

γ -Phenyl- β , γ -isocrotonsäure-piperidid.

(Bearbeitet von Hrn. H. Halten.)

Das Piperidid wurde aus der freien Säure durch 10-stündiges Erhitzen mit Piperidin auf 200° hergestellt. Man nimmt in Äther auf, entfernt die unveränderte Säure durch Schütteln mit Sodalösung und erhält das Piperidid aus Äther und Petroläther in weißen Nadeln vom Schmp. 64—65°.

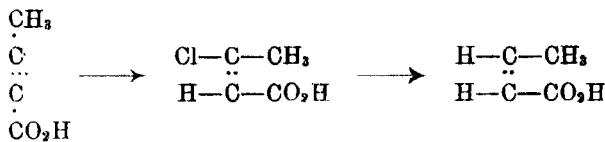
0.2456 g Sbst.: 0.7090 g CO₂, 0.1808 g H₂O. → 0.1863 g Sbst.: 10.4 ccm N (20°, 723 mm).
 $C_{15}H_{19}ON$. Ber. C 78.61, H 8.30, N 6.09.
 Gef. » 78.74, » 8.24, » 6.19.

101. K. v. Auwers und H. Wissebach: Über die Konfiguration der Crotonsäuren.

(Eingegangen am 18. Januar 1923.)

Trotz jahrzehntelanger Bemühungen ist es bis jetzt nicht gelungen, die Konfiguration der beiden Crotonsäuren in einwandfreier, allgemein anerkannter Weise zu bestimmen, so daß auch heute noch diese Frage in den maßgebenden Lehrbüchern der organischen Chemie offen gelassen werden mußte.

Eine der Hauptgrundlagen für die Versuche von J. Wislicenus, den Bau raumisomerer Äthylderivate zu ergründen, bildete bekanntlich die Annahme, daß bei beliebigen Additionsreaktionen von Derivaten des Acetylens als normale Anlagerungsprodukte stets die *cis*-Formen der entsprechenden Äthylenverbindungen entstehen müßten. Er drückte daher die über die β -Chlor-crotonsäure vom Schmp. 94° verlaufende Umwandlung der Tetrosäure in die gewöhnliche Crotonsäure durch die Formeln:



aus und betrachtete die feste Crotonsäure als die *cis*-Modifikation.

So einleuchtend diese und ähnliche Schlußfolgerungen auf Grund der von van't Hoff entwickelten stereochemischen Vorstellungen erschienen, konnten sie doch der eindringenden experimentellen Kritik Michaelis nicht standhalten, denn dieser Forscher legte überzeugend dar, daß in vielen Fällen das chemische Verhalten von halogenierten Crotonsäuren in vollem Widerspruch zu den von Wislicenus für sie abgeleiteten Raumformeln stand. Michael stellte eine Reihe empirisch gefundener Gesetzmäßigkeiten hinsichtlich der chemischen Eigenschaften fumaroider und maleinoider Modifikationen zusammen¹⁾ und schloß aus den Beziehungen, die sich daraus ergaben, daß — wenn man überhaupt die »Alloisomerie« durch räumliche Symbole erklären wolle — die den Crotonsäuren und ihren Derivaten von Wislicenus erteilten Formeln jeweils

¹⁾ J. pr. [2] 52, 344 [1895].

miteinander zu vertauschen seien. Auch die Bemühungen von Wislicenus, die seiner Grundhypothese widersprechende Konfiguration bestimmter Verbindungen durch die Annahme einer Umlagerung des zunächst entstandenen »normalen« Anlagerungsproduktes zu erklären, konnten nichts an der Tatsache ändern, daß eine sichere Ableitung von Raumformeln auf Grund von Anlagerungs- und Abspaltungsvorgängen unmöglich ist, da es kein Mittel gibt, den »normalen« oder »abnormen« Verlauf der Reaktion im einzelnen Fall festzustellen.

Werner²⁾ und Pfeiffer³⁾ haben als erste darauf hingewiesen, daß die hier zutage tretenden Schwierigkeiten letzten Endes auf unseren üblichen Vorstellungen über mehrfache Bindungen und auf unserer Auffassung der Valenz als gerichteter Einzelkräfte beruhen. Pfeiffer hat es daher unternommen, unter völligem Verzicht auf alle diese Annahmen auf rein geometrischem Wege zu einer Erklärung der beobachteten Tatsachen zu gelangen. In Anlehnung an die von Werner für anorganische Substanzen aufgestellten räumlichen Koordinationsformeln stellt er sich Verbindungen vom Typus C_2a_6 als oktaedrische Gebilde vor, aus denen durch 2-maligen Austritt je zweier diametral entgegengesetzt gelagerter Substituenten schrittweise die planen Äthylenlderivate C_2a_4 (A) und weiter die Acetylenderivate C_2a_2 hervorgehen sollen.



Anlagerungen sollen sich in entsprechender Weise unter Rückbildung der ursprünglichen Gebilde vollziehen. Danach müssen als »normale« Additionsprodukte aus Acetylenderivaten die *trans*-Formen der Äthylenverbindungen entstehen, und umgekehrt müssen diese Modifikationen durch Abspaltungsvorgänge leichter in Körper mit dreifacher Bindung übergehen als die *cis*-Derivate. Tatsächlich stehen die experimentellen Tatsachen mit diesen beiden Annahmen, die den Wislicenus'schen Vorstellungen schnurstracks widersprechen, in gutem Einklang, wenigstens soweit es sich um die halogenierten Crotonsäuren und andere Halogenderivate handelt. Der gewöhnlichen Crotonsäure käme danach im Einklang mit Michael die *trans*-Formel zu.

Obwohl, wie bemerkt, die von Pfeiffer bestätigten Michael'schen Formeln der halogenierten Crotonsäuren den Beobachtungen zweifellos besser entsprachen als die von Wislicenus befürworteten, haben die Chemiker sich doch nicht entschließen können, das Problem durch Michael's Versuche und Pfeiffers Theorie als gelöst anzusehen. Zum Teil mag man abgeneigt gewesen sein, der Erklärung einer beschränkten Gruppe von Erscheinungen zuliebe altbewährte Grundvorstellungen der Strukturchemie aufzugeben. Schwerer fällt aber ins Gewicht, daß auch Pfeiffers Anschauungen nicht imstande sind, alle Anlagerungsvorgänge in einheitlicher Weise befriedigend zu erklären, denn die Übergänge von Fumarsäure in Traubensäure und von Maleinsäure in Mesoweinsäure stellen ohne Frage Anlagerungen in *cis*-Stellung dar,

²⁾ Lehrb. d. Stereochemie, S. 202 ff. [1904].

³⁾ Ph. Ch. 48, 40 [1904].

widersprechen also Pfeiffers Grundprinzip. Zwar haben Pfeiffer — und auch Werner — diese Schwierigkeit durch die Hilfshypothese zu beheben gesucht, daß bei der Oxydation jener Körper primär Oxyde, also cyclische Gebilde, entstehen, die bei Öffnung ihres Ringes *cis*-Derivate liefern müssen, aber irgendwelche experimentelle Anhaltspunkte hierfür sind nicht vorhanden. Hinzu kommt noch, daß auch die Anlagerung von Halogen und Halogenwasserstoff in der Regel nicht nur in einem Sinn erfolgt, sondern zur Bildung der beiden Raumisomeren führt.

Es bleibt somit die Tatsache bestehen, daß Anlagerungen an Äthylen-derivate in zweifacher Weise erfolgen können, und daraus folgt nach wie vor, daß Additions- und ebenso auch Abspaltungs-Reaktionen kein sicheres Mittel zur Konfigurationsbestimmung bieten.

