

Prof. Luccarini

Versuche zur Darstellung der 3,3,3-Trichlorpropionsäure

Von der
T e c h n i s c h e n H o c h s c h u l e
d e r F r e i e n S t a d t D a n z i g

zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Wilhelm Fastrich

aus Duisburg

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl

Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 18. Oktober 1932

1 9 3 2

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

II 38693

Versuche zur Darstellung der
3,3,3-Trichlorpropionsäure

e. 2



1907

B-ka GPG

D/ 237/57

Versuche zur Darstellung der 3,3,3-Trichlorpropionsäure

Von der
T e c h n i s c h e n H o c h s c h u l e
d e r F r e i e n S t a d t D a n z i g

zur Erlangung der Würde
eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Wilhelm Fastrich

aus Duisburg

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl

Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 18. Oktober 1932

1 9 3 2

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

Versuche zur Darstellung der
3,3'-Dihydroxypropionsäure

Darstellung
Dipl.-Ing. Wilhelm Kersch

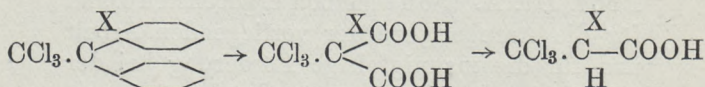
Märkische Druckanstalt GmbH., Berlin N 65.

B-ka GPG
D/G-237/57

Meinen Eltern

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Wohl meinen ergebensten Dank für die Anregung zu der vorliegenden Arbeit und für die mannigfaltige Förderung bei der Ausführung derselben zum Ausdruck zu bringen.

Von den vielen Möglichkeiten des Aufbaues aus der Zweikohlenstoffreihe sollte in der vorliegenden Arbeit zuerst die Kondensation eines Körpers vom Typus $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{X} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ mit zwei Körpern der Benzolreihe untersucht werden, wobei die entstehende Verbindung durch Oxydation der Phenylkerne in ein Derivat der Malonsäure und durch Decarboxylierung



in ein Derivat der Trichlorpropionsäure übergeführt werden könnte.

Schon im Jahre 1879 kondensierte Bayer¹⁾ Chloral mit Benzol zu Trichlordiphenyläthan $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$. Bei dem Versuch, durch Oxydation der Phenylkerne dieses Körpers zur Trichlorpropionsäure zu gelangen, lag die Möglichkeit vor, daß bei der starken Oxydation, die zur Zerstörung der Phenylkerne erforderlich ist, und bei der großen Beweglichkeit des Wasserstoffatoms sich Salzsäure abspalten und ein Derivat der Dichloracrylsäure entstehen würde. Die Kondensation von Chloral mit Phenol nach Frankfurter und Kritchevsky²⁾ oder ter Meer³⁾ mußte aussichtsreicher erscheinen, da die beiden Phenylreste eine weniger starke Oxydationswirkung beanspruchen, und so vielleicht eine Abspaltung von Salzsäure zu vermeiden war. Nach

¹⁾ Bayer, B. 5, 1098 [1870].

²⁾ Frankfurter u. Kritchevsky, Journ. Amer. chem. Soc. 36, 1520 [1914].

³⁾ ter Meer, B. 7, 1201 [1874].

früheren Versuchsergebnissen⁴⁾ trat auch hier bei der Oxydation stets Salzsäureabspaltung ein. Bei dem Versuch, die Phenolkerne zu nitrieren und dann zu Amidogruppen zu reduzieren, um dadurch die Oxydation zu erleichtern, gelang wohl die Nitrierung und Reduktion, doch trat nun bei der Reduktion Salzsäureabspaltung ein. Weiterhin versucht wurde die Oxydation des aus Chloral und 2 Resorcin erhaltenen Produktes⁵⁾, doch auch bei diesem Körper gelang nicht die Oxydation, ohne daß gleichzeitig Salzsäure abgespalten wurde.

Der naheliegende Gedanke, den so beweglichen Wasserstoff des Chlorals durch irgendeine andere Gruppe zu ersetzen, die keine Neigung zeigt, mit dem benachbarten Chlor auszutreten, und die nach erfolgter Kondensation leicht umwandlungsfähig ist, wurde in der eben erwähnten Arbeit⁵⁾ aufgegriffen. Hier wurde die Nitrilgruppe gewählt und statt Chloral Trichlorbrenztraubensäurenitril mit Resorcin kondensiert. Es zeigte sich, daß die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs durch die beiden benachbarten negativen Gruppen CCl_3 und CN bzw. durch seine Stellung an einem stark negativen Kohlenstoffatom⁶⁾ sehr gehemmt ist, so daß nur ein Molekül Resorcin ankondensiert werden konnte.

