So gibt isomeres Crotylchlorid, 3-Chlor-1-buten

$$CH_2{=}CH{-}\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}{-}CH_3\,,$$

die normale Heptadiensäure, die vorher aus 1-Chlor-2-buten gewonnen worden war. Ähnlich bildet sich aus 3-Chlor-4-cyan-1-buten die 7-Cyan-2.5-heptadiensäure.

Diese Synthese bietet die Möglichkeit, unter milden Bedingungen die Acryl-Gruppe einzulagern. Die Ausbeuten sind im allgemeinen befriedigend. So liegt die Ausbeute an Säuren mit Allylchlorid bei 72%, bei Crotylchlorid um 81%, mit Methallylchlorid bei 78%. Mit Chlorcyanbuten ist die Ausbeute an Methylester beinahe 80%.

Die Säuren und Ester mit konjugierter cis-Doppelbindung zeigen gute Temperaturbeständigkeit. Die trans-Form erhält man im allgem. über die aus den Estern bereiteten Amide.

Erhitzen der oben beschriebenen Umsetzungsprodukte mit Mineralsäuren gibt Produkte, welche teilweise die beiden Doppelbindungen konjugiert enthalten. Unter den Nebenprodukten findet man Lactone. Heißes Alkali führt meist mit hohen Ausbeuten zu Säuren mit konjugierter Doppelbindung, z. B. erhält man aus Hexadiensäure Sorbinsäure.

Die Hydrierung der Säuren erlaubt die Gewinnung einiger auch praktisch wichtiger Stoffe. Es sei nur die Hydrierung der 7-Cyan-2.5-heptadiensäure erwähnt, aus welcher 8-Amino-caprylsäure, ein bis heute nicht leicht zugängliches Monomer für Nylon, entsteht.

$$NC{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}COOH \xrightarrow{H_2} H_2N{-}(CH_2)_7{-}COOH$$

2.3-Butadiensäure und Itaconsäure aus Propargylchlorid

Es schien interessant, das Verhalten von Propargylchlorid in Gegenwart von Kohlenoxyd und Acetylen zu untersuchen. Die Umsetzung unter den üblichen Bedingungen verlief überraschenderweise ohne Reaktion mit Acetylen. Mit einer Ausbeute von ca. 70% gelang es, die 2.3-Butadiensäure und die Itaconsäure zu isolieren, welche sich durch Reaktion mit einem bzw. zwei Kohlenoxyd-Molekülen bilden[5]).

$$HC{\equiv}C{-}CH_2Cl + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} H_2C{=}C{=}CH{-}COOH + HCl$$

$$HC{\equiv}C{-}CH_2Cl + 2\,CO + 2\,H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} H_2C{=}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}{-}CH_2{-}COOH$$

Lösungen niederer Alkohole oder homogene Mischungen indifferenter Lösungsmittel mit hohem Wassergehalt wandeln das Acetylen zur Allen-Gruppe um und lassen primär Butadiensäure entstehen. Mischungen indifferenter Lösungsmittel mit geringem Wassergehalt begünstigen die Synthese der Itaconsäure.

Man kann für die letzte Synthese annehmen, daß es sich um eine Reaktion der Butinsäure mit Kohlenoxyd in Anwesenheit des während der Reaktion entstehenden Chlorwasserstoffs handelt, ähnlich wie bereits früher[6]) dargelegt. In der Tat findet die Synthese der Itaconsäure in einer gepufferten Lösung nicht statt.

$$HC{\equiv}C{-}CH_2Cl + CO + H_2O \xrightarrow{Ni(CO)_4} HC{\equiv}C{-}CH_2{-}COOH + HCl$$

$$HC{\equiv}C{-}CH_2{-}COOH + CO + H_2O \xrightarrow[HCl]{Ni(CO)_4} H_2C{=}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}{-}CH_2{-}COOH$$

Itaconsäure bildet sich auch aus Butadiensäure in Gegenwart von $Ni(CO)_4$ und HCl, jedoch läuft die Reaktion mit der zweiten Carbonyl-Gruppe wahrscheinlich vor der Isomerisierung des Acetylens zur Allen-Gruppe ab. Es wäre aber auch zu erwägen, daß die Bildung eines dem Allylchlorid-nickelcarbonyl ähnlichen Propargylchlorid-nickelcarbonyl-Komplexes der Acetylen-Gruppe des Propargylchlorids das Vermögen zur Anlagerung der nächsten Carboxyl-Gruppe vermittelt.