Auch die Versuche Sudboroughs⁴⁾, aus der Esterifizierungs-geschwindigkeit stereoisomerer Säuren deren Konfiguration zu bestimmen, haben nicht zu einem unzweideutigen Ergebnis geführt. Allerdings wurde an substituierten Zimtsäuren festgestellt, daß in bestimmten Fällen die *trans*-Formen sich leichter esterifizieren lassen als die *cis*-Derivate, aber in anderen ist die Esterifizierungs-geschwindigkeit der Raum-isomeren praktisch gleich. Der Schluß, daß die der festen Crotonsäure verwandte Tiglinsäure, weil sie rascher Ester bildet als Angelicasäure, die *trans*-Modifikation sei, ist daher nicht zwingend; auch ist es fraglich, ob man von stereoisomeren Säuren der Form R.CH:CH.CO₂H und deren Substitutionsprodukten auch dann ein analoges Verhalten erwarten darf, wenn R einmal ein Alkyl, das andere Mal aber ein Aryl ist.

Aus dem gleichen Grunde gewähren auch die Arbeiten Stoermers über die Umlagerung stereoisomerer Verbindungen durch ultraviolettes Licht keinen Aufschluß über die Konfiguration der Croton-säuren, zumal im Gegensatz zur Zimtsäure die feste Crotonsäure selber wenig Neigung zeigt, in die labile Isocrotonsäure überzugehen, diese Reaktion vielmehr erst beim Amid glatt verläuft⁵⁾.

Auch physikalisch-chemische Methoden sind gelegentlich zur Lösung des Problems herangezogen worden. So glaubte I. Traube⁶⁾ aus dem molekularen Lösungsvolumen der Natriumsalze beider Croton-säuren folgern zu dürfen, daß in der festen Crotonsäure die *cis*-Form vorliege. Gegen diesen Schluß ist wiederum der Einwand zu erheben, daß Beziehungen, die zwischen stereoisomeren Zimtsäuren und ähnlichen Verbindungen oder zwischen Substanzen wie Fumarsäure und Maleinsäure bestehen, nicht ohne weiteres für die Croton-säuren mit ihrem elektropositiven β-ständigen Substituenten zu gelten brauchen.

Umgekehrt sehen Bruni und Gorni⁷⁾ in der Tatsache, daß Bernsteinsäure mit Fumarsäure und Buttersäure mit Crotonsäure feste Lösungen bilden, einen Beweis für die fumaroide Struktur der festen Crotonsäure, da Buttersäure und Bernsteinsäure ähnlich gebaut seien.

⁴⁾ Sudborough und Lloyd, Soc. 73, 81 [1898]; Sudborough und Davies, Soc. 95, 975 [1909].

⁵⁾ Stoermer und Stockmann, B. 47, 1786 [1914]; Stoermer und Robert, B. 55, 1030 [1922].

⁶⁾ A. 290, 88 ff. [1896].

⁷⁾ R. A. L. [5] 8, I 461 [1899]; 13, I 629 [1904].

Man wird aber auch dieser Beobachtung günstigenfalls nur den Wert eines Wahrscheinlichkeits-Argumentes beilegen.

Wir selber haben versucht, mit Hilfe der Spektrochemie eine Entscheidung herbeizuführen, haben aber das Ziel auf diesem Wege gleichfalls nicht erreicht. Zwar sprechen unsere Beobachtungen, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden soll, zugunsten der Anschauung, daß die gewöhnliche Crotonsäure die *trans*-Form sei, die optischen Unterschiede zwischen den beiden Isomeren und ihren Estern sind aber so gering, daß sie keine sichere Grundlage für einen bestimmten Schluß bilden.

Bei dieser Sachlage schien es uns erwünscht, zu versuchen, ob sich nicht auf chemischen Wege ein Beweis für die Konfiguration der Crotonsäuren erbringen lasse, der die Unsicherheiten der früheren vermeidet. Es durften also nur Reaktionen gewählt werden, bei denen die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome der Säuren nicht unmittelbar beteiligt waren, die Gefahr von Umlagerungen und abnormen Vorgängen also geringer erschien.

Wir dachten zuerst daran, das Verhältnis der bekannten »γ-Chlor-crotonsäure⁸⁾ zu den beiden Crotonsäuren festzustellen und die Fähigkeit dieses Chlorerivates zur Lactonbildung zu untersuchen, gaben diese Absicht aber auf, da das Studium der Literatur über Säuren vom Typus der β-Trichloracetyl-acrylsäure, der sog. Trichlor-phenomalsäure, und verwandter Substanzen lehrte, daß die geplanten Versuche schwerlich zu einem entscheidenden Ergebnis führen würden.

Schließlich wählten wir die leicht zugängliche γ,γ,γ-Trichlor-crotonsäure⁹⁾ als Ausgangsmaterial. Gelang es, diese Substanz einerseits in Fumar- oder Maleinsäure überzuführen und andererseits zu einer der beiden Crotonsäuren zu reduzieren, so durfte man bei genügend glattem Verlauf beider Prozesse hoffen, auf diese Weise die Konfiguration der Crotonsäuren feststellen zu können.

Die praktische Durchführung dieses einfachen Gedankens bot mehr Schwierigkeiten, als wir erwartet hatten. Bei den zunächst unternommenen Versuchen, die Trichlor-crotonsäure in eine Dicarbonsäure zu verwandeln, bildete die große Empfindlichkeit der Säure gegen Alkali ein Hindernis. Wenn man verd. Natronlauge unter verschiedenen Bedingungen auf die freie Säure oder ihren Athylester oder ihr Amid einwirken ließ, färbten sich die Mischungen regelmäßig tief braun, und es war nicht möglich, die Umwandlung der Gruppe .C Cl₃ in .CO₂H ohne weitgehende Nebenreaktionen durchzuführen. Auch längeres Schütteln einer alkoholischen Lösung von Trichlor-crotonsäure-amid mit frisch gefälltem Silberoxyd lieferte kein brauchbares Ergebnis. Erwähnt sei noch, daß die freie Trichlor-crotonsäure durch kochendes Wasser in eine gut krystallisierte chlorhaltige Verbindung von saurem Charakter verwandelt wird, deren nähere Untersuchung noch aussteht.

Da Fittig bei seinen ausgedehnten Arbeiten über die Olefin-monocarbonsäuren vielfach heiße 60-proz. Schwefelsäure benutzt hat, um β,γ-ungesättigte Säuren in Lactone zu verwandeln, wandten wir dieses

⁸⁾ Lespieau, Bl. [3] 33, 466 [1905].

⁹⁾ Auwers und Schmidt, B. 46, 490 [1913].

Mittel auf die gechlorte Crotonsäure an, um zu prüfen, ob etwa auch in diesem Fall ein Lacton, d. h. das asymmetrische Chlorid der Maleinsäure H.C.CCl_3 $\parallel >\text{O}$, oder ein weiteres Umwandlungsprodukt dieses Körpers entstehe. Der Versuch lieferte in vorzüglicher Ausbeute Fumarsäure.

Als Konfigurationsbeweis war eine Reaktion, die sich bei einer Temperatur von 160—180° abgespielt hatte, natürlich nicht zu verwerten, aber sie gab einen Fingerzeig für die weitere Untersuchung. Man ließ nunmehr konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur auf Trichlor-crotonsäure einwirken und fand, daß auch unter diesen Bedingungen, nur entsprechend langsamer, nämlich im Laufe mehrerer Tage oder Wochen, die gechlorte Säure ohne nachweisbare Bildung von Nebenprodukten glatt in Fumarsäure übergeführt wird. Der Versuch wurde mehrfach, z. T. auch bei schwach erhöhter Temperatur — etwa 30° —, mit dem gleichen Erfolg wiederholt; Maleinsäure konnte neben der Fumarsäure in keinem Fall nachgewiesen werden.

Sollte aus diesem Ergebnis ein Schluß auf den räumlichen Bau der Trichlor-crotonsäure gezogen werden, so mußte zuvor geprüft werden, wie sich Maleinsäure unter den gleichen Versuchsbedingungen verhält. Der Einfluß von Mineralsäuren auf diese Verbindung ist namentlich von Skraup¹⁰⁾ eingehend untersucht worden. Von seinen Beobachtungen sind für den vorliegenden Fall besonders zwei von Wichtigkeit: erstens fand er, wie schon Kekulé, daß Schwefelsäure auffallend wenig umlagernd auf Maleinsäure einwirkt, und zweitens stellte er fest, daß bei der Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure durch Salzsäure als Nebenprodukt stets Monochlor-bernsteinsäure auftritt.

