

Diese Arbeit, die 1904 begonnen, aber durch Berufspflichten unterbrochen wurde, ist größtenteils in dem Analytischen und Physikalischen Laboratorium der Universität zu Moskau ausgeführt; ich spreche den HHrn. Professoren A. Sabanojeff und J. Kablukoff meinen tiefgefühlten Dank aus für deren freundliches Entgegenkommen, das mir die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

Moskau, den 23. Juli 1908.

490. A. Michael und O. D. E. Bunge: Über den stereochemischen Verlauf der Addition von Chlor zu Crotonsäure.

(Eingegangen am 27. Juli 1908.)

Bekanntlich zeigte Stohmann¹⁾, daß die labile Form bei Stereoisomeren die größere Verbrennungswärme besitzt, und daß bei stellungsisomeren Säuren dasselbe für die Form mit dem größten elektrischen Leitungsvermögen der Fall ist. Der eine²⁾ von uns hat darauf hingewiesen, daß das gleiche Verhältnis zwischen Wärmewert und Leitungsvermögen auch bei ungesättigten stereoisomeren Säuren vorkommt³⁾, und gezeigt²⁾, wie unter Voraussetzung des Kekulé'schen Doppelmoleküls⁴⁾ und der Annahme, daß die freie chemische Energie mit deren Verbrennungswärme zunimmt, eine große Anzahl stereoisomerer Reaktionen, die nach den üblichen Vorstellungen schwierig oder nicht verständlich sind, durch Berücksichtigung der Energieverhältnisse erklärt werden können. Nach diesen Vorstellungen sind Stereoisomere, je nach ihrem Energiegehalt in zwei Gruppen zu teilen: einerseits labile, an Energie reichere, maleinoide Derivate, andererseits stabile, an Energie ärmere, fumaroide Derivate.

Dem Entropiesgesetz gemäß muß jedes System zu derjenigen Anordnung streben, bei welcher das Maximum der Entropie erreicht

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F. **40**, 357; **46**, 530.

²⁾ A. Michael, Amer. Chem. Journ. **39**, 1.

³⁾ Bei den stereoisomeren α -Bromzimsäuren lag anscheinend eine Ausnahme von dieser Regel vor; denn nach Ostwald (Ztschr. f. phys. Chem. **3**, 278) kommt der fumaroiden eine viel größere Affinitätskonstante als der maleinoiden Säure zu. Es liegt aber ein irrthümlicher Schluß vor, da die experimentellen Ergebnisse Ostwalds gerade das entgegengesetzte Verhältnis beweisen; vergl. Amer. Chem. Journ. **39**, 9 Anmerk. 2.

⁴⁾ Diese Berichte **34**, 4028 [1901].

ist¹⁾, und es muß daher jedes maleinoide Derivat die Tendenz zeigen, in das entsprechende fumaroide Derivat überzugehen. Daß stereomere Verbindungen überhaupt auftreten, ist die Folge eines intramolekularen Widerstands, welcher der sofortigen Bildung des fumaroiden Moleküls und damit der freiwilligen Erreichung des maximalen Entropiezustandes im Wege steht und zu dessen Überwindung fremde Energie notwendig ist. Auch ein System aus einem ungesättigten Stereoisomeren und Reagens, in welchem die Tendenz zu einer freiwilligen Addition vorliegt, muß dem Entropiegesetz zufolge danach streben, durch die Reaktion dasjenige der stereomeren Additionsprodukte zu bilden, welchem die geringere Verbrennungswärme zukommt. Liegt ferner ein aus einem fumaroiden Derivat und Addenden bestehendes System vor, und findet mit der Bildung eines maleinoiden Additionsproduktes ein Entropiezuwachs statt, so wird stets als primäres ein solches Produkt gebildet, wenn der intramolekulare Widerstand gegen Erreichung der maximalen Entropie genügend groß ist, um nicht durch die Energie des Systems überwunden zu werden. Führt man aber die Addition unter solchen Bedingungen aus, daß fremde Energie bei dem Vorgang aufgenommen werden kann, so liegt offenbar die Möglichkeit vor, daß der Widerstand unter Mithilfe jener überwunden werde, und in diesem Falle wird das fumaroide Additionsprodukt als das primär faßbare Derivat auftreten.