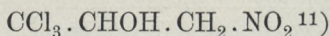
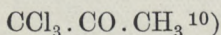
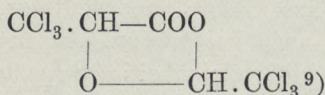
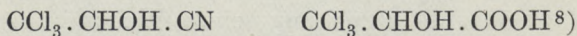
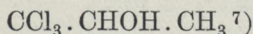
In der vorliegenden Arbeit wurde die Kondensation von Trichlorbrenztraubensäurenitril $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} = \text{O} \cdot \text{CN}$ mit Phloroglucin bzw. Pyrogallol, Phenol, Benzol und Nitromethan versucht. Alle die bei diesen Kondensationsversuchen erhaltenen Produkte waren derart anderer Natur als die erwarteten, daß sie nicht zur Erreichung des Ziels verwertet werden konnten. Es schien daher doch vorteilhafter zu sein, durch Aufbau vom Chloral aus das Ziel erreichen zu suchen.

⁴⁾ (nicht veröffentlicht) Dipl.-Arbeit H. Müller im Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule Danzig (1928).

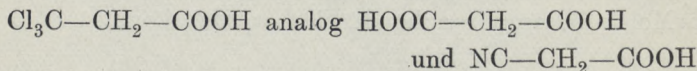
⁵⁾ (nicht veröffentlicht) Dipl.-Arbeit Lindemann im Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule Danzig (1930).

⁶⁾ Falk u. Nelson, Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1637 [1910]; Journ. prakt. Chem. [2] **88**, 97 [1913].

Die Aufbaureaktionen vom Chloral in die Dreikohlenstoffreihe führen letzten Endes zu Derivaten des Trichlorisopropylalkohols



Alle diese Produkte enthalten an dem der Trichlormethylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom 1 Valenz durch Sauerstoff abgesättigt. Sämtliche Reduktionsversuche der Oxymethylengruppe zur Methylengruppe führten bei Anwendung eines Wasserstoffpotentials infolge der großen Beweglichkeit der β -ständigen Wasserstoffatome, hervorgerufen durch die benachbarten stark negativen Trichlormethyl- und Carboxylgruppen



unter Salzsäureabspaltung zu Derivaten der Dichloracrylsäure¹²⁾. Der direkte Ersatz des Hydroxyls durch Wasserstoff war also nicht möglich. Auch der Ersatz des Hydroxyls durch andere, leichter gegen Wasserstoff austauschbare Gruppen unter Anwendung milderer Bedingungen führte ebenfalls zur Dichloracrylsäure, oder es waren die erhaltenen Produkte nicht im beabsichtigten Sinne zu verwerten¹²⁾.

⁷⁾ v. Thurnlackh, A. **210**, 77 [1881].

⁸⁾ A. Pinner, B. **5**, 113, 208 [1872].

⁹⁾ Städeler, A. **61**, 101 [1847].

¹⁰⁾ Schlotterbeck, B. **42**, 2561 [1909].

¹¹⁾ Henry, Bl. [3] **15**, 1223 [1896]; Bull. Acad. Roy. Belg. [3] **32**, 17 [1896].

¹²⁾ Dr.-Arbeit v. Rosenberg im Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule Danzig (1923).

Die Abspaltung des Hydroxyls als Wasser aus Trichlorisopropylalkohol zu Trichlorpropylen¹³⁾ oder aus Trichlornitroisopropylalkohol zu Trichlornitropropylen¹⁴⁾ führte deshalb nicht zum Ziel, da Anlagerung von Wasserstoff an das β -ständige Kohlenstoffatom nicht gelang.

Eine weitere Möglichkeit sollte nun in vorliegender Arbeit verfolgt werden: Die Anlagerung von Wasserstoff an das β -ständige Kohlenstoffatom eines Trichlorpropylen-derivates durch Darstellung eines Enols, das sich in Keton umlagern mußte:

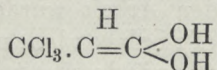
Chloral und Acetylglycolsäurenitril sollten kondensiert werden zu

$$\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{---} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{---} \text{OH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{---} \text{OCOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{---} \text{CN} \end{array}$$

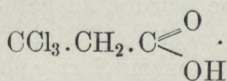
hieraus Wasser abgespalten zu

$$\text{CCl}_3 \cdot \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{---} \text{OCOCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{---} \text{CN} \end{array}$$