Unsere Vergleichsversuche mit reiner Maleinsäure bestätigten durchaus die geringe Wirkung der konz. Schwefelsäure, denn selbst nach Wochen war, wenn der Versuch bei Zimmertemperatur durchgeführt wurde, Fumarsäure höchstens in Spuren entstanden. Ebenso wurde Maleinsäure durch kurzes Kochen mit 60-proz. Schwefelsäure nicht merklich verändert, während beispielsweise Isocrotonsäure bei gleicher Behandlung quantitativ in feste Crotonsäure überging.

Es war jedoch zu berücksichtigen, daß bei der Überführung der Trichlor-crotonsäure in Fumarsäure Salzsäure entsteht und diese Säure die Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure besonders begünstigt. Indessen blieb auch eine Lösung von maleinsaurem Natrium und Kochsalz, in der Maleinsäure und Salzsäure im Entstehungszustand aufeinander trafen, bei gewöhnlicher Temperatur wochenlang klar, während sich aus einer Lösung von Trichlor-crotonsäure von gleicher Konzentration schon nach wenigen Tagen Fumarsäure abschied. Um die Bedingungen in beiden Versuchsreihen noch ähnlicher zu gestalten, trug man bei einem neuen Versuch ein Gemisch von maleinsaurem Natrium und 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-keto-dihydrobenzol in konz. Schwefelsäure ein, so daß, ähnlich wie bei der Umwandlung der gechlorten Crotonsäure in Fumarsäure, die Salzsäure sich innerhalb eines längeren Zeitraums allmählich bildete. Wiederum blieb die Maleinsäure fast unverändert; nur sehr geringe Mengen von Fumarsäure entstanden.

¹⁰⁾ M. 12, 107 [1891].

säure hatten sich gebildet. Dieser Befund steht übrigens keineswegs im Widerspruch zu den Skraupschen Beobachtungen, denn schon Anschütz¹¹⁾ hat festgestellt, daß trockner Chlorwasserstoff selbst bei etwas erhöhter Temperatur so gut wie ohne Einwirkung auf Maleinsäure ist.

Wurde ein Gemisch von Maleinsäure und Kochsalz mit Schwefelsäure gekocht, so entstand Fumarsäure in größerer Menge, jedoch war auch dann noch Maleinsäure nachweisbar.

Chlor-bernsteinsäure trat bei keinem der zahlreichen Umwandlungsversuche, die mit der Trichlor-crotonsäure angestellt wurden, in nachweisbarer Menge auf. Nur einmal konnte ein chlorhaltiges Produkt isoliert werden, das z.T. bei etwa 170° schmolz, also möglicherweise etwas von jener Substanz enthielt, jedoch reichte seine Menge nur zur Schmelzpunkts-Bestimmung aus. Wäre aus der Trichlor-crotonsäure zunächst Maleinsäure hervorgegangen, so hätten nach den Beobachtungen der früheren Forscher reichlichere Mengen von Chlor-bernsteinsäuren entstehen müssen; spurenweise konnte sich diese Säure aber auch aus Fumarsäure gebildet haben, da sich Chlorwasserstoff auch an diese Säure, wenn auch erheblich schwieriger, anlagert.

Aus der Gesamtheit unserer zahlreichen Versuche haben wir somit die Überzeugung gewonnen, daß die Trichlor-crotonsäure unmittelbar in Fumarsäure übergeht, denn andernfalls hätte das Reaktionsprodukt neben dieser Säure nennenswerte Mengen von Maleinsäure und Chlor-bernsteinsäure enthalten müssen. Da auch im übrigen nichts darauf hindeutet, daß bei der Reaktion eine molekulare Umlagerung stattfindet, halten wir die fumaroide Konfiguration der Trichlor-crotonsäure für erwiesen.

Wir wandten uns darauf der Reduktion der Trichlor-crotonsäure zu. Auch bei diesen Versuchen stießen wir anfangs auf Schwierigkeiten. Natrium-amalgam wirkte zwar auf eine annähernd neutrale Lösung der Säure kräftig ein, aber es gelang nicht, die Reaktion so zu leiten, daß alles Chlor herausgenommen wurde, ohne daß gleichzeitig die Doppelbindung angegriffen wurde, vielmehr entstanden Gemische von gesättigter und ungesättigter Substanz, deren Zerlegung in ihre möglichen Bestandteile: Buttersäure, Crotonsäure und Isocrotonsäure wir nicht versuchten, da sie sich schwerlich mit der erforderlichen Genauigkeit hätte durchführen lassen. Nicht besser verliefen Versuche, den Äthylester der Säure mit Natrium- oder Aluminium-amalgam oder das Amid mit Natrium-draht und feuchtem Äther zu reduzieren. Weitere Versuche mit Zinkstaub und Essigsäure lehrten dann, daß es mit diesem Reaktionsgemisch leicht gelingt, der Trichlor-crotonsäure oder ihren Estern nur ein Chloratom zu entziehen, also die γ, γ -Dichlor-crotonsäure und deren Ester zu erhalten. Diese Säure ließ sich aber im Gegensatz zum Trichlorerivat mit Natrium-amalgam glatt reduzieren: neben wenig Buttersäure entstand in fast quantitativer Ausbeute die feste Crotonsäure. Isocrotonsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Wieder erhebt sich die Frage, ob bei dieser Reaktion mit der Möglichkeit einer molekularen Umlagerung zu rechnen ist. Wenn man sich erinnert, daß die α -Chlor- und α -Brom-isocrotonsäure durch Natrium-amal-

¹¹⁾ B. 18, 1947 [1885].

gam ebenso glatt zu fester Crotonsäure reduziert werden wie ihre Stereoisomeren, die α -Chlor- und α -Brom-crotonsäure, könnte man zur Bejahung jener Frage neigen. Berücksichtigt man aber andererseits die Tatsache, daß die β -Chlor-isocrotonsäure bei dem gleichen Prozeß neben fester Crotonsäure reichlich Isocrotonsäure liefert, und bedenkt man, daß sich bei der Reduktion der Trichlor-crotonsäure der Ersatz des Halogens nicht, wie in den anderen Fällen, an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen abspielt, so wird man anders urteilen und eine Atomverschiebung bei dieser Reaktion zum mindesten für sehr unwahrscheinlich ansehen.

In der Tat bietet das verschiedene Verhalten der einzelnen halogenierten Säuren bei der Reduktion dem Verständnis keine Schwierigkeiten. Wird ein α -Halogenderivat reduziert, so wird vorübergehend ein Radikal mit einer freien Valenz am α -Kohlenstoff entstehen. Stellt dieses Radikal eine »unbegünstigte« Konfiguration dar, so wird die verhältnismäßig locker haftende Carboxylgruppe diese Gelegenheit benutzen, um vor Zutritt des Wasserstoffs an jene Valenz hinüberzugleiten, und es entsteht auf diese Weise ein Reduktionsprodukt von anderem räumlichen Bau:



Befindet sich das Halogenatom X in β -Stellung, so muß, wenn wiederum ein Reduktionsprodukt von andersartiger Konfiguration gebildet werden soll, das Radikal R, im Falle der Crotonsäure-Derivate also Methyl, seinen Platz vertauschen:

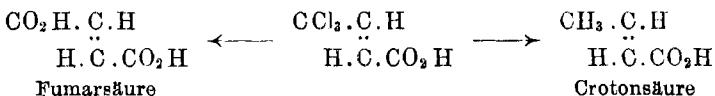


Da aber Alkyle am Kohlenstoff fester haften als Carboxyl, wird diese Verschiebung weniger leicht eintreten, und man erhält daher ein Gemisch beider Raumisomeren.

Sobald das Halogen fern von der Doppelbindung steht, kann sein Austausch gegen Wasserstoff keinen Anlaß mehr zu einer Umlagerung an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen geben; es wird daher ausschließlich ein Reduktionsprodukt von gleichem räumlichen Bau entstehen.

