte. Beim Schütteln mit Barytwasser wurde viel Baryt neutralisirt, das Öl löste sich vollständig, die alkalische Lösung war roth und gab nach dem

Ansäuern (mit  $\text{HNO}_3$ ) mit  $\text{Ag NO}_3$  reichlich  $\text{Ag Cl}$ . Beim Destilliren des Öles fand unter Wasser- und Salzsäurebildung Zersetzung statt. — Nach diesem Versuch gibt die Trichlorbuttersäure beim Stehen mit Sodalösung nur wenig mehr als den dritten Theil des Chlors ab; von den dabei auftretenden Producten zeigte jedoch bloß das, was durch Ausschüttelung einer alkalischen Lösung gewonnen war, deutlich die Lactonnatur, während das aus saurer, nicht aufgekochter Lösung ausgezogene Öl nach dem Verhalten gegen concentrirte Sodalösung zum Theil aus Lacton bestand, sich aber doch (vielleicht durch Vermittlung der eigentlichen Säure) vollständig in kaltem Barytwasser und (unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung) in verdünnter Sodalösung löste.

Beim Eindunsten einer wässrigen Lösung des Calciumsalzes der Trichlorbuttersäure bildet sich  $\text{Ca Cl}_2$ .

Bei dem oben beschriebenen Hydroxylaminversuch konnte der grösste Theil der angewandten Trichlorbuttersäure unverändert zurückgewonnen werden; das Fehlende dürfte eine weitgehende Veränderung erlitten haben, nach welcher es einer wässrigen Lösung durch Äther nicht entzogen werden konnte.

Nach mehrtägigem Stehenlassen einer Lösung des Zinksalzes (bei Gegenwart von Zinkstaub) und nachträglichem Versetzen mit  $\text{H}_2 \text{SO}_4$  konnte Lactonbildung nachgewiesen werden.

1.055 Grm. Trichlorbuttersäure (2 Mol.) wurden in Wasser gelöst und 0.760 Grm. Silbercarbonat (1 Mol.) dazu gebracht; unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung löste sich circa die Hälfte des  $\text{Ag}_2 \text{CO}_3$ ; schon nach wenigen Minuten trübte sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von  $\text{AgCl}$  und die Menge des  $\text{AgCl}$  nahm immer mehr zu. Nach zweitägigem Stehen (unter häufigem Umschütteln) war noch immer beiläufig die Hälfte des angewandten  $\text{Ag}_2 \text{CO}_3$  unverändert; nun wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde in kochendem Wasser erwärmt, wodurch ein einheitlich ausschender Niederschlag entstand, dann filtrirt. Der Niederschlag gab an heisse Salpetersäure nur Spuren von Silber ab, war also fast nur  $\text{Ag Cl}$ . Das Filtrat enthielt ziemlich viel Chlorwasserstoff; da die angewandte Menge  $\text{Ag}_2 \text{CO}_3$  hinreichte, um den dritten Theil des Chlors der Trichlorbuttersäure zu binden, beweist dieser Überschuss an entstandenem  $\text{ClH}$ , dass die Reaction (beim Erhitzen auf  $100^\circ$ ) weiter gegangen ist, als beabsichtigt war. Das Filtrat wurde mit Äther ausge-

schüttelt; der ätherische Auszug gab 0.5 Grm. eines schwach riechenden Öles, das kein Brom addirte; dasselbe wurde mit Wasser und  $\text{Ca CO}_3$  geschüttelt, dann (wegen Emulsion) Äther zugegeben und die wässrige Lösung wiederholt mit Äther ausgezogen. [Nach dem erschöpfenden Ausziehen mit Äther wurde die wässrige Lösung mit  $\text{ClH}$  stark angesäuert und mit Äther ausgezogen; der Äther gab einige Öltropfen, die sich in Sodalösung nur theilweise, in heissem Barytwasser vollständig lösten.]

