

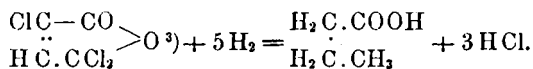
# 277. Erwin Ott: Über symmetrische und asymmetrische Dicarbonsäure-chloride. II.

[Aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 16. Juni 1913.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> wurden die Chloride von Maleinsäuren als typische Vertreter der Klasse asymmetrischer 1.2-Dicarbonsäurechloride beschrieben. Die aus chemischen und physikalischen Gründen angenommene Lactonformel der Maleinsäurechloride hat inzwischen durch die von Auwers und Schmidt<sup>2)</sup> ausgeführte Bestimmung der Molekularrefractionen eine weitere wichtige Stütze erhalten. Die Reaktionen der asymmetrischen Chloride mit Anilin und Methylalkohol unterschieden sich nur durch eine mehr oder weniger stark hervortretende Hemmung der Geschwindigkeit ihres Verlaufs von den Reaktionen der entsprechenden symmetrischen Isomeren. Die aus asymmetrischen Chloriden entstehenden Derivate besaßen aber, wie am Beispiel der Anilide gezeigt wurde, keine Lactoneigenschaften mehr.

Einen recht auffallenden Unterschied von symmetrischen Chloriden und von asymmetrischen Chloriden mit relativ schnell austauschbaren Halogenatomen zeigt das als Typus eines asymmetrischen Chlorids mit sehr reaktionsträgen Halogenatomen zu betrachtende Chlor-maleinsäurechlorid bei der Reduktion durch Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz nach der Methode von Fokin-Willstätter. Während symmetrische Chloride, wie Fumar- und Chlorfumarsäurechlorid, in ätherischer Lösung das Platinschwarz augenblicklich »vergiften«, so daß auch sogleich zugesetztes Limonen nicht mehr durch den Wasserstoff reduziert wird, kann das Chlormaleinsäurechlorid nach dieser Methode leicht reduziert werden. Als Endprodukt entsteht *n*-Buttersäure:



<sup>1)</sup> A. 392, 245 [1912].

<sup>2)</sup> B. 46, 457 [1913].

<sup>3)</sup> Nach Auwers und Schmidt (a. a. O.) kommt dem Chlor-maleinsäurechlorid nach seinem spektrochemischen Verhalten die Formel eines cyclischen Ketons mit zweifach gestörter Konjugation zu. Für die Erklärung der Dimorphie des Chlorids kommt diese Isomeriemöglichkeit deshalb nicht in Betracht, weil bei der ganz analogen Dimorphie anderer  $\gamma$ -Lactone eine solche Isomerie nicht mehr möglich ist. Die in der letzten Mitteilung (S. 256) angeführten Beispiele für Dimorphie bei  $\gamma$ -Lactonen sind noch durch das Chlor-bernsteinsäureanhydrid zu ergänzen, bei dem die Dimorphie von Walden nachgewiesen wurde (M. 30, 512 [1898]).

Versuche zur Reduktion halogenhaltiger Substanzen mit Platinschwarz als Kontaksubstanz sind bisher nur beim *m*-Chlor-toluol und beim Allylbromid von Willstätter und Hatt<sup>1)</sup> beschrieben worden. In beiden Fällen trat, lange bevor die Reduktion beendet war, unter Bildung von Halogenwasserstoff allmähliches Nachlassen der Reduktionsgeschwindigkeit und schließlich Stillstand der Wasserstoffaufnahme ein, weshalb die Versuche nicht zu Ende geführt wurden.