Im übrigen wird nicht nur bei der Reduktion, sondern auch bei anderen Umsetzungen der Säuren vom Typus $\text{R.CH:CX.CO}_2\text{H}$ und $\text{R.CX:CH.CO}_2\text{H}$ der elektrochemische Charakter der Gruppe R und ihre Haftfestigkeit eine Rolle spielen, so daß man beispielsweise von den Derivaten der Crotonsäuren und der Zimtsäuren nicht ein völlig gleiches Verhalten erwarten darf. Auf Einzelheiten wollen wir an dieser Stelle nicht eingehen.

Auf Grund unserer Beobachtungen und der gegebenen Darlegungen sind wir der Ansicht, daß das Schema



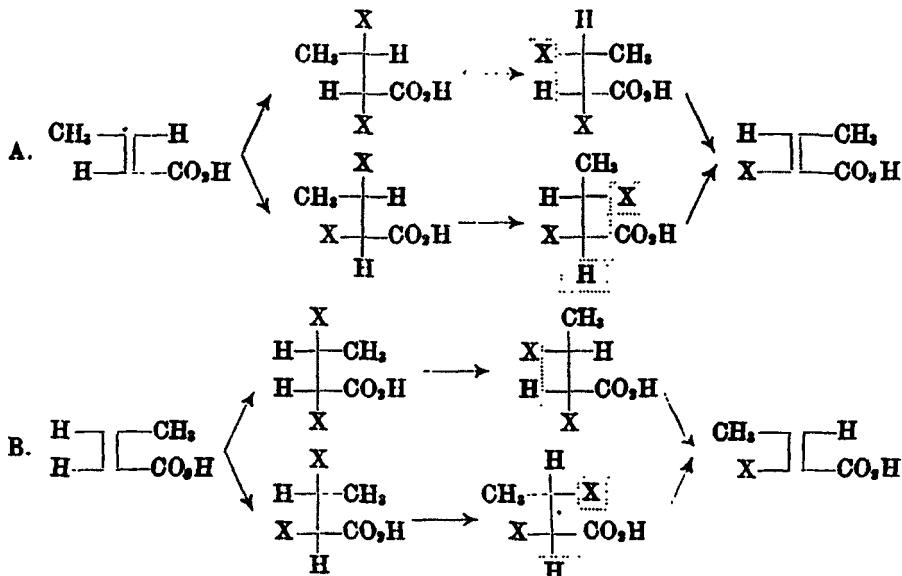
die tatsächlichen Beziehungen der drei Verbindungen richtig wiedergibt, die feste Crotonsäure demnach die *trans*-Form und die Isocrotonsäure die *cis*-Form darstellt.

Von dieser Grundlage aus ist es nun auch möglich, ohne Willkür die Raumformen der halogenierten Crotonsäuren zu bestimmen, wenn man zwei Erfahrungstatsachen benutzt und eine Annahme macht, deren Richtigkeit kaum bestritten werden dürfte.

Die erste Tatsache ist der hundertfach bestätigte Satz, daß in den Molekülen der organischen Verbindungen die elektrochemischen Gegensätze oder Unterschiede nach einem Ausgleich streben, und daher regelmäßig die Form vor allen möglichen begünstigt ist, in der dies am vollkommensten gelungen ist.

Zweitens ist, namentlich durch die Untersuchungen von Michael, festgestellt, daß Anlagerung und Abspaltung bei Athylen- und Acetylen-Derivaten, solange es sich um Halogen und Halogenwasserstoff handelt, »normalerweise« in gleicher Stellung erfolgen. Ob dies die *cis*- oder die *trans*-Stellung ist — der Punkt, um den sich der Streit zwischen Michael und Wislicenus hauptsächlich drehte —, ist für die folgenden Betrachtungen gleichgültig; wesentlich ist nur, daß bei Annahme von *cis*-Addition auch der Austritt von Halogenwasserstoff in *cis*-Lage vor sich geht, und entsprechend umgekehrt bei der entgegengesetzten Annahme.

Aus diesen Voraussetzungen folgt mit Notwendigkeit, daß aus jeder der beiden Crotonsäuren durch Anlagerung von Halogen und Wiederabspaltung des β -ständigen Halogens als Halogenwasserstoff ein α -Halogenederivat der stereoisomeren Form entstehen muß, wie es schon Wislicenus lehrte. In der Tat zeigen die beiden Schemata:



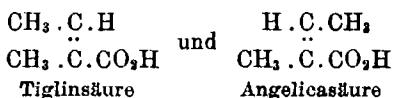
daß man sowohl mit der alten Wislicenus'schen Anschauung (A), wie mit der von Michael bevorzugten Auffassung (B) zu dem gleichen Ergebnis kommt. Die Konfiguration der verschiedenen α -Chlor- und -Brom-crotonsäuren ist damit bestimmt.

Von den beiden β -Chlor-crotonsäuren liefert bei der Reduktion mit Natrium-amalgam die eine ausschließlich feste Crotonsäure, die andere

ein Gemisch der beiden Crotonsäuren nebst wenig Tetrolsäure. Man wird behaupten dürfen, daß bei Reaktionen, die sich bei niedriger Temperatur ohne Anwendung gewaltsamer Mittel abspielen, unter Umständen wohl die labile Isocrotonsäure in ihr Isomeres übergehen könne, nicht aber umgekehrt die feste Säure in die labile *allo*-Form. Die chlorierte Säure, unter deren Reduktionsprodukten sich die Isocrotonsäure findet, muß daher mit ihr in dieselbe Reihe gehören.

Die Formeln, zu denen man auf Grund dieser Betrachtungen für die Monohalogen-Derivate der Crotonsäuren gelangt, sind die gleichen, die Michael und Pfeiffer, z.T. aus anderen Voraussetzungen, entwickelt haben. Auf die zweifach halogenierten Crotonsäuren gehen wir hier nicht ein, da die Untersuchung dieser Verbindungen noch lückenhaft ist.

Da das Verhältnis zwischen Tiglinsäure und Angelicasäure in weitgehender Weise dem zwischen Croton- und Isocrotonsäure entspricht, muß man jenen Verbindungen die Raumformeln:



erteilen, wiederum in Übereinstimmung mit Pfeiffer. Auch Sudborough und Davies¹²⁾ sind auf Grund der Esterifizierungs-Geschwindigkeiten beider Säuren für diese Formeln eingetreten, da die langsamere Veresterung der Angelicasäure darauf hindeutet, daß in ihrem Molekül sich das β -ständige Methyl in Nachbarstellung zur Carboxylgruppe befindet.

Man hat bekanntlich vielfach versucht, auch aus den physikalischen Konstanten stereoisomerer Verbindungen ihre Konfiguration zu erschließen, und hat damit gewisse Erfolge erzielt. Hinsichtlich der Crotonsäuren und ihrer Derivate hat besonders Michael¹³⁾ Betrachtungen über den Zusammenhang zwischen räumlichem Bau und physikalischen Eigenschaften angestellt. Die Rücksicht auf den hier zur Verfügung stehenden Raum verbietet es, die sehr weitgehenden Spekulationen Michaels hier ausführlich zu erörtern und zu seinen Ansichten im einzelnen Stellung zu nehmen. Wir beschränken uns darauf, im Folgenden für die beiden Crotonsäuren, ihre Monochlorderivate, die Tiglinsäure und Angelicasäure, sowie für die Äthylester aller dieser Säuren einige wenige ausgewählte Konstanten zusammenzustellen und zu prüfen, ob diese Zahlenwerte zugunsten der von uns vertretenen räumlichen Formeln der verschiedenen Verbindungen sprechen. Daran schließt sich von selbst die Frage, wie weit die einzelnen Konstanten als Hilfsmittel für die Konfigurationsermittlung angesehen werden können.

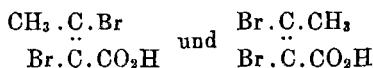
Die Zahlen der folgenden Tabelle stellen meist Mittelwerte aus den vermutlich zuverlässigsten Beobachtungen dar. Die Unsicherheit ist in keinem Fall so groß, daß dadurch das Größenverhältnis irgendeiner Konstante eines Paares von Isomeren etwa in das Gegenteil verkehrt werden könnte. Erheblich fehlerhaft ist nur der Wert der Konstanten K für Isocrotonsäure, da das betreffende Präparat stark durch feste Crotonsäure verunreinigt war. Der wahre Wert muß wesentlich höher liegen.