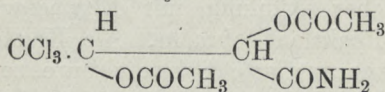
die Acetat- und die Nitrilgruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht:



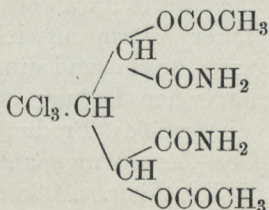
Gelingt die Darstellung dieses Enols, so muß es sich in die Ketoform umlagern, und man erhält die 3,3,3-Trichlorpropionsäure:



Die Versuche führten jedoch zu dem Monamid



und dem Diamid



¹³⁾ (nicht veröffentlicht) Dipl.-Arbeit Krull im Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule Danzig (1913).

¹⁴⁾ l. c., S. 8, Anm. ¹²⁾.

mit denen verschiedene Reaktionen ausgeführt wurden, um durch stufenweisen Abbau zur Trichlorpropionsäure zu gelangen, jedoch ohne von Erfolg begleitet zu sein.

Versucht wurde auch die Kondensation von Chloral und Dimethylaminoacetonitril $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ und Methylphenylaminoacetonitril, die jedoch nicht in der erwünschten Richtung verlief.

Weiterhin wurde die Hydrierung des Trichloräthylidenmalonsäureesters $\text{CCl}_3 \cdot \text{C} = \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \diagup \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$ und

die Reduktion des Trichlornitroisopropylalkohols $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ versucht. Beides gelang jedoch nicht ohne gleichzeitige Salzsäureabspaltung.

Versuchsteil.

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst Kondensationsversuche des Trichlorbrenztraubensäurenitrils mit Trioxybenzolen angestellt, in der Erwartung, daß infolge ihrer größeren Reaktionsfähigkeit 2 Mol Trioxybenzol mit der Ketogruppe des Nitrils reagieren würden. Die Versuche wurden ausgeführt mit entwässertem Phloroglucin bzw. Pyrogallol. 2 Mol Trioxybenzol, in absolutem Äther möglichst konzentriert gelöst, wurden mit 1 Mol Trichlorbrenztraubensäurenitril, gelöst in absolutem Äther, unter anfänglicher Kühlung mit Eiswasser und öfterem Schütteln zur Reaktion gebracht. Als Kondensationsmittel wurde 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Der Eintritt einer Reaktion wurde daran erkannt, daß beide Versuche zu Anfang unter Wärmeentwicklung verliefen, die Lösungen sich langsam färbten und eine Ölabscheidung eintrat. Aus der alkoholischen Lösung des dekantierten Öles wurde mit Äther ein weißes Produkt abgeschieden, das keinen Schmelz- oder Zersetzungspunkt hatte und Chlor, aber keinen Stickstoff enthielt. Außer in Äther wurde die Kondensation auch in Eisessig als Lösungsmittel versucht. Eine Ölabscheidung trat bei Phloroglucin auch ohne Kon-

densationsmittel ein. Statt konzentrierter Schwefelsäure wurde auch eine 1-proz. Schwefelsäure in Eisessig verwendet.

Sehr ausgedehnte Versuche, die nach diesem Verfahren unter mehrfacher Abänderung der Bedingungen durchgeführt wurden, lieferten immer in der Hauptsache Öle, die nur verhältnismäßig wenig krystallisierte Anteile abschieden. Die Chlorgehalte der Verbindungen aus ätherischer oder Eisessig-Lösung lagen bei Phloroglucin zwischen 51—54,4⁰/₀, während sie bei Pyrogallol aus Eisessig-Lösung um 45⁰/₀ herum gefunden wurden. Die Chlorgehalte der beiden zu erwartenden Produkte waren 35,7⁰/₀ bzw. 26,2⁰/₀. Das zeigt, daß auch hier ebenso wie beim Resorcin nur 1 Mol der Benzolverbindung reagiert, aber sehr viel ungünstigere Reaktionsmöglichkeiten bietet, als beim Resorcin gefunden worden waren. Weiter zeigten die Produkte weder Bläusäure-Reaktion noch überhaupt einen Stickstoffgehalt, so daß der Vorgang auch unter Bläusäureabspaltung verlaufen sein mußte. Diese Ergebnisse ließen eine weitere Durchführung dieser Untersuchung für den angestrebten Zweck als nicht aussichtsvoll erscheinen.