Das best untersuchte Beispiel dieser Verhältnisse liegt im Verhalten der Zimtsäure, die bekanntlich im Vergleich mit der Allozimtsäure in jeder Beziehung den Charakter eines fumaroiden Derivats aufweist, gegen Chlor: im Dunkeln²⁾ oder im diffusen Lichte³⁾ bildet sich fast lediglich das maleinoide Zimtsäureallodichlorid⁴⁾ (86°), im Sonnenlicht²⁾ oder im violetten Lichte³⁾ dagegen nur das fumaroide Zimtsäuredichlorid (168°). Im System Allozimtsäure und Chlor reicht der Überschuß an Energie, den die Allozimtsäure vor der Zimtsäure besitzt, aus, um den intramolekularen Widerstand gegen Entstehung des fumaroiden Zimtsäuredichlorids zu überwinden, und es bildet sich dieses zum größten Teil sogar dann, wenn man die Addition im Dunkeln ausführt⁵⁾; in diesem Falle ersetzt also die überschüssige Energie der Allozimtsäure die aktinische Energie, welche das Zimtsäure-Chlor-System aus dem Sonnenlicht aufnehmen muß.

1) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., erste Auflage, II, 387.

2) Liebermann und Finkenbeiner, diese Berichte **28**, 2235 [1895].

3) Michael und Smith, Amer. Chem. Journ. **39**, 16.

4) Michael, diese Berichte **34**, 3644 [1901].

5) Liebermann, diese Berichte **27**, 2040 [1894].

Etwas verschieden liegen die Verhältnisse bei den Crotonsäuren. Die gewöhnliche, fumaroide Crotonsäure addiert Chlor im Dunkeln, sowie im Sonnenlichte¹⁾ unter Bildung einer bei 63° schmelzenden α,β -Dichlor-buttersäure, die auf gleiche Weise auch aus der energiereicheren Allocrotonsäure²⁾ gewonnen wird. In Übereinstimmung mit der van't Hoff'schen Hypothese hat man bisher angenommen, daß diese Dichlor-buttersäure ein fumaroides Derivat darstelle, und seine Entstehung aus der Allocrotonsäure wurde einer der Addition vorausgehenden Stereomerisierung der Allocroton- zu Crotonsäure zugeschrieben. Eine stereomere, bei 78° schmelzende Dichlorbuttersäure, die durch Addition von Salzsäure zu α -Chlorcrotonsäure³⁾ oder durch Einwirkung derselben auf α,β -Chlor-hydroxy-buttersäure⁴⁾ gewonnen wird, wurde als das maleinoide Derivat angesehen. Diese Klassifizierung der stereomeren α,β -Dichlorbuttersäuren ist indessen nicht haltbar, da es sich ergeben hat, daß die niedriger schmelzende Dichlorbuttersäure (63°) einen größeren Leitungskoeffizienten als das höher schmelzende Stereomere (78°) besitzt und demnach als das maleinoide Derivat (Crotonsäureallodichlorid) angesehen werden muß. Es besteht also nicht eine völlige Analogie zwischen dem stereomeren Verlauf der Chloraddition bei den Croton- und Zimtsäuren. Aus den fumaroiden Säuren bilden sich primär maleinoide Additionsprodukte, indessen ist der intramolekulare Widerstand, welcher der Erreichung des maximalen Entropiezustandes des Systems im Wege steht, größer bei Croton- als bei Zimtsäure; denn beim Crotonsäure-Chlor-System ist nicht nur aktinisches Licht unfähig, den maximalen Entropiezustand hervorzubringen, sondern aus der energiereicheren Allocrotonsäure entsteht ebenfalls das Crotonsäureallodichlorid (63°). In der Tat erfolgt die Stereomerisierung bei dem einmal gebildeten Crotonsäureallodichlorid viel schwieriger als bei Zimtsäureallodichlorid, und sie gelingt erst, und auch dann nicht vollkommen, beim längeren Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure; es zeigt indessen das Crotonsäureallodichlorid auch in dieser Beziehung das typische Verhalten eines maleinoiden Derivats.

Nach Walden⁵⁾ besitzt die fumaroide Dibrom-bernsteinsäure in der Verdünnung von $v = 32$ l dasselbe Leitungsvermögen

1) Michael und Browne, Amer. Chem. Journ. 9, 282; J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 248, 283.