Die gleiche Beobachtung wurde bei der Reduktion des Chlor-maleinsäurechlorids gemacht. Diese Erscheinung rührt aber nicht von einer Vergiftung der Kontaksubstanz her, sondern die Hydrierung wird nur durch den gebildeten Chlorwasserstoff katalytisch gehemmt. Wird dieser durch Evakuieren vollständig entfernt, sobald die Wasserstoffaufnahme nachläßt oder ganz zum Stillstand gekommen ist, so geht nach dem Wiedereinströmenlassen von Wasserstoff die Reduktion wieder fast mit der anfangs beobachteten Geschwindigkeit weiter, wie aus dem Verlauf der weiter unten wiedergegebenen Hydrierungskurve ersichtlich ist. Allerdings macht sich nach mehrmaliger Wiederholung der Halogenwasserstoff-Entfernung doch eine allmähliche Vergiftung des Platinschwarzes bemerkbar, indem die Reduktion schließlich auch nach dem Evakuieren nicht mehr fortschreitet, obwohl noch unvollständig reduziertes Lacton vorhanden ist, das neben der Buttersäure an der Eigenschaft, Silberlösung zu reduzieren, erkannt werden kann. Von dem Versuch, Zwischenprodukte der Reduktion zu isolieren, mußte Abstand genommen werden, da diese stets neben einander auftraten und eine Trennung der nicht krystallisierbaren Substanzen mit nur wenig von einander verschiedenen Siedepunkten nicht möglich war.

Das Dibrom-maleinsäurechlorid war zwar anfänglich reduzierbar, allein es trat bereits vollständige Vergiftung der Kontaksubstanz ein, als erst etwa  $\frac{1}{2}$  der für die Reduktion zur Buttersäure berechneten Wasserstoffmenge verbraucht war, weshalb die Reduktion nicht fortgesetzt wurde. Beim *as*-o-Phthalylchlorid und dem hochschmelzenden Phthalsäure-tetrachlorid trat überhaupt keine Wasserstoffaufnahme ein.

#### Reduktion von Chlor-maleinsäurechlorid.

3.78 g Chlorid wurden in wenig trockenem Äther gelöst und bei Gegenwart von 0.5 g Platinschwarz<sup>2)</sup> in einer Schüttelbirne<sup>3)</sup> mit aufgesetztem Tropftrichter hydriert. Nach Aufnahme von 420 ccm Wasserstoff trat Stillstand der Reduktion ein. Das flüssige Reaktionsprodukt enthielt Chlor-

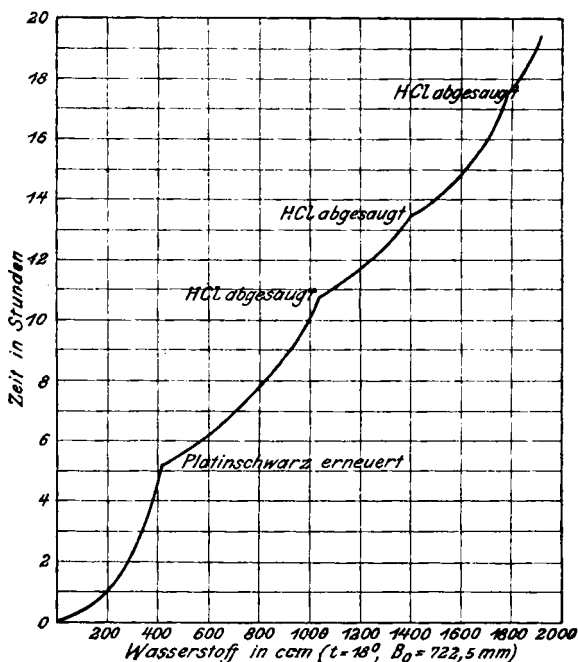
<sup>1)</sup> B. 45, 1477 [1912].      <sup>2)</sup> Im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet.

<sup>3)</sup> R. Willstätter und Hatt, B. 45, 1472 [1912].

wasserstoff, war im Gegensatz zum Chlormaleinsäurechlorid unlöslich in Petroläther und zeigte den unscharfen Sdp.<sup>14</sup> 80–88°. Sodaalkalische Permanganatlösung wird in der Kälte augenblicklich reduziert.

Das Gemisch wurde zusammen mit 0.9 g in gleicher Weise vorhydriertem, aus einem Vorversuch stammenden Produkt weiter hydriert unter Verwendung von 0.5 g neuem Platinschwarz. Beim jedesmaligen Aufhören der Wasserstoffaufnahme wurde nun der Chlorwasserstoff durch Absaugen des Lösungsmittels an der Wasserstrahlpumpe entfernt und nach Zugabe von frischem Äther durch den Tropftrichter weiter hydriert.