Auf diesem Weg blieb noch übrig zu versuchen, ob das Trichlorbrenztraubensäurenitril vielleicht mit 2 Mol Phenol oder Benzol reagiere. Als Lösungsmittel diene auch hier absoluter Äther oder Eisessig, als Kondensationsmittel geringe Mengen Schwefelsäure. Die Kondensation verlief beim Phenol teilweise unter Chloroformabspaltung; denn es konnte Chloroform abdestilliert und durch Isonitril-Reaktion nachgewiesen werden. Zum größten Teil schien jedoch das Phenol mit der Trichlormethylgruppe zu reagieren, da die erhaltenen weißen Krystalle vom Zersetzungspunkt 278⁰ nur 10,07 bzw. 9,83⁰/₀ Cl enthielten. Bei den Reaktionen mit Benzol wurden Produkte mit hohem Chlorgehalt von 51,39⁰/₀ und 63,21 bzw. 63,76⁰/₀ erhalten.

Ein Versuch, mit Nitromethan eine Kondensation mit 1 Mol Trichlorbrenztraubensäurenitril herbeizuführen, zeigte, daß hierbei Bläusäure abgespalten wurde.

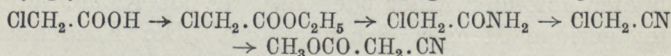
Als letzter Versuch in dieser Reihe sollte die Kondensation ohne Lösungsmittel versucht werden. Phenol erwies sich als besonders geeignet, da es sich ziemlich gut

in Trichlorbrenztraubensäurenitril löst. Trockenes Phenol wurde unter Schütteln im Nitril bei 0° gelöst. Der Eintritt einer Reaktion war an der eintretenden starken Rotfärbung leicht zu erkennen. Es war nicht möglich, 2 Mole Phenol völlig in 1 Mol Nitril zu lösen. Erst Zugabe von Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid oder 1-proz. Schwefelsäure bewirkten vollständiges Auflösen des Phenols. Nach 2 Tagen war jedoch nur eine geringe Umsetzung erfolgt, der größte Teil des Phenols war noch nicht umgesetzt. Es wurde nun versucht, durch mehrstündiges Erwärmen auf 40—50° ohne Kondensationsmittel die Reaktion weiterzuführen. Hierbei trat starke Salzsäureabspaltung ein; es mußte also auch hier eine Reaktion zwischen Phenol und der Trichlormethylgruppe erfolgt sein. Und noch immer war ein sehr beträchtlicher Teil des Phenols nicht umgesetzt. Das so erhaltene Produkt war derart uneinheitlich, daß eine Untersuchung unterlassen wurde.

Es schien daher doch vorteilhafter, durch Aufbau vom Chloral aus das Ziel erreichen zu suchen.

Monamid.

Zu den Versuchen wurde freies Chloral verwendet. Das Acetylglycolsäurenitril wurde auf folgendem Weg erhalten:



Chloressigsäureester wurde nach Conrad¹⁵⁾ aus Chloressigsäure und Alkohol mit konz. Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure erhalten. Der Ester wurde nach Scholl¹⁶⁾ mit 2 Vol. Ammoniak kräftig 15 Min. geschüttelt, wobei das entstandene Chloracetamid auskristallisierte. Diesem wurde nach Steinkopf¹⁷⁾ mit P₂O₅ durch Destillation im Vakuum Wasser entzogen. Das entstandene Chloracetonitril wurde nach Henry¹⁸⁾ mit trockenem Kaliumacetat durch Erhitzen und Destillation im Vakuum umgesetzt zu Acetylglycolsäurenitril.

Die Kondensation von Chloral mit Acetylglycolsäurenitril in Eisessig oder Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel unter Zugabe von 1/20 ccm 1-proz. Schwefelsäure lieferte ein

¹⁵⁾ Conrad, A. 188, 218 [1877].

¹⁶⁾ Scholl, B. 29, 2417 [1896].

¹⁷⁾ Steinkopf, B. 41, 2541 [1908].

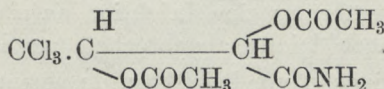
¹⁸⁾ Henry, Bull. Acad. Roy. Belg. 1904, 895; [3] 19, 348 [1890].

hellgelbes Öl, das im Exsikkator krystallisierte. Nach Umkrystallisieren aus wässerigem Methylalkohol zeigte es den Schmelzpunkt von 96,5—97,5°.

Der Versuch, mit Essigsäureanhydrid Wasser abzuspalten, lieferte das unveränderte Ausgangsprodukt zurück.

Ohne Lösungsmittel oder mit Pyridin, Triäthylamin, P₂O₅ oder Thionylchlorid ließ sich eine Kondensation nicht herbeiführen.