Das aus der ätherischen Lösung erhaltene Öl (circa 0.2 Grm.) destillirte (in Kügelchen aus einem Metallbad) bei circa 210 bis 230°. im Rückstand etwas kohlige Substanz; das Destillat war wasserhell, enthielt nur äusserst wenig freien  $\text{ClH}$ , hatte sonst einen schwachen Geruch, addirte kein Brom, löste sich erst bei längerem Stehen in Sodalösung, war löslich in heissem Barytwasser, erstarrte zum Theil (in nadelförmigen, gekreuzten Krystallen); 0.1253 Grm. dieser Substanz lieferten (nach dem Glühen mit Kalk) 0.156 Grm.  $\text{Ag Cl}$ , entsprechend 30.8%  $\text{Cl}$ . Ein Dichlorbutyrolacton, das hier zu erwarten war, enthält aber 45.8%  $\text{Cl}$ . Vielleicht war die analysirte Substanz ein Gemenge des eben genannten Lactons mit einem (durch  $\text{Cl}_2$ -O-Substitution entstandenen) chlorfreien Lacton.

Wird eine ganz kleine Menge Trichlorbuttersäure in einem, einerseits zugeschmolzenen Glasrohr vorsichtig erhitzt, so schmilzt und destillirt sie vollkommen unzersetzt. — Als jedoch circa 5 Grm. im Kölbchen destillirt werden sollten, entwich  $\text{ClH}$ , kaum die Hälfte destillirte (bei circa 200—220°), das Meiste blieb im Rückstand als pechartige Masse. Das Destillat erstarrte über Schwefelsäure nicht vollständig, löste sich zum grössten Theil in Sodalösung; das in Sodalösung Unlösliche war vielleicht ein Lacton.

---

Durch langes Kochen mit Wasser wurde endlich eine vollständige Abspaltung des Chlors der Trichlorbuttersäure erreicht.

Eine Lösung von 10 Grm. Trichlorbuttersäure in einem Liter Wasser wurde am Rückflusskühler gekocht. Hierbei ging im Anfang reichlich Öl (Trichlorbuttersäure) in den Kühler, das nach und nach verschwand. Zugleich mit dem flüchtigen Öl war auch jedweder Geruch verschwunden. Kohlensäure entwickelte sich

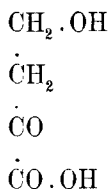
nicht. Nachdem im Ganzen 4 Tage gekocht worden war, wurde die schwachgelb gefärbte Flüssigkeit zur Hälfte abdestillirt, wobei ins Destillat nur Wasser ging. Der Destillationsrückstand wurde zur Entfernung der Salzsäure mit Kupferoxydul geschüttelt, die Lösung abgehoben, durch Schwefelwasserstoff von Kupfer befreit und auf dem Wasserbad unter öfterem Erneuern des Wassers eingedampft, wobei eine dickliche braungelbe Flüssigkeit zurückblieb.

In diesem, eigenthümlich sauer schmeckenden, syrupösen Abdampfungsrückstand traten bei längerem Stehen über Schwefelsäure nur wenige (kreuzförmig angeordnete) Krystalle auf, der grösste Theil trocknete amorph ein. Die glasartige Masse war chlorfrei; beim Stehen an der Luft zerfloss sie wieder. Ihre wässrige Lösung besass stark saure Reaction; sie reducirte Fehling'sche Lösung und kochende ammoniakalische Silberlösung.

Beiläufig 1 Grm. dieser Substanz wurde in einigen Cubikcentimetern Wasser gelöst und die Lösung mit Barytwasser genau neutralisirt. Hierbei fiel ein flockiger Niederschlag heraus (anfangs braun, später rein weiss). Dieser Niederschlag wurde aufs Filter gebracht, das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf wenige Cubikcentimeter eingedampft: beim Erkalten fiel dann wieder ein voluminöser Niederschlag heraus, von dem abfiltrirt wurde und der mit dem zuerst Gefällten vereinigt wurde. Niederschlag und Filtrat wurden gesondert untersucht. — Der Niederschlag wurde bei 100° getrocknet, wonach er ein graues Pulver darstellte. Dieses Pulver war in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in heissem Wasser löste es sich ziemlich leicht. Beim Durchleiten von Kohlendioxid durch die wässrige Lösung und nachherigem Aufkochen entstand kein  $\text{BaCO}_3$ , es lag also kein basisches Salz vor. 0.1854 Grm. dieses schwerlöslichen Baryumsalzes, im Platinschiffchen verbrannt, gaben 0.184 Grm.  $\text{CO}_2$  (hiervon 0.007 Grm. aus der Asche durch Lösen in verdünnter Salzsäure und Kochen ausgetrieben und im Kaliapparat gewogen), 0.0477 Grm.  $\text{H}_2\text{O}$  und (aus der Asche) 0.0513 Grm.  $\text{BaSO}_4$ . Hiernach enthielt dieses Baryumsalz 16.23% Ba, 27.07% C, 2.86% H, woraus sich das Atomverhältniss  $\frac{\text{Ba}}{2} : 9.5 \text{ C} : 12 \text{ H}$