Wir danken Prof. A. Quilico vom Politecnico di Milano für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Eingegangen am 11. Mai 1959 [A 996]

[5]) *G. P. Chiusoli*, Chim. e l'Ind. *41*, 513 [1959].
[6]) *E. R. H. Jones, G. H. Whitham* u. *M. C. Whiting*, J. chem. Soc. [London] *1954*, 1865.

Zuschriften

Unsubstituierte O-Acyl-hydroxylamine

Von Dozent Dr. G. ZINNER[1])

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/L.

Die aus Acethydroximsäure-äthylester erhaltenen O-Acyl-Verbindungen vom Typ I[2]) lassen sich in inerten Lösungsmitteln (z. B. Dioxan) bei Gegenwart einer nur für einen Hydrolyseschritt ausreichenden Menge Wasser durch Einleiten von HCl quantitativ an der C=N-Bindung aufspalten. Man erhält die analysenreinen Hydrochloride (III) der O-Acylhydroxylamine (II), deren Struktur durch Ausscheidung einer äquimolaren Menge Jods aus Jodid-Lösung[3]) und durch den negativen Ausfall der Hydroxamsäure-Reaktion mit $FeCl_3$ erwiesen ist. Die IR-Spektren zeigen, daß bei ihnen die Salzbildung am N eine gleichstarke kürzerwellige Verschiebung der für die freien Basen gefundenen bzw. nach der *Exner*schen Formel[4]) berechneten C=O-Valenzschwingung bewirkt wie eine N-Acetylierung zu IV. Bei I tritt die C=N-Valenzschwingung gegenüber dem nicht acylierten Acethydroximsäureäthylester (5,98 μ) längerwellig verschoben auf (Tab. 1).

	a) $R = CH_3$	b) $R = C_6H_5$
I $CH_3{-}C(OC_2H_5){=}N{-}O{-}CO{-}R$	5,64 F *6,06 F	5,71 KBr *6,10 KBr
II $H_2N{-}O{-}CO{-}R$	5,69 ber.[4b])	5,78 ber.[4b]) 5,78[5]), 5,80[6])
III $[H_3N{-}O{-}CO{-}R]^{\oplus}\ Cl^{\ominus}$	5,58 PS	5,67 PS
IV $CH_3{-}CO{-}NH{-}O{-}CO{-}R$ ...	5,57 α[4b])	5,65 α[4b])

Tab. 1. C=O und (*) C=N-Valenzschwingungen in μ
F = Film, PS = Paraffin-Suspension, α = Valenzschwingung des „Estercarbonyls"

Die Acetyl-Verbindung (IIIa) (Zers. 108 °C) ist mehrere Tage beständig, dann treten Geruch nach Essigsäure und positive $FeCl_3$-Reaktion auf. Die Benzoyl-Verbindung (IIIb) (Zers. 116 °C) zeigt dagegen auch nach 3 Wochen keine Zersetzungserscheinungen und unterscheidet sich dadurch von der auf andere Weise hergestellten, sich nach einigen Stunden zersetzenden Verbindung vom Fp 70–100 °C (Zers.)[6]).

Die den Verbindungen I analogen O-Acylacetonoxime $(CH_3)_2C{=}N{-}O{-}CO{-}R$, die bei der sauren Hydrolyse ebenfalls Jodid in äquimolarer Menge zu Jod oxydieren[7]), gaben bei der gleichen Behandlung IIIb in nur 20-proz. Ausbeute; an Stelle von IIIa wurde nahezu quantitativ $(CH_3)_2C{=}N{-}OH{\cdot}HCl$ erhalten.

Eingegangen am 19. November 1959 [Z 863]

[1]) IX. Mitteil. über Hydroxylamin-Derivate; vorausgehend: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. *292/64*, 320 [1959]. — [2]) *G. Zinner*, Dtsch. Apoth.-Ztg. *99*, 990 [1959]. — [3]) Zur Jod-Ausscheidung O-acylierter Hydroxylamine s. a. *G. Zinner*, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. *292/64*, 1 [1959]. — [4]) *O. Exner* u. *M. Horák*, Collect. czechoslov. chem. Commun. *24*, a) S. 968; b) S. 2992 [1959]. — [5]) *W. P. Jencks*, J. Amer. chem. Soc. *80*, 4581 [1958]. — [6]) *L. A. Carpino, C. A. Giza* u. *B. A. Carpino*, J. Amer. chem. Soc. *81*, 955 [1959]. — [7]) *G. Zinner*, Chem. Ber. *91*, 302 [1958].