Das erhaltene Produkt enthielt Stickstoff, jedoch nicht mehr den Nitrilrest. Eine Hydroxylgruppe war nicht mehr vorhanden, sondern durch den Essigsäurerest ersetzt worden. Die Verbindung erwies sich als das 2,3-Aceto-4,4,4-trichlor-methylbuttersäureamid:



Analyse: 4,672 mg, 5,425 mg CO₂, 1,44 mg H₂O, 3,305 mg, 0,125 ccm N (27°, 744 mm), 0,1053 g, 0,1484 g AgCl.

Ber. Cl 34,81, C 31,37, H 3,27, N 4,58.

Gef. „ 34,86, „ 31,71, „ 3,42, „ 4,21.

Herstellung:

$\frac{1}{20}$ Mol (4,95 ccm) wasserfreies Chloral und $\frac{1}{20}$ Mol (4,65 ccm) Acetyl-glycolsäurenitril werden in einem Kölbchen in 10 ccm Eisessig gelöst und $\frac{1}{20}$ ccm einer 1-proz. Schwefelsäure zugegeben. Die Lösung wird an einem Rückflußkühler 24 Stunden auf 80—100° erwärmt. Die nicht umgesetzten Ausgangssubstanzen und das Lösungsmittel werden im Vakuum von 11 mm bis zu einer Badtemperatur von 100° abdestilliert. Im Kolben bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das meist schon mit Krystallen durchsetzt ist und innerhalb eines Tages im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure vollständig krystallisiert. Von diesem Rohprodukt werden Ausbeuten bis zu 80% erhalten. Ist das Öl stärker gefärbt, so läßt es sich durch Lösen in heißem Aceton und Behandeln mit Tierkohle entfärben. Das Amid ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Dioxan, Eisessig, löslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Propylalkohol, unlöslich in Wasser. Aus nicht zu konzentriertem wässerigen Methylalkohol (ca. 5:1) krystallisiert es beim Erkalten in reinen Krystallen aus und kann vollständig durch vorsichtiges Ausspritzen mit Wasser krystallin ausgefällt werden. Es zeigt den Schmelzpunkt 96,5—97,5°. In besonders schön ausgeprägten Krystallen krystallisiert es aus heißem Benzol unter Zugabe von Ligroin; durch weitere Zugabe von Ligroin kann die Ausbeute erhöht werden. Nach dem Um-

krystallisieren aus Benzol-Ligroin hat es den Schmelzpunkt 98—99°, klar schmilzt es bei 100°.

Nun wurde versucht, aus dem leicht darstellbaren Säureamid durch Wasserentzug mit P_2O_5 das Nitril darzustellen. Das Monamid wurde mit P_2O_5 gut vermengt und in einem Claisenkolben bei 200 mm und 100° Badtemperatur 15 Minuten erwärmt und unter langsamer Steigerung der Temperatur und Verminderung des Druckes bis auf 11 mm destilliert. Die Destillation ergab ein mit Krystallen durchsetztes Öl (etwa 10 % der angewandten Substanz), das durch Berührung sehr schnell eine Infektion des Bearbeiters hervorrief und zu einer starken Dermatitis führte. Die Wiederholung des Versuches, die genau wie der erste verlief, verursachte wiederum Infektion. Als sogar ohne direkte Berührung eine Infektion auftrat, mußten die Versuche hierüber leider abgebrochen werden.

Mit salpetriger Säure bei 0° wurde versucht, das Amid in wässriger Lösung zur Säure zu verseifen. Hierbei trat Austausch des Acetatrestes gegen Hydroxyl ein, jedoch nicht vollständige Verseifung. Auch verlief die Reaktion größtenteils unter Abspaltung von Chloral oder Chloroform. Als Reaktionsprodukt hinterblieb ein sehr uneinheitliches Öl, das nur wenige Prozente Chlor enthielt.

Mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat blieb die Substanz bei gelinder Erwärmung unverändert, bei höherer Temperatur trat Salzsäureabspaltung ein.

Im Anschluß an die Versuche am Acetylglycolsäurenitril wurde auch das Dimethylaminoacetonitril mit Chloral zu kondensieren versucht. Das Dimethylaminoacetonitril wurde nach v. Braun¹⁹⁾ aus Formaldehyd, Natriumbisulfit, wässriger Dimethylaminlösung und Cyankalium dargestellt. Dabei entstand bei der Kondensation in Eisessig wie in Essigsäureanhydrid Chloraldiacetat und aus einem zersetzten Anteil des Chlorals, das die Salzsäure lieferte, das Chlorhydrat des Dimethylaminoacetonitrils. Die Identität des Chlorhydrates wurde erbracht durch Analyse und Bestimmung des Mischschmelzpunktes mit aus

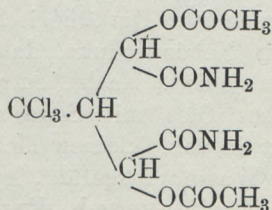
¹⁹⁾ v. Braun, B. 40, 3936 [1907].

