Zweiter Abschnitt.

Relative Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung aus den Silbersalzen der β -Chlorcrotonsäuren;

von

A. Michael und T. H. Clark.

Es ist oben nachgewiesen worden, dass Kohlendioxyd leichter aus den Silbersalzen der Brommalein- und Bromcitraconsäure, als aus den gleichen Salzen der Bromfumar- und Brommesaconsäure abgespalten wird, daher leichter aus den niedriger schmelzenden, maleinoiden, als aus den höher schmelzenden, fumaroiden Derivaten. Ist dieses Verhältniss auch für die einbasischen Halogensäuren gültig, so sollte das β -chlorallocrotonsäure Silber leichter, unter Kohlendioxydabgabe, beim Erhitzen zersetzt werden, als das entsprechende Salz der β -Chlorcrotonsäure und wir haben einige Versuche in dieser Richtung angestellt. Zur Ausführung der Versuche wurden gleiche Mengen der trocknen Kaliumsalze in denselben Volumen Wasser gelöst, die Lösungen in schwer schmelzbaren Röhren von annähernd gleichem Inhalt gebracht, mit wässrigen Lösungen der berechneten Menge Silbernitrats versetzt, die Röhren capillar ausgezogen und zugeschmolzen. Die Röhren wurden zuerst im kochenden Wasserbad erhitzt, wobei das Allosalz bräunlich wurde, aber es fand keine Kohlendioxydbildung statt; dann im Kochsalzbad, aber nach 1 Stunde hatte sich eine Spur Kohlendioxyd nur im Rohr mit dem Allosalze gebildet. Eine Reihe von Versuchen zeigte, dass eine namhafte Zersetzung erst bei 170° stattfand. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss man dafür sorgen, dass die beiden Röhren gleichzeitig auf genau dieselbe Temperatur erhitzt werden. Nach der Abkühlung wurden die Röhren in kaltes Wasser gestellt, mit Chlorcalcium- und Kalirohr verbunden und die Spitzen abgebrochen, wobei man durch zwei Quetschhähne dafür sorgte, dass die entweichenden Gase nur blasenweise durch die Kalilauge gingen. Bei allen Versuchen ist die Bildung von Allylen neben Kohlendioxyd beobachtet worden.

Erster Versuch. Je 1 Grm. der Kaliumsalze wurde in 20 Ccm. H_2O gelöst, mit 1,075 Grm. $AgNO_3$ in 10 Ccm. H_2O versetzt und die

Röhren 2 Stunden lang auf 160° – 180° erhitzt. Das Allosalz gab 0,0242 Grm. CO_2 , während das andere Salz 0,0174 Grm. CO_2 lieferte.

Zweiter Versuch. 0,5 Grm. der Salze, 0,538 Grm. AgNO_3 und 5 Ccm. H_2O , 1 Stunde lang auf 170° – 180° erhitzt, gaben 0,0655 Grm. CO_2 für das Allosalz und 0,0455 Grm. CO_2 für das chlorcrotonsäure Kalium.

Dritter Versuch. Die gleiche Mengen der Salze wie im 2. Versuche mit 7 Ccm. H_2O . Nach 1 Stunde bei 174° – 180° wurden 0,0968 Grm. CO_2 und 0,650 Grm. CO_2 zu Gunsten des Allosalzes erhalten.

Aus diesen Resultaten ergibt sich, dass das Salz der niedrig schmelzenden Säure etwa $1\frac{1}{2}$ Mal leichter als das Salz der höher schmelzenden Säure zersetzt wird und man darf wohl annehmen, dass ähnliche Zersetzungsverhältnisse bei den Salzen der einbasischen, wie bei denen der zweibasischen Halogensäuren obwalten.

Ueberführung von β -Chlorallocrotonsäure in β -Chlorcrotonsäure.

Da die niedriger schmelzenden α -Halogenderivate der Croton- und Zimmtsäure beim Erhitzen in ihre höher schmelzende Alloisomeren übergeführt werden können, ist die Umwandlung der bei 94° in die bei 62° schmelzende β -Chlorcrotonsäure als eine höchst auffallende Ausnahme angesehen worden. Allerdings ist die Ueberführung von höher schmelzenden Verbindungen durch Erhitzen in das Anhydrid der niedriger schmelzenden Alloisomeren gerade für die zweibasischen Säuren der Aethylenreihe charakteristisch; dieser Uebergang ist aber als eine Folge der grösseren Stabilität des Anhydrids in der Hitze aufgefasst worden. Man darf indessen die Thatsache nicht übersehen, dass die Umwandlung in die niedrig schmelzende Säure der Anhydridbildung vorhergehen muss und es ist jedenfalls richtiger die Reaction so zu interpretiren, dass die Anhydridbildung eine Folge der Bildung der niedriger schmelzenden Stereomeren ist; die Vervollständigung der Reaction ist aber jedenfalls von der Anhydridbildung abhängig. Vergleicht man nun die Constitutionen der β -Chlorcrotonsäure und der Mесаconsäure, so ist ersichtlich, dass diese beiden Säuren als β -Derivate der Crotonsäure aufgefasst werden können und zwar, im ersten Falle, ist Wasserstoff durch das negative Chlor und, im zweiten Falle,