Nach Aufnahme von 2060 ccm<sup>1)</sup> Wasserstoff (ber. 3217 ccm für die vollständige Reduktion zu Buttersäure) hörte trotz der Entfernung des Chlorwasserstoffs die Hydrierung auf.



Nach dem Verdampfen des Äthers blieben 1.55 g dickflüssiges Reaktionsprodukt zurück<sup>2)</sup>, das einen intensiven Buttersäure-Geruch besaß und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar war.

<sup>1)</sup> Inkl. der bei dem Vorversuch von den 0.9 g Chlorid aufgenommenen 140 ccm Wasserstoff, die in der Kurve nicht angegeben sind.

<sup>2)</sup> Für Buttersäure berechnet 2.2 g. Die Verluste rühren z. T. von der Flüchtigkeit von Substanz mit den Ätherdämpfen bei dem mehrfachen Entfernen des Chlorwasserstoffs her.

Sdp.<sub>9</sub> 62—80°. Bei einer zweiten Destillation wurde 0.28 g Vorlauf, Sdp.<sub>721.5</sub> 162—165° isoliert (Siedepunkt der Buttersäure 162°).

0.2796 g Sbst. verbrauchten 28 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

Mol.-Gew. Ber. für  $(C_3H_7)CO_2H$  88.10. Gef. 99.86.

Die bei der Titration erhaltene Lösung des Natriumsalzes lieferte beim Füllen mit Silbernitrat einen weißen krystallinischen Niederschlag, der abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen wurde. Beim Versuch, ihn aus kochendem Wasser umzukrystallisieren, trat die für Oxyssäuren charakteristische Reduktion unter Silberabscheidung ein. Der Vorlauf enthielt demnach, wie auch aus der Titration hervorgeht, neben Buttersäure noch das Lacton einer Oxyssäure.

Zum schärferen Nachweis der Buttersäure wurde der vom Vorlauf abgetrennte Rest des Reaktionsprodukts in wäßriger Lösung genau mit Barytwasser neutralisiert, im Vakuum eingedampft, das Bariumbutyrat durch einmaliges Ausziehen mit warmem absolutem Alkohol<sup>1)</sup> und Ausfällen mit Äther isoliert und nach dem Trocknen im Dampftrockenschrank mit Schwefelsäure abgeraucht:

0.1502 g Sbst.: 0.1116 g  $BaSO_4$ .

$C_8H_{14}O_4Ba$ . Ber. Ba 44.10. Gef. Ba 43.72.

Bei weiteren alkoholischen Auszügen nahm der Bariumgehalt dauernd ab (bei II wurden 43.56% Ba gefunden), die Isolierung von reinem Bariumsalz einer Oxyssäure gelang nicht.

## **278. A. Kailan: Quantitative Untersuchung der photochemischen Umwandlung von o-Nitro-benzaldehyd in o-Nitro-benzoesäure. 2. Erwiderung an die HHrn. Fritz Weigert und Ludwig Kummerer.**

(Eingegangen am 16. Juni 1913.)

In ihrer ersten unter obigem Titel in diesen Berichten erschienenen Abhandlung<sup>2)</sup> bemerken die HHrn. Weigert und Kummerer, »daß bei Verwendung von Phenolphthalein der Farbumschlag in den acetonischen Lösungen (der o-Nitroso-benzoesäure) sehr unscharf ist«, und sprechen dann sogar von einem »Versagen« der Titrationsmethode, dessen Ursache wahrscheinlich »in der bei Nitrosoderivaten häufig beobachteten Polymerisation zu suchen« sei und auf Grund dessen sie die quantitative Bedeutung meiner Titrationsresultate in Abrede stellen. Darauf habe ich gezeigt<sup>3)</sup>, daß sich die o-Nitroso-benzoesäure in wäßriger, alkoholischer und acetonischer Lösung mit

<sup>1)</sup> E. Luck, Fr. 10, 185 [1871].

<sup>2)</sup> B. 46, 1209 [1913]. <sup>3)</sup> B. 46, 1629 [1913].