Dimethylaminoacetonitril direkt dargestelltem Chlorhydrat. In eine Lösung von Dimethylaminoacetonitril in Propylalkohol wurde gasförmige Salzsäure eingeleitet, wobei farblose Krystalle auskrystallisierten. Diese zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Propylalkohol den Schmelzpunkt 149°. Der Mischschmelzpunkt, der auf diesen beiden verschiedenen Wegen erhaltenen Chlorhydrate war ebenfalls 149°.

Beim Methylphenylaminoacetonitril zeigte das Auftreten starker Färbungen, daß hier der Angriff an der Phenylgruppe erfolgte.

Diamid.

Es wurde nun wieder auf die Kondensationsversuche mit Acetylglycolsäurenitril ohne Essigsäure oder Essigsäureanhydrid zurückgegriffen. Da die beiden Substanzen ohne Kondensationsmittel nicht reagierten, wurden sie in absolutem Äther gelöst und ein Gemisch von wenig Äther-Schwefelsäure im Verhältnis 4:1 als Kondensationsmittel zugegeben. Nach 8—10 Tagen war eine bald begonnene Krystallabscheidung beendet. Die Krystalle wurden von der ätherischen Lösung abgenutscht und mit Äther gewaschen. Durch Lösen in wenig Alkohol und Wiederausfällen mit Äther ließen sie sich reinigen und zeigten den Schmelzpunkt 176,5°. Sie enthielten Cl und N, jedoch nicht mehr den Nitrilrest. Die Chlorbestimmung ließ auf das α, α' -Aceto- β -trichlormethylglutarsäurediamid schließen, was durch eine



Analyse und eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Rast'schen Campher-Methode, die ein Molekulargewicht von 363 (ber. 361,5) ergab, bestätigt wurde.

Analyse: 4,949 mg, 6,025 mg CO₂, 1,570 mg H₂O, 3,141 mg, 0,194 ccm N (21°, 767 mm), 0,0976 g, 0,1150 g AgCl.

Ber. Cl 29,30, C 33,01, H 3,58, N 7,70.

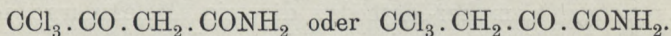
Gef. „ 29,15, „ 33,21, „ 3,53, „ 7,24.

Die Bindung zweier Mole Acetylglycolsäurenitril war unter diesen Bedingungen trotz molekularer Ansätze, also bei Überschuß von Chloral, eingetreten. Es zeigte sich bald, daß die Reaktion durch leichte Erhöhung der Temperatur sich bedeutend beschleunigen ließ.

Herstellung des Diamids:

$\frac{1}{40}$ Mol Chloral und $\frac{1}{20}$ Mol Acetylglykolsäurenitril werden in 9 ccm absoluten Äther gelöst, 3 ccm Äther-Schwefelsäuregemisch im Verhältnis 5:1 hinzugefügt, und in einem Paraffinbad so lange zum leichten Sieden des Äthers (Badtemperatur 40—45°) erwärmt, bis die Lösung nach einigen Stunden eine gelbe Farbtonung anzeigt und sich eben zwei Schichten zu bilden beginnen. Dann läßt man den Versuch bei Zimmertemperatur weitergehen, da zur Gewinnung eines reinen Produktes ein langsamer Verlauf der Reaktion sehr wesentlich ist, und impft die Lösung mit Krystallen des Diamids. In der unteren Ölschicht, die sich dauernd vermehrt, beginnt jetzt die Krystallisation, die langsam durch das ganze Öl fortschreitet und es zu einem ziemlich trocknen und festen Kuchen erstarren läßt. Nach einigen Stunden Stehenlassen ist die Reaktion beendet. Die ätherische Lösung wird abgenutscht, und die Krystalle mit Äther gewaschen. Man erhält ein reines Rohprodukt in einer Ausbeute von 69%, das bei 175—176° schmilzt. Nach Umkrystallisieren aus wenig Propylalkohol und Waschen mit Äther erhält man es vollkommen rein mit dem Schmelzpunkt 178°. Das Diamid ist ziemlich löslich in Äthyl- und Methylalkohol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Bei Ansätzen, größer als $\frac{1}{20}$ Mol Chloral, erhält man ein bedeutend unreineres, rötlich gefärbtes Produkt, das hauptsächlich ein polymeres Chloral enthält, von dem es nur schwer zu trennen ist. Die ätherische Lösung des Versuches enthielt ein Nebenprodukt, das sich langsam als rötlich-braunes Öl abschied. Nach Neutralisation der wässrigen Lösung dieses Öles mit Soda wurde ein wasserunlösliches Produkt in sehr kleinen Mengen erhalten. Aus Methylalkohol mit Wasser ausgefällt, gab es den Schmelzpunkt 184°. Die Analyse ergab die empirische Formel $C_4H_4O_2NCl_3$, die den beiden Säureamiden entspricht:



Analyse: 4,968 mg, 4,290 mg CO_2 , 0,940 mg H_2O , 3,213 mg, 0,174 ccm N (25°, 756 mm), 0,089 g, 0,1877 g AgCl.

Ber. Cl 52,08, C 23,47, H 1,96, N 6,85.

Gef. „ 51,88, „ 23,55, „ 2,10, „ 6,18.

Wegen der geringen Menge des gebildeten Produktes konnte der Körper nicht näher identifiziert werden. Aus der Hauptmenge des öligen Nebenproduktes konnte viel Ammonsulfat abgeschieden werden, so daß hier die Natriumsalze der Säuren vorliegen mußten, die wahrscheinlich durch gegenseitige Kondensation zu nicht krystallisierenden Verbindungen führten.

Vom α, α' -Aceto- β -trichlormethylglutarsäurediamid aus wurde auf mehrere Art, aber in allen Fällen ohne Erfolg versucht, durch stufenweisen Abbau zur Trichlorpropionsäure zu gelangen.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure in eisgekühlter wässriger Lösung ließ sich Salzsäureabspaltung vermeiden, Essigsäure wurde freigemacht, während Stickstoff teils elementar, teils als Ammoniak abgespalten wurde. Das beim Ausäthern der wässrigen Lösung erhaltene Öl wurde von dem gebildeten Ammonnitrat durch Lösen in Aceton befreit; die ebenfalls abgespaltene Essigsäure konnte aber nur schlecht abgetrennt und das Öl auch nicht zur Krystallisation veranlaßt werden, da es durchaus uneinheitlich war. Das entstandene Produkt enthielt jedoch nur geringe Mengen Chlor, so daß Chloral oder Chloroform ebenfalls abgespalten sein mußte. Ebenso verlief der Versuch, das Diamid mit rauchender Salzsäure zu spalten.

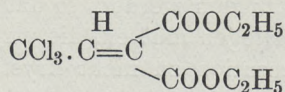
Bei der Anwendung 40-proz. Schwefelsäure ließ sich das Auftreten des auch unter den mildesten Bedingungen abgespaltenen Chlorals als Semicarbazon leicht nachweisen.

Versuche mit Chromsäure, unmittelbar eine Dicarbonsäure zu erhalten, führten auch nicht zum Ziele, da bei Zimmertemperatur keine Einwirkung auftrat und bei 40° Salzsäure abgespalten wurde.

Weitere Versuche zur Darstellung der Trichlorpropionsäure.

Während der vorbeschriebenen Arbeit wurden noch einige Versuche auf anderen Wegen, von verschiedenen Ausgangsprodukten ausgehend, durchgeführt, die Möglichkeit zur Darstellung zu untersuchen.

Am hiesigen Institut war bereits versucht worden, den von Komnenos²⁰⁾ aus Chloral und Malonester in Essigsäureanhydrid dargestellten Trichloräthylidenmalonsäure-



ester zu hydrieren, jedoch war dabei stets Salzsäureabspaltung eingetreten. Den Anlaß, die Hydrierung dieses Esters nochmals zu versuchen, gaben die Hydrierungsarbeiten Paals²¹⁾, mit Palladium-Bariumsulfat als Katalysator, über den Einfluß der Stellung des Halogenatoms auf seine Ersetzbarkeit durch Wasserstoff. Es ergab sich, wohl deswegen, weil hier 3 Chloratome an demselben Kohlenstoffatom stehen, daß unter den von Paal angegebenen Arbeitsbedingungen, die Chlorabspaltung der Wasserstoffanlagerung vorausging. Es wurde genau 1 Atom Chlor abgespalten und damit ein Haltepunkt für die Wasserstoffaufnahme beobachtet.