2) Michael und Schulthess, Journ. für prakt. Chem., N. F. 46, 259.

3) Michael und Schulthess, Journ. für prakt. Chem., N. F. 46, 260.

4) Melikoff, Ann. d. Chem. 266, 371.

5) Ztschr. f. phys. Chem. 8, 479.

wie das maleinoide Derivat bei gleicher Verdünnung. Nach seiner Ansicht könnte diese Gleichheit in der Lösung eine zufällige sein, oder es könnte eine Umlagerung letzterer in erstere Säure bei der Auflösung erfolgen. Die zuletzt angegebene Vermutung kann indessen nicht zutreffend sein, da man die Allodibrombernsteinsäure aus wäßriger Lösung unverändert ausäthern kann. Es schien uns daher von Interesse, die Affinitätskonstanten der entsprechenden Dichlorsäuren zu bestimmen, und, wie aus den unten mitgeteilten Zahlen hervorgeht, stellt das maleinoide Derivat die stärkere Säure dar. Aus diesem Resultat geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß das gleiche Verhältnis auch bei den Dibrombernsteinsäuren sich ergeben wird¹⁾.

Experimenteller Teil.

α, β -Dichlor-buttersäuren. Die Darstellung der bei 63° schmelzenden Säure geschieht am besten nach folgender Vorschrift: Reine Crotonsäure wird in eine mit Eis gut abgekühlte Glasstöpselflasche gebracht und mit einer titrierten Lösung von trockenem Chlor in Kohlenstofftetrachlorid übergossen, wobei nur wenig mehr als die theoretische Menge an Halogen verwendet wird. In hellem Sonnenlicht vollendet sich die Addition in kurzer Zeit, was sich durch die nur noch geringe Gelbfärbung der Lösung kund gibt. Das Lösungsmittel wird durch Erhitzen im Vakuum entfernt und der Rückstand unter vermindertem Druck fraktioniert, wobei der Hauptteil bei 124–125° (20 mm) übergeht. Das erstarrte Destillat wird zweimal aus Petroläther krystallisiert und zeigt nun den richtigen Schmelzpunkt.

1.4719 g Säure wurden in 150 ccm Wasser (Leitungsvermögen $0.6 \cdot 10^{-6}$) gelöst; daß eine $\frac{1}{16}$ -Lösung vorlag, wurde durch Titrieren mit Barytlösung festgestellt:

v	μ	α	K
16	108.26	0.303	0.8250
32	141.34	0.391	0.8109
64	180.15	0.504	0.8031
128	223.40	0.626	0.8173
256	261.78	0.745	0.8472
512	304.50	0.853	0.9662
1024	337.29	0.945	1.5826

$$\mu_{\infty} = 357$$

$$K = 0.82$$

¹⁾ Die von Walden verwendete Allodibrombernsteinsäure wurde nach Petri (Ann. d. Chem. 195, 61) dargestellt und schmolz bei 159–165°, während die reine Säure bei 166–167° schmilzt (vergl. Michael, Journ. f. prakt. Chem., N. F. 52, 293).

Zur Darstellung der stereomeren Dichlorbuttersäure wurde, wie früher¹⁾, α -Chlorcrotonsäure 50 Stunden mit bei 0° gesättigter Salzsäure erhitzt; anstatt aber die Lösung unter vermindertem Druck direkt zu fraktionieren, wurde sie mit Wasser verdünnt, zum größten Teil mit pulverisierter Soda abgestumpft und dann ausgeäthert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Äther verjagt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert, wobei fast alles zwischen 130 — 131° unter 18 mm Druck übergang. Das sofort erstarrende Destillat wurde zweimal aus Petroläther krystallisiert und zeigte dann den Schmp. 78°.