durch das negative Carboxyl ersetzt. Es liegt also die Annahme nahe, dass die Bildung von β -Chlorallo- aus β -Chlorcrotonsäure keineswegs eine vereinzelte Thatsache, sondern nur ein Beispiel der allgemeinen Regel ist, wonach die höher schmelzende von zwei β -Derivaten einer ungesättigten Säure, sich durch Erhitzen in die niedriger schmelzende Modification verwandeln lässt, wenn in der Säure ein negatives Atom oder Radical in der β -Stellung gegen Carboxyl vorkommt. Ist diese Auffassung richtig, so sollte die Rückverwandlung von β -Chlorallo- in Chlorcrotonsäure durch Mineralsäuren ausführbar sein.

Die zu diesen Versuchen benutzte β -Chlorallocrotonsäure wurde, nach Angabe von J. A. Wislicenus¹⁾, durch Ausziehen des nach der üblichen Methode dargestellten Kaliumsalzes mit 10 Thln. absolutem Alkohol und Eindampfen des Filtrats, gereinigt. Es ist diese Reinigung durchaus nothwendig, da aus einer scharf bei 62°—63° schmelzenden Säure auf diese Weise noch Chlorcrotonsäure ausgeschieden werden konnte. Nach unseren Bestimmungen löst sich ein Theil β -chlorallocrotonsaures Kalium in 12,4 Thln. absoluten Alkohols bei 20° und in 13,2 Thln. bei 14°.

Erster Versuch. 0,6 Grm. β -Chlorallocrotonsäure und 2,5 Grm. 28procent. Salzsäure wurden, im zugeschmolzenen Rohr, 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der grösste Theil der Mineralsäure wurde abgestumpft, die Lösung mit alkoholfreiem Aether mehrmals ausgezogen und der Rückstand, nach Verjagen des Aethers, in das Kaliumsalz verwandelt. Dieses Salz wurde mit 10 Thln. absoluten Alkohols übergossen und nach 20 Stunden vom ungelösten Salz abfiltrirt. Aus dem Rückstand wurde eine Rohsäure isolirt, die bei 89°—91° und einmal aus Ligroin umkrystallisirt bei 93°—94° schmolz. Dieselbe stimmte auch in ihren anderen Eigenschaften mit denen der β -Chlorcrotonsäure überein. Aus 0,542 Grm. der gemischten Salze wurden 0,1 Grm. β -chlorcrotonsaures Kalium erhalten, demnach bestand das Säuregemisch aus 18% der höher schmelzenden Säure.

Zweiter Versuch. Der erste Versuch wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass das Rohr 6 Stunden lang im Salpeterbad auf 115° erhitzt wurde. Beim Oeffnen des Rohrs ging ziemlich viel Kohlendioxyd weg. Es wurden nur 0,362 Grm. der Kaliumsalze gewonnen, die 0,15 Grm. unlösliches Salz enthielten, demnach enthielt dasselbe 40% von β -Chlorcrotonsäure. Aus dem Rückstande wurde die zuerst bei 91°—93°, nach ein-

¹⁾ Dissertation. Leipzig 1892.

maliger Krystallisation bei 92° — 94° schmelzende β -Chlorcrotonsäure gewonnen.

Dritter Versuch. 1 Grm. des Kalisalzes und 5 Grm. Salzsäure wurden 8 Stunden lang auf 110° — 125° erhitzt, wobei viel Kohlensäure gebildet wurde. Erhalten waren 0,37 Grm. der gemischten Kaliumsalze, woraus 0,2 Grm. des β -Chlorcrotonates gewonnen wurden, es enthielt daher 54% desselben. Die rohe Säure schmolz auf 73° — 83° , aber nach zweimaliger Krystallisation hatte sie den richtigen Schmelzpunkt.