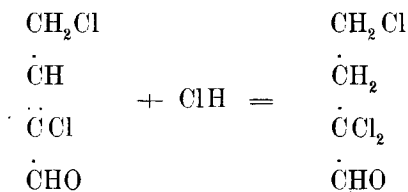
ergibt. — Das Filtrat des eben besprochenen Niederschlages trocknete beim Stehen an der Luft zu einer gelben amorphen Masse ein. Dieselbe löste sich leicht in Wasser; ihre Lösung gab mit  $\text{CO}_2$  kein  $\text{BaCO}_3$ . 0.3021 Grm. dieses leichtlöslichen Baryumsalzes (bei  $100^\circ$  getrocknet), lieferten beim Fällen der wässrigen Lösung mit Schwefelsäure 0.1202 Grm.  $\text{BaSO}_4$  entsprechend  $23.4\%$  Ba.

Das Auftreten mehrerer Salze mit grösserem Kohlenstoffgehalt beim Neutralisiren mit Barytwasser erinnert sehr an das analoge Verhalten der Brenztraubensäure. Darnach, sowie nach den reducirenden Eigenschaften der obigen syrupösen Säure <sup>1</sup> glaube ich, dass beim langen Kochen der wässrigen Lösung der Trichlorbuttersäure wirklich der von vornherein zu erwartende Körper



entstanden ist.

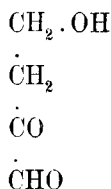
Das Hauptresultat der beschriebenen Versuche ist der Beweis, dass sich Chlorwasserstoff an  $\alpha\gamma$ -Dichlorcrotonaldehyd in folgender Weise anlagert:



Dieser Beweis wurde am ClH-Additionsproduct selber in der Weise durchgeführt, dass gezeigt wurde, wie bei der Einwirkung von kochendem Wasser (und  $\text{BaCO}_3$ ) ein syrupöser, amorph eintrocknender Körper entsteht, der sich durch Reduction nicht in

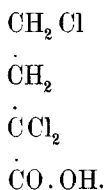
<sup>1</sup> Auch die Brenztraubensäure geht beim Stehen in der Kälte, rascher beim Erhitzen mit Wasser in einen nicht flüchtigen Syrup über.

Erythrit überführen lässt (was die andere mögliche Formel des ClH-Additionsproductes ausschliesst) und der höchst wahrscheinlich nach der Formel



zusammengesetzt ist. Dieser Körper zeigt in Eigenschaften und Reactionen grosse Ähnlichkeit mit natürlich vorkommenden Kohlenhydraten.

Aus dem Umstande, dass die aus dem ClH-Additionsproduct erhaltliche Trichlorbuttersäure weder beim Behandeln mit Zinkstaub und Wasser, noch beim Erhitzen mit weingeistigem Jodkalium (durch Abspaltung zweier Chloratome) in eine ungesättigte Säure verwandelt werden konnte, ergibt sich in Übereinstimmung mit dem ersten Versuch für diese Trichlorbuttersäure die Formel:



Durch mehrere Versuche wurde festgestellt, dass in dieser Trichlorbuttersäure das in der  $\gamma$ -Stellung befindliche Chloratom sehr leicht durch Hydroxyl ersetzt wird, wobei nur theilweise Lactonbildung eintritt.

Bei längerem Erhitzen mit Wasser verwandelt sich die Trichlorbuttersäure in eine chlorfreie syrupöse Säure, die einigermaßen an Brenztraubensäure erinnert.

---