0.736 g Säure wurden in 150 ccm Wasser gelöst; durch Titrieren mit Barytlösung wurde das Vorliegen einer $\frac{2}{32}$ -Lösung kontrolliert:

v	μ	α	K
32	127.54	0.357	0.6206
64	163.71	0.458	0.6061
128	204.23	0.572	0.5975
256	244.98	0.686	0.6124
512	283.68	0.794	0.6005
1024	314.1	0.879	0.6291
$\mu_{\infty} = 357$		K = 0.6074	

Nach Versuchen von J. Wislicenus²⁾ muß das Crotonsäureallodichlorid (63°) beim längeren Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 180° teilweise in das Stereomere übergehen; denn vor dem Erhitzen lieferte ersteres bei der Zersetzung mit Alkali ein aus 16% α -Chlorcroton- und 84% α -Chloralocrotonsäure bestehendes Gemisch³⁾, während nachher das Verhältnis von 48 zu 52 Tln. vorlag, und Crotonsäureallodichlorid bei gleicher Behandlung 90 auf 10 Tle. lieferte⁴⁾. Diese Versuchsergebnisse von Wislicenus können indessen nicht als Beweis für eine direkte Umlagerung angesehen werden, da Crotonsäureallodichlorid bei der angewandten hohen Temperatur in Salzsäure und α -Chloralocrotonsäure zersetzt wird und letztere in das Stereomere übergeht; eine Vereinigung von diesem mit Salzsäure müßte also zur Bildung von Crotonsäuredichlorid führen. Wir führten deshalb den Versuch unter Bedingungen aus, welche einen Zerfall des Allodichlorids ausschließen.

Crotonsäureallodichlorid (63°) wurde im zugeschmolzenen Rohr mit der 6-fachen Menge bei 0° gesättigter Salzsäure 50 Stunden auf

¹⁾ Michael und Schulthess, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 46, 260.

²⁾ Ann. d. Chem. 248, 339.

³⁾ Michael und Schulthess. Journ. f. prakt. Chem. N. F. 46, 257.

⁴⁾ Ebenda, 261.

100° erhitzt und das Produkt, wie oben für die Darstellung des Crotonsäuredichlorids (78°) angegeben, verarbeitet. Die gewonnene Säure siedete unzersetzt bei 123—126° unter 15 mm Druck und schmolz bei 47—54°. 3.1 g des Destillats wurden 24 Stunden lang mit 25 ccm zehnprozentiger Natronlauge stehen gelassen, die Lösung angesäuert und ausgeäthert, wobei 2.3 g des Chlorcrotonsäure-Gemisches gewonnen wurden. Dieses lieferte, in 55 ccm absolutem Alkohol gelöst, beim Neutralisieren mit absolut-alkoholischem Kali 2.1 g α -chlorcrotonsaures Kalium, während aus dem Filtrat 0.8 g des stereomeren Produkts gewonnen wurden. Das mit Salzsäure behandelte Crotonsäureallodichlorid gab also bei der Zersetzung mit Kali 72.7 Tle. α -Chlorcroton auf 27.3 Tle. α -Chlorallocrotonsäure, woraus, unter Berücksichtigung der oben angegebenen Daten über die Zersetzung der stereomeren Dichloride hervorgeht, daß Crotonsäureallodichlorid (63°) beim Erhitzen mit Salzsäure größtenteils in das höher schmelzende Stereomere übergeführt werden kann.

Dichlor-bernsteinsäuren. Das durch Behandlung des Maleinsäureanhydriddichlorids¹⁾ mit Wasser dargestellte maleinoide Derivat zeigte einen scharfen Schmelzpunkt bei 175°. Die Messungen ergaben:

v	μ	K	v	μ	K
16	201.26	4.5533	256	432.65	—
32	252.33	7.5352	512	501.69	—
64	308.52	—	1024	571.30	—
128	368.50	—	—	—	—

Die fumaroide Säure wurde durch Zersetzung des Fumarylchloridichlorids²⁾ mit Wasser gewonnen und zeigte einen scharfen Schmelzpunkt bei 215°. Die Messungen ergaben:

v	μ	K	v	μ	K
32	237.17	4.1087	256	414.25	—
64	291.07	5.6240	512	480.27	—
128	350.28	—	1024	550.10	—

Eine weitere Berechnung der Konstanten K wurde unterlassen, da die fumaroide Dichlorbernsteinsäure sich bei einer Verdünnung von $v = 64$ schon nicht mehr als ein binärer Elektrolyt verhält. Die angeführten K für die beiden Stereomeren zeigen nur, daß starke Säuren vorliegen;

¹⁾ Michael und Tissot, Journ. f. prakt. Chem., N. F