Vierter Versuch. Die Mengenverhältnisse waren dieselben, wie bei III; das Rohr wurde 6 Stunden lang bei 120° erhitzt. Das gebildete Gemisch bestand zu 43% aus chlorcrotonsäurem Kalium.

Relative Leichtigkeit der Halogenabspaltung bei Dibrommalein- und Dibromfumaräthylester.

In der ersten dieser Mittheilungen¹⁾ wurde der Beweis erbracht, dass die Wislicenus'sche Annahme, es können Halogene nur aus solchen Configurationen einer Verbindung entzogen werden, in welchen dieselben „plansymmetrisch“ zu einander sind, nicht richtig ist; es war aber noch experimentell zu entscheiden, ob Halogene in „plansymmetrischer“ Stellung leichter einer Verbindung entzogen werden, als wenn sie „centrisymmetrisch“ zu einander sind. Vom stereochemischen Standpunkte aus wäre allerdings eine solche Aufgabe überflüssig, da offenbar die „plansymmetrische“ Stellung bedeutend bevorzugt sein müsste. Ein solcher Thatbestand ist aber höchst unwahrscheinlich geworden, seitdem man weiss, dass Halogen und Wasserstoff, oder Metall, leichter aus der „centrisymmetrischen“ Stellung sich abspalten lassen und, dass bei den bekannten Additionsvorgängen die als Hauptprodukt gebildeten Halogenderivate leichter in den ursprünglichen Körper, als die in geringerer Menge entstehende Verbindung, zurückverwandelt werden können. Entgegen den Schlüssen der Stereochemie wäre demnach zu erwarten, dass der bei der Addition von Brom zu Acetylendicarbonsäure als Hauptprodukt entstehende Dibromfumarester leichter als Dibrommaleinester in Acetylendicarbonester verwandelt werden kann, und der Versuch lehrte, dass dies in der That richtig ist.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 43, 587.

Zur Ausführung der Versuche wurden Dibrommalein-, resp. -fumaräthylester¹⁾ und blanke Zinkspähne, mit reinem, aber feuchtem Aether verdünnt, alle die Substanzen in gleichen Mengen, in zugeschmolzenen Röhren gleichzeitig im Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten zeigte der Röhreninhalt, dass stets beim Dibromfumarester eine tiefer greifende Einwirkung stattgefunden hatte, als im anderen Rohr; es wurde vom Zink abgegossen, dasselbe mehrmals mit Aether, dann mit Alkohol ausgewaschen und das rückständige Metall in verdünnter Salpetersäure aufgelöst. Der nach dem Verjagen des Aethers und des Alkohols hinterbleibende Rückstand wurde mit heissem Wasser ausgezogen, von unzersetzten Estern abfiltrirt und das Filtrat zu der salpetersauren Lösung des Zinks gefügt. Die gebildeten Mengen von Bromwasserstoff wurden dann nach Volhard bestimmt.

Erster Versuch. 0,498 Grm. von den Estern, 0,2 Grm. Zink und 2 Ccm. Aether wurden zuerst 2 Stunden lang bei 80°, dann 1 Stunde lang bei 90° erhitzt. Aus dem Dibrommaleinester wurden 0,0286 Grm., aus dem Dibromfumarester 0,0796 Grm. Brom erhalten, daher ist Halogen 2,77 Mal leichter aus Dibromfumarester als aus Dibrommaleinester abgespalten worden.

Zweiter Versuch. 0,248 Grm. von den Estern, 0,1 Grm. Zink und 1 Ccm. Aether wurden 6 Stunden lang bei 87°–90° erhitzt, wobei 0,0179 Grm. Brom aus dem maleinöiden und 0,0391 Grm. Brom aus dem fumaröiden Derivat erhalten wurden, also im Verhältniss von 1 zu 2,18.

Dritter Versuch. 0,246 Grm. von den Estern, mit Zink und Aether, wie im 2. Versuch behandelt und ebenfalls 6 Stunden lang bei 87°–90° erwärmt. Erhalten wurden 0,0132 Grm. und 0,0501 Grm. Brom, also nach diesem Versuch zersetzte sich das Fumarderivat 3,7 Mal leichter als das Maleinderivat.

¹⁾ Ein Versuch den Dibromfumarmethylester mittelst Schwefelsäure darzustellen gab eine Flüssigkeit, die auch nach langem Stehen nicht erstarrte. Bei der Darstellung des Esters aus dem Silbersalz muss man dafür sorgen, dass das Rohr beim Zusatz des Methyljodids gut abgekühlt ist und der Inhalt unter Abkühlen vermischt werde, da sonst eine heftige Explosion, wegen Erhitzens des Silbersalzes, stattfinden kann.