¹²⁾ Soc. 95, 976 [1909].

¹³⁾ Am. Soc. 40, 704, 1674 [1918].

Name	Formel	Schmp.	K	Äthylester		
				Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}
Crotonsäure	$\text{CH}_3\text{C}\text{H}$ $\text{H.C.CO}_2\text{H}$	72°	0.00204	189°	0.919	1.4247
Isocrotonsäure	H.C.CH_3 $\text{H.C.CO}_2\text{H}$	15°	0.00360	130°	0.924	1.4254
Tiglinsäure	$\text{CH}_3\text{C}\text{H}$ $\text{CH}_3\text{C.CO}_2\text{H}$	65°	0.00096	152°	0.924	1.4350
Angelicasäure	H.C.CH_3 $\text{CH}_3\text{C.CO}_2\text{H}$	45°	0.00501	142°	0.917	1.4304
α -Chlor-crotonsäure . .	$\text{CH}_3\text{C}\text{H}$ $\text{Cl.C.CO}_2\text{H}$	99°	0.072	73° (15'')	1.108	1.4530
α -Chlor-isocrotonsäure . .	H.C.CH_3 $\text{Cl.C.CO}_2\text{H}$	66°	0.158	63° (15'')	1.100	1.4527
β -Chlor-crotonsäure . .	$\text{CH}_3\text{C.Cl}$ $\text{H.C.CO}_2\text{H}$	94°	0.0144	77° (15'')	1.106	1.4587
β -Chlor-isocrotonsäure . .	Cl.C.CH_3 $\text{H.C.CO}_2\text{H}$	61°	0.00947	60° (15'')	1.087	1.4538

Bei der Betrachtung der Tabelle fällt zunächst die schon oft hervorgehobene Regelmäßigkeit der Schmelzpunkte in die Augen, die nur einen Sonderfall der allgemeinen Gesetzmäßigkeit darstellt, daß fumaroide Formen höher schmelzen als maleinoide. Indessen gilt diese Regel keineswegs ausnahmslos. Beispielsweise schmilzt die α, β -Dibrom-isocrotonsäure (Schmp. 120°) höher als das Isomere der Crotonsäure-Reihe (Schmp. 94°), und von den Derivaten der beiden β -Chlor-crotonsäuren haben bald die fumaroiden, bald die maleinoiden Formen den höheren Schmelzpunkt. Man braucht sich über diese »Unregelmäßigkeiten« nicht zu wundern, denn sie erscheinen nur als solche, weil man gewohnheitsgemäß die zunächst nur für den Bau der Stammsubstanzen geltenden Bezeichnungen »cis« und »trans« oder »fumaroïd« und »maleinoid« mit einer gewissen Willkür auf sämtliche Derivate überträgt, obwohl durch den Eintritt von Substituenten die räumlichen Verhältnisse im Molekül gänzlich verändert werden können. Man braucht z. B. nur die Formeln der beiden Dibrom-crotonsäuren:



miteinander zu vergleichen, um zu erkennen, daß die gegenseitige Lage der beiden schweren Bromatome für die Eigenschaften der Verbindungen von größerem Einfluß sein kann, als die räumlichen Beziehungen zwischen Methyl und Carboxyl. In solchen Fällen verlieren daher die Bezeichnungen »cis« und »trans« ihre ursprüngliche sachliche Bedeutung und dienen mehr zur Kennzeichnung der formalen Zugehörigkeit von Substanzen zu der einen oder der anderen Reihe, ähnlich wie es den Präfixen »d-« und »l-« in der Zuckergruppe ergangen ist.

Praktisch folgt aus dem Gesagten, daß man nur bei den Stammsubstanzen mit genügender Sicherheit aus dem Verhältnis der Schmelzpunkte auf die Konfiguration schließen kann, wenn auch die Regel bei zahlreichen Derivaten erhalten bleibt und daher in vielen Fällen wenigstens als Wahrscheinlichkeitsargument verwertet werden darf.

Verwandt mit der besprochenen Gesetzmäßigkeit ist die Erscheinung, daß fumaroide Formen höher sieden als maleinoide. Das gilt nicht nur für die in der Tabelle aufgeführten Ester, sondern auch für die zugehörigen freien Säuren, soweit Angaben in der Literatur darüber vorliegen. Es ist das Verdienst von Stoermer¹⁴⁾, zuerst auf dieses Verhältnis zwischen Konfiguration und Siedepunkt nachdrücklich hingewiesen zu haben, und es wurde seinerzeit gezeigt¹⁵⁾, daß in der Gruppe der Zimtsäure diese Stoermersche Regel die einzige ist, die nach den bisherigen, damals bereits 19 Paare von Isomeren umfassenden Beobachtungen ausnahmslos zutrifft, während bei den sonstigen Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und räumlichem Bau dieser Substanzen vereinzelte Abweichungen auftreten. Ob sich die Stoermersche Regel in der Acrylsäure-Reihe ebenso bewährt, steht noch nicht außer Frage, da das Beobachtungsmaterial vorläufig nicht genügend umfangreich ist. Es wird der Mühe wert sein, dies näher zu prüfen, da man nach den Erfahrungen bei den Zimtsäuren hoffen darf, daß diese Gesetzmäßigkeit sich als ein, wenn auch vielleicht nicht unfehlbares, so doch jedenfalls sehr wertvolles Mittel zur Konfigurationsbestimmung erweisen wird. Auch ist es theoretisch von nicht geringem Interesse, daß das Siedepunktsverhältnis der Stammsubstanzen anscheinend so wenig durch den Eintritt von Substituenten verändert wird.

Bei Gelegenheit von Untersuchungen über die physikalischen Konstanten einfacher hydro-aromatischer Verbindungen hat der eine von uns¹⁶⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß die *cis*-Formen im allgemeinen vor den *trans*-Isomeren durch größere Dichte und höhere Brechungsindices ausgezeichnet seien. In welchem Umfang dies bei jenen Substanzen tatsächlich zutrifft, steht noch dahin. Für die Ester der beiden Crotonsäuren besteht diese Beziehung, denn das Isoderivat mit *cis*-Stellung von Methyl und Carboxyl ist spezifisch schwerer und bricht das Licht stärker. Aber schon bei den Estern der Tiglinsäure und Angelicasäure kehrt sich das Verhältnis um, und ebenso ist es bei den beiden Paaren von chlorierten Estern: in allen diesen Fällen sind Dichte und Brechungsindices der *cis*-Formen kleiner. Es geht daraus hervor, daß für diese beiden Konstanten, im Gegensatz zu den Siedepunkten und bis zu einem gewissen Grad auch zu den Schmelzpunkten, nicht die gegenseitige Lage von Methyl und Carboxyl von ausschlaggebendem Einfluß ist, sondern es auf die Verteilung der gesamten Masse des Moleküls ankommt. Daß dabei die Annäherung zweier Methyle aneinander das spez. Gewicht und das Brechungsvermögen stärker erhöht als die Nachbarschaft von Methyl und Carboxyl, erscheint besonders bemerkenswert.

Theoretisch könnte man vielleicht erwarten, durch sorgfältige Untersuchungen an einer großen Zahl von homologen Acrylsäuren und deren Derivaten den Einfluß der einzelnen Substituenten und ihrer Stellung

¹⁴⁾ vergl. z. B. B. 53, 1283, 1289 [1920].

¹⁵⁾ Auwers und Schmellenkamp, B. 54, 624 [1921]. ¹⁶⁾ A. 420, 92 [1919].

zueinander auf jene Konstanten festzustellen und die sich etwa ergeben den Regeln dann praktisch verwerten zu können. Nach den Beobachtungen in der Zimtsäure-Gruppe¹⁷⁾ ist jedoch auf ein brauchbares Ergebnis kaum zu hoffen. Es genügt auf die befremdende Tatsache hinzuweisen, daß die Äthylester der beiden Zimtsäuren gleiche Dichte besitzen, räumliche Umlagerung verhältnismäßig großer Massen in diesem Fall also auf jene Konstante ohne Einfluß ist.

Aussichtsreicher erscheint die Verwertung der Dissoziationskonstante für die Ermittelung der Konfiguration. Die Tabelle zeigt, daß im allgemeinen die Isoderivate höhere K-Werte besitzen. Die einzige Ausnahme — bei den β -Chlor-crotonsäuren — stört die Regel nicht, da der Grund der Abweichung klar zutage liegt: die größere Annäherung des negativen Chloratoms an die Carboxylgruppe muß nach einer vielfach bestätigten Gesetzmäßigkeit die β -Chlor-crotonsäure zur stärkeren Säure machen¹⁸⁾. Das zurzeit vorliegende Beobachtungsmaterial reicht allerdings bei weitem noch nicht aus, um sichere Schlüsse zu gestatten; um so mehr ist seine baldige Vermehrung durch systematische Untersuchungen zu wünschen, da man mit einiger Wahrscheinlichkeit darauf rechnen darf, in den Dissoziationskonstanten ein weiteres wertvolles Hilfsmittel zur Konfigurations-Bestimmung zu erhalten.

Die Tatsache, daß Crotonsäure und Tiglinsäure schwächere Säuren sind als ihre Isomeren, hat dazu beigetragen, daß man früher diese Säuren als *cis*-Formen auffaßte, denn man glaubte, daß die Annäherung des »positiven« Methyls an die Carboxylgruppe den sauren Charakter der beiden Verbindungen abschwäche. Ähnliche Betrachtungen haben auch bei der Verteilung der Raumformeln auf die beiden α -Chlor-crotonsäuren eine Rolle gespielt¹⁹⁾. Es mag sein, daß diese Vorstellung bis auf den heutigen Tag noch nachgewirkt hat, indem man gefühlsmäßig eine Säure mit Nachbarstellung des »positiven« Methyls und »negativen« Carboxyls als elektrochemisch ausgeglichener ansah und darum geneigt war, diese Konfiguration der stabileren Crotonsäure zuzuschreiben. Nun verstärkt zwar bekanntermaßen der Eintritt von Alkylen den basischen Charakter von Ammoniak und Aminen bzw. der zugehörigen Ammoniumhydroxyde; aber daraus folgt nicht, daß in stickstoff-freien Körpern jene Radikale die gleiche Wirkung ausüben müssen. Hauptsächlich dürfte die landläufige Vorstellung von der »positiven« Natur der Alkyle sich dadurch herausgebildet haben, daß man sie vielfach in Gegensatz zu den im allgemeinen »negativen« Arylen stellte, während man sich über das elektrochemische Verhältnis zwischen Alkylen und Wasserstoff weniger Gedanken machte. Da *o*-Toluylsäure erheblich stärker als Benzoesäure ist, Methyl in diesem Fall also ausgesprochen als »negativer« Substituent wirkt, ist es durchaus verständlich, daß auch diejenige Crotonsäure, in der Methyl dem Carboxyl benachbart ist, d. h. die *Isocrotonsäure*, sich als stärkere Säure erweist²⁰⁾.

¹⁷⁾ Auwers und Schmellenkamp, a. a. O.

¹⁸⁾ vergl. Michael, Am. Soc. 40, 709 [1918].

¹⁹⁾ Ostwald, Ph. Ch. 3, 242, 244 [1889].

²⁰⁾ Näheres über die »Natur der Radikale« findet man u. a. bei Vorländer (A. 320, 99 [1902]). Bemerkt sei noch, daß auch Michael bei seinen Spekulationen das Methyl nicht als »positives« Radikal betrachtet, sondern stark die »negative« Natur von dessen Kohlenstoffatom hervorgeht.

Damit verschwindet ein Bedenken gegen die Michael-Pfeifferschen Formeln der Crotonsäuren, das vielleicht noch in manchen Kreisen bestand. Zusammenfassend kann man somit sagen, daß die physikalischen Eigenschaften der beiden Säuren und ihrer hier behandelten Derivate zum großen Teil jene Formeln stützen und ihnen keinesfalls widersprechen. Chemische und physiko-chemische Argumente stehen also in bestem Einklang miteinander, so daß ernstliche Zweifel an dem räumlichen Bau der Verbindungen nicht mehr möglich erscheinen.

Nachdem sich die von Michael und Pfeiffer vertretene Ansicht, daß Anlagerung von Halogen und Halogenwasserstoff normalerweise in *trans*-Stellung erfolge, als richtig erwiesen hat, fragt es sich, ob diese Erkenntnis tatsächlich, wie Werner und Pfeiffer folgern, dazu nötigt, unsere gebräuchlichen Vorstellungen über Einzelvalenzen und mehrfache Bindungen aufzugeben und damit auch die üblichen Struktur- und Raumformeln durch andere zu ersetzen. Soweit sich die Kritik gegen die Valenz als »gerichtete Einzelkraft« wendet, wird sie kaum noch Widerspruch erfahren. Denn die Valenzstriche in unseren Formeln dienen im wesentlichen doch nur dazu, ein bequemes und anschauliches Bild von der Reihenfolge und der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül zu geben, ohne daß man sie als Sonderkräfte aufzufassen braucht, die nur nach bestimmten Richtungen wirken. Schon die allgemein geteilte Ansicht, daß jedes Atom eines Moleküls seine Affinität nicht nur gegen das Element, mit dem es unmittelbar verbunden erscheint, betätigt, sondern auch mit allen übrigen in stärkerer oder schwächerer Wechselwirkung steht, ist mit jener Auffassung unverträglich. Bei dem Übergang einer doppelten Bindung in eine einfache oder einer dreifachen in eine doppelte werden daher nicht bestimmt lokalisierte Kräfte frei, eine Vorstellung, zu der freilich die van't Hoff-Wijslicenuschen Modelle leicht verführen können und verführt haben, sondern die Art der Anlagerung wird durch die im Molekül wirksamen Kräfte und die Natur der Addenden bestimmt, was unter Umständen je nach den Versuchsbedingungen zu verschiedenen Endzuständen führen kann. Sehr ins Gewicht wird hierbei u. a. auch fallen, ob vor der Anlagerung im Molekül der Stammsubstanz Verschiebungen stattfinden, die namentlich bei unbegünstigten Konfigurationen leicht eintreten können. Von besonderem Interesse sind in dieser Hinsicht die Beobachtungen von Skraup (a. a. O.) über die freiwillige Umlagerung von Maleinsäure in Fumarsäure unter der »Resonanzwirkung« anderer chemischer Prozesse.

Noch mehr verschwinden die Schwierigkeiten, die unsere gebräuchlichen Formeln von Äthylen- und Acetylen-Derivaten dem Verständnis der Anlagerungsprozesse bieten könnten, wenn man die Partialvalenzen berücksichtigt und an ihnen die Additionen beginnen läßt. Wir verweisen zu diesem Zweck auf die interessanten Ausführungen Gadamers²¹⁾ über »kettenförmige« und »ringförmige« Anlagerung, über den Einfluß des »atomistischen« oder »molekularen« Zustandes des Addenden usw. Wenn wir auch in manchen Einzelheiten anderer Ansicht sind²²⁾, so zeigen Gada-

²¹⁾ J. pr. [2] 87, 376 ff. [1913].

²²⁾ Nur ein Punkt sei hervorgehoben, weil er von grundsätzlicher Bedeutung ist: Nach Gadamer sollen durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Eruca- und Brassidinsäure-dichlorid Monochlor-eruca- und Monochlor-

märs Darlegungen doch, daß die beobachteten Erscheinungen sich auch mit unseren heutigen Formeln deuten lassen.

Man wird daher die alten Formeln zugunsten der von Pfeiffer vorgeschlagenen nur dann aufgeben, wenn diese mehr leisten. Dies ist aber nach unserem Dafürhalten nicht der Fall; im Gegenteil will uns scheinen, daß sich bei diesen rein geometrischen Konstruktionen schwerer verstehen läßt, warum sich in der Regel neben dem »normalen« *trans*-Additionsprodukt auch das *cis*-Isomere, mitunter sogar in sehr beträchtlicher Menge, bildet; ganz abgesehen davon, daß der Verlauf der Oxydation von raumisomeren Äthylen-Derivaten anscheinend dem Grundgedanken von Pfeiffers Spekulationen widerspricht.

Damit soll der durch Michael und Pfeiffer bewirkte Fortschritt in der Konfigurations-Bestimmung von Äthylen-Derivaten keineswegs in Abrede gestellt werden, denn die Betonung des Gedankens, daß im Gegensatz zu den Vorstellungen von van't Hoff und Wislicenus gewisse Anlagerungen und Abspaltungen mit Vorliebe in *trans*-Stellung stattfinden, hat wesentlich zur Klärung der Verhältnisse beigetragen und verspricht in etwas veränderter Form auch auf anderen Gebieten²³⁾ Früchte zu tragen. Es sei nur auf die jüngsten Mitteilungen von Meisenheimer²³⁾ und seinen Schülern²⁴⁾ über den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung hingewiesen, die wohl in weiten Kreisen überraschend gewirkt haben, obwohl bereits Pfeiffer²⁵⁾ auf bestimmte Möglichkeiten aufmerksam gemacht hat.

Praktisch liegen die Dinge freilich auch heute noch so, daß man mit Hilfe der verschiedenen Theorien und Hilfshypothesen wohl nachträglich den unterschiedlichen Verlauf von Anlagerungs- und Abspaltungsreaktionen verständlich machen, ihn aber nur in seltenen Fällen mit einiger Sicherheit voraussagen kann. Die einwandfreie Feststellung der Konfiguration raumisomerer Äthylen-Verbindungen wird daher auch in Zukunft nur auf anderen Wegen zu erzielen sein, wobei auf das Zusammenwirken chemischer und physiko-chemischer Methoden besonderer Wert gelegt werden muß.

Beschreibung der Versuche.

Umwandlung der γ,γ,γ-Trichlor-crotonsäure in Fumarsäure.

Von den betreffenden Versuchen, sowie von den Vergleichsversuchen mit Maleinsäure geben wir im Folgenden eine Auswahl.

a) In 5 ccm durch eine Kältemischung gekühlte konz. Schwefelsäure trug man 0.5 g Trichlor-crotonsäure ein und ließ die Lösung allmählich Zimmertemperatur annehmen. Nach 1 Stde. waren Salzsäurenebel an der Öffnung des Kölbens bemerkbar. Die Gasentwicklung nahm zu, und die Lösung färbte sich nach und nach gelblich. Um die Versuchsdauer abzukürzen, erwärmte man im Wasserbad auf höchstens 30°. Nach 2 Tagen schieden sich neben kleineren Krystallen große Platten ab, die vielleicht die von Hoogewerff und van Dorp²⁶⁾ beschriebene Verbindung von 1 Mol. Fumarsäure mit 2 Mol. Schwefelsäure darstellten. Nach

brassidinsäure entstehen, diese dann bei der Reduktion mit Natrium-amalgam unter Änderung der Konfiguration Brassidinsäure und Erucasäure liefern. Diese Ansicht halten wir für irrtümlich, denn nach Analogien wird der Konfigurationswechsel bei der Bildung der Monochlor-verbindungen stattfinden.

²³⁾ B. 54, 3206 [1921]. ²⁴⁾ H. Meis, Inaug.-Diss. Greifswald, 1922.

²⁵⁾ A. a. O., S. 62. ²⁶⁾ R. 18, 212 [1899].

14 Tagen ließ man die Lösung auf Eis tropfen und filtrierte die ausgeschiedene Fumarsäure ab. Ihre Menge betrug $0.2\text{ g} = 66\%$ d. Th.

Das Filtrat schüttelte man erschöpfend mit Äther aus, trocknete die Auszüge über Natriumsulfat und verdampfte den Äther. Der Rückstand war in der Hauptsache unveränderte Trichlor-crotonsäure, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Leichtbenzin rein erhalten wurde. Maleinsäure konnte in dem Rückstand nicht nachgewiesen werden. Eine in sehr geringer Menge vorhandene Substanz, die z. T. gegen 170° , z. T. jedoch höher schmolz, war vielleicht teilweise Chlor-bernsteinsäure, doch konnte dies nicht festgestellt werden.

b) Als man 5 g Trichlor-crotonsäure mit 30 g einer Mischung aus gleichen Raumteilen konz. Schwefelsäure und Wasser unter Rückfluß erhitzte, begann, sobald die Siedetemperatur erreicht war, eine lebhafte Salzsäure-entwicklung, und nach wenigen Minuten schieden sich kleine Krystallblättchen von Fumarsäure aus. Als man nach 15 Min. erkalten ließ, setzte sich diese Säure in solcher Menge ab, daß der Kolbeninhalt breiförmig erstarrte. Trotzdem war die Umsetzung noch nicht vollendet, denn das Filtrat lieferte bei weiterem Kochen neue Menge Fumarsäure. Maleinsäure ließ sich nicht nachweisen.

c) Als Trichlor-crotonsäure mit der 5-fachen Menge Wasser mehrere Stunden unter Rückfluß gekocht wurde, verschwand die Säure allmählich, und die Flüssigkeit färbte sich schwach gelblich. Beim Einengen auf dem Wasserbad schied sich Fumarsäure ab. Das Filtrat erstarrte im Vakuum zu einer gut krystallisierten halogenhaltigen Verbindung von saurem Charakter, die sehr hygroskopisch war. Dampfte man eine wäßrige Lösung der Substanz ein, so bildete sich wieder Fumarsäure. In reichlicher Menge entstand diese Säure, wenn man die chlorhaltige Verbindung kurze Zeit mit konz. Schwefelsäure stehen ließ und dann Wasser zugab. Die bisherigen Analysen dieses Zwischenproduktes erlauben noch keinen sicheren Schluß auf seine Zusammensetzung.

d) 0.35 g maleinsaures Natrium und 0.36 g Kochsalz gab man in 5 ccm eiskalte konz. Schwefelsäure und ließ das Gemisch erst bei Zimmertemperatur, dann bei 30° stehen. Es entwickelte sich langsam Chlorwasserstoff, aber selbst nach mehreren Wochen war die Lösung noch klar. Als man sie dann auf Eis goß, schieden sich einige Blättchen aus, deren Menge eben hinreichte, um sie an ihrem Schmelzpunkt als Fumarsäure erkennen zu lassen. Durch Ausäthern der schwefelsauren Lösung wurde ein Produkt gewonnen, das nach einmaligem Umkristallisieren bei 130° schmolz, also unveränderte Maleinsäure war.

e) Maleinsaures Natrium — aus 1 g Maleinsäure — und 1 g 1-Methyl-1-dichlormethyl-4-keto-dihydrobenzol wurden in 15 ccm kalter konz. Schwefelsäure gelöst. Das Gemisch färbte sich dunkel und ließ langsam Chlorwasserstoff entweichen. Nach 8 Tagen hatte sich noch keine Fumarsäure abgeschieden. Man verdünnte darauf mit Eiswasser, neutralisierte mit Soda, entfernte die indifferenten Beimengungen durch Äther und säuerte die eingegangene wäßrige Lösung an. Es fiel eine geringe Menge Fumarsäure aus; aus dem Filtrat wurde durch Äther unveränderte Maleinsäure ausgezogen.

f) Als man Maleinsäure mit 60-proz. Schwefelsäure kochte, war sie nach 5 Min. nicht wesentlich verändert. Erst nach 25 Min. begannen sich vereinzelte Krystalle von Fumarsäure abzuscheiden, doch wurde der größte Teil der Maleinsäure zurückgewonnen.

g) Als derselbe Versuch unter Zusatz von Kochsalz wiederholt wurde, fiel bereits nach einigen Minuten Fumarsäure aus, doch war auch in diesem Fall noch unveränderte Maleinsäure vorhanden.

h) Beim Erwärmen von 0.9 g Isocrotonsäure mit 5 ccm 60-proz. Schwefelsäure lagerte sich diese Verbindung, noch ehe der Siedepunkt des Gemisches erreicht war, in feste Crotonsäure um, von der 0.8 g in reinem Zustand gewonnen wurden. Isocrotonsäure war nicht mehr vorhanden.

Reduktion der γ, γ, γ -Trichlor-crotonsäure.

a) Mit Natrium-amalgam: In eine gekühlte Aufschlammung von 10 g Trichlor-crotonsäure in 100 ccm Wasser trug man in kleinen Anteilen 3-proz. Natrium-amalgam ein und sorgte, namentlich zu Beginn der Reaktion, daß die Flüssigkeit durch zutropfende verd. Schwefelsäure möglichst neutral gehalten wurde. Das anfangs rasch zerfließende Amalgam wirkte allmählich langsamer ein, und als nach einem Tage das $1\frac{1}{2}$ -fache der theoretisch erforderlichen Menge zugegeben war, nahm die Wasserstoffentwicklung mehr und mehr zu. Da aber eine Probe des Reaktionsgemisches noch chlorhaltig war, setzte man die Behandlung noch einige Zeit fort. Darauf säuerte man unter guter Kühlung mit Schwefelsäure 1:1 an, schüttete mit Äther aus, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte nach dem Verjagen des Äthers den Rückstand, dessen Menge 3.8 g betrug, im Vakuum.

Unter 12 mm Druck gingen 2.5 g von 68—75° über; darauf folgten 0.4 g zwischen 75° und 125°; der Rest — 0.5 g — siedete bei 125—127° und erstarrte in der Vorlage zu farblosen Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Leichtbenzin bei 37—39° schmolzen.

Die erste Fraktion war einer Brom-Titration zufolge zu etwa 90% gesättigt, enthielt aber noch einige Prozente Chlor. Der feste Körper erwies sich identisch mit der γ, γ -Dichlor-crotonsäure (s. unten).

Um die letzten Reste von Halogen aus dem Hauptprodukt zu entfernen, behandelte man es nochmals in der Kälte mit Natrium-amalgam.

Das Reduktionsprodukt war zwar nunmehr halogenfrei, siedete aber unscharf — unter 14 mm Druck bei 69—82° — und enthielt etwa 40% Buttersäure. Versuche, Crotonsäure oder Isocrotonsäure aus diesem Präparat zur Abscheidung zu bringen, blieben erfolglos.

b) Mit Zinkstaub und Essigsäure: Durch gelindes Erwärmen bringt man 10 g Trichlor-crotonsäure in 20 ccm 96-proz. Alkohol in Lösung, gibt 5 ccm Wasser und 8 g Eisessig hinzu und trägt in die auf 50—60° erwärmte Mischung Zinkstaub in kleinen Anteilen — nicht über 0.3 g — ein. Unter stürmischem Aufsieden setzt die Reaktion ein und bleibt ohne äußere Wärmezufuhr in Gang. Im Laufe von 15 Min. fügt man 4—4.5 g Zinkstaub hinzu; ein Überschuß beeinträchtigt die Ausbeute nicht. Sobald der Zinkstaub sich ohne weitere Einwirkung am Boden des Gefäßes zusammenballt, erwärmt man noch kurze Zeit, filtriert, gießt in Wasser und nimmt das Reduktionsprodukt in Äther oder Dichlor-äthylen auf. Nachdem man die Auszüge mehrfach mit Wasser durchgeschüttelt hat, trocknet man sie über Chlorcalcium und dampft sie ein.

Obwohl die γ, γ -Dichlor-crotonsäure durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist, läßt sie sich doch nicht durch Verreiben mit Lösungsmitteln und Abkühlen aus dem Reaktionsgemisch abscheiden, sondern muß durch Destillation im Vakuum abgetrennt werden. Nach einem geringen Vorlauf geht die Säure konstant über, beispielsweise unter 12 mm Druck bei 123°, und erstarrt in der Vorlage zu farblosen Prismen, die für die weitere Bearbeitung genügend rein sind, denn ihr Schmelzpunkt pflegt nur wenig unter dem der reinen Verbindung zu liegen. Die Ausbeute schwankt zwischen 50—60% d. Th. Die Beschreibung und Analysen der Dichlor-crotonsäure finden sich in der nachstehenden Mitteilung.

Reduktion der γ, γ -Dichlor-crotonsäure zu Crotonsäure.

10 g Dichlor-crotonsäure wurden — anfangs unter Eiskühlung — mit 3-proz. Natrium-amalgam behandelt, wobei durch umschichtigen Zusatz von Amalgam und verd. Schwefelsäure die Flüssigkeit stets möglichst neutral gehalten wurde. Nachdem im Laufe von 2 Tagen 350 g Amalgam, die 6 Atg. Wasserstoff entsprachen, verbraucht worden waren, machte man mit Schwefelsäure 1:1 mineralsauer, zog

mehrfach mit Äther aus, verdampfte das Lösungsmittel und vertrieb die letzten Reste in einem trocknen Luftstrom. Der Rückstand, dessen Menge 5.2 g, statt ber. 5.5 g, betrug, erstarrte zu einer ziemlich festen Masse, die man auf Ton abpreßte.

Es hinterblieben 4.1 g feste Crotonsäure, die noch Spuren von Halogen enthielt; nach einmaligem Umkristallisieren schmolz das Präparat für sich und mit Crotonsäure gemischt bei 68—70°, während chemisch reine Crotonsäure bei 72° schmilzt.

Den Tonscherben wurde im Soxhlet-Apparat durch Äther ein Produkt entzogen, das stark nach Buttersäure roch und bei 60—80° unter 14 mm Druck destillierte; dabei erstarrten die letzten Anteile im Rohr und erwiesen sich gleichfalls als feste Crotonsäure.

Um zu prüfen, ob daneben auch Isocrotonsäure entstanden sei, neutralisierte man das Säuregemisch in absol. Alkohol mit Natriumäthylat und fügte absol. Äther hinzu. Die Natriumsalze der Buttersäure und Crotonsäure schieden sich hierbei aus; in dem alkoholisch-ätherischen Filtrat, das das leicht lösliche Salz der Isocrotonsäure enthalten konnte, ließ sich kein bestimmtes Produkt nachweisen.

Es war also bei der Reduktion neben wenig Buttersäure ausschließlich feste Crotonsäure entstanden.

Marburg, Chemisches Institut.

102. K. v. Auwers und H. Wissebach: Über γ,γ,γ -Trichlor-croton-säure, γ,γ -Dichlor-crotonsäure und Maleinaldehydsäure.

(Eingegangen am 18. Januar 1923.)

Bei Gelegenheit der in der voranstehenden Abhandlung mitgeteilten Arbeit über die Konfiguration der Crotonsäuren wurden mit den in der Überschrift genannten Säuren einige Versuche angestellt, über die im Folgenden kurz berichtet werden soll.

Das Ausgangsmaterial für die dreifach gechlorten Crotonsäure, die γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-buttersäure, kann man bequemer und rascher als nach der früher¹⁾ gegebenen Vorschrift durch Kondensation von Chloral-Hydrat mit Malonsäure in Gegenwart von Pyridin darstellen.

Daß durch konz. Schwefelsäure die γ,γ,γ -Trichlor-crotonsäure²⁾ schon in der Kälte in Fumarsäure verwandelt wird, ist in der vorangehenden Arbeit mitgeteilt worden. Auch Wasser wirkt in gleicher Weise, jedoch erst bei langem Kochen.

Chlorid, Amid und Nitril der Säure lassen sich nach den üblichen Methoden gewinnen. In ihrem spektrochemischen Verhalten ähneln das flüssige Chlorid und Nitril, wie die früher untersuchten Ester der Trichlor-crotonsäure, den entsprechenden Derivaten der Stamm-säure, jedoch sind ihre spezifischen Exaltationen etwas geringer, wie an anderer Stelle näher dargelegt werden soll.

¹⁾ Auwers und Schmidt, B. 46, 487 [1913].

²⁾ Es sei bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, daß die in der neuesten Auflage des Beilsteinschen Handbuchs (II, 418) als » γ,γ,γ -Trichlor-crotonsäure« aufgeführte Verbindung in Wirklichkeit die γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-buttersäure ist. Die wahre γ,γ,γ -Trichlor-crotonsäure ist erst nach 1909 aufgefunden worden und konnte daher noch nicht in das Handbuch aufgenommen werden.