Am hiesigen Institut²²⁾ waren mit Erfolg Reduktionen der Nitrogruppen zu Aminogruppen in sehr empfindlichen Verbindungen mit Ammoniumsulfhydrat in absolut alkoholischer Lösung erreicht worden. Diese Reduktionsart sollte in vorliegender Arbeit am Trichlornitroisopropylalkohol $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ untersucht werden, ergab aber auch unter den mildesten Bedingungen das Auftreten von ionogenem Chlor.

Dasselbe Ergebnis lieferte die Reduktion des Trichlornitroisopropylalkohols mit Natriumhydrosulfit.

Die Reduktion mit Eisen und Ferrichlorid nach Lyons und Smith²³⁾ führte zu einer stark luftempfindlichen Lösung, die beim Eindunsten einen dunkel gefärbten Rückstand lieferte, der aus alkoholischer Lösung durch Äther als hellbrauner Niederschlag gefällt, an der Luft sich wieder

²⁰⁾ Komnenos, A. 218, 169 [1883].

²¹⁾ Paal, B. 60, 1221 [1927]; 62, 1935 [1929]; 64, 1521, 2142 [1931].

²²⁾ Dr.-Arbeit Blach im Organ.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule Danzig (1927); (nicht veröffentlicht) Dipl.-Arbeit Disselhoff (1931).

²³⁾ Lyons u. Smith, B. 60, 174 [1927].

dunkel färbte. Dieses Verhalten ließ darauf schließen, daß ein Hydroxylaminderivat entstanden war. Da es nicht möglich war, die Reduktion zum Amin durchzuführen, wurden die Versuche hierüber nicht weiter bearbeitet.

Aus Trichlornitroisopropylalkohol hatte früher v. Rosenberg²⁴⁾ durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure eine Acetylverbindung und daraus durch Destillation das Propylen erhalten. Es wurde gelegentlich dieser Untersuchung gefunden, daß diese Wasserabspaltung auch unmittelbar von dem Alkohol aus mit der gleichen Ausbeute in einer Operation durchgeführt werden kann, unter Verwendung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, wobei in diesem Falle also das sonst so empfindliche Chlor bei höherer Temperatur gegen das Natriumacetat als beständig sich erwies. $\frac{1}{25}$ Mol Trichlornitroisopropylalkohol und $\frac{1}{50}$ Mol Natriumacetat wurden in einem Kolben mit $\frac{2}{25}$ Mol Essigsäureanhydrid gut vermischt und eben bis zur vollständigen Lösung auf 80° erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde der Destillation bei 1 mm Druck unterworfen, wobei zwischen 42—60° das Trichlornitropropylen als gelbgrünes Öl überging. Die Identität der Verbindung wurde durch Analyse bestätigt: $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{NO}_2$.

Analyse: 5,997 mg, 4,20 mg CO_2 , 0,640 mg H_2O , 5,576 mg, 0,3421 cem N (21°, 752 mm), 0,1087 g, 0,2443 g AgCl.

Ber. Cl 55,91, C 18,90, H 1,05, N 7,35.

Gef. „ 55,59, „ 19,10, „ 1,18, „ 7,03.

²⁴⁾ l. c., S. 8, Anm. 12).



Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Fastrich, wurde am 15. Oktober 1906 in Duisburg als Sohn des Kaufmanns Heinrich Fastrich in Duisburg und seiner Ehefrau Luise, geb. Schürmann geboren. Die Reifeprüfung bestand ich am 16. März 1925 am Realgymnasium in Duisburg. Anschließend studierte ich Chemie an der Technischen Hochschule in München und an der Technischen Hochschule zu Danzig, an der ich am 28. Oktober 1930 die Diplom-Prüfung bestand. Seit der Zeit beschäftige ich mich mit der vorliegenden Arbeit.

Mündliche Doktorprüfung: 21. September 1932.



BIBLIOTEKA GŁÓWNA



38693

Politechniki Gdańskiej

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm Fastrich, wurde am 15. Oktober 1885 in Duisburg als Sohn des Kaufmanns Heinrich Fastrich in Duisburg und seiner Ehefrau Luise, geb. Schürmann geboren. Die Reifeprüfung bestand ich am 16. März 1895 am Realgymnasium in Duisburg. Anschließend studierte ich Chemie an der Technischen Hochschule in München und an der Technischen Hochschule zu Danzig, an der ich am 28. Oktober 1900 die Diplom-Prüfung bestand. Seit der Zeit beschäftige ich mich mit der vorliegenden Arbeit.

Mündliche Doktorprüfung: 21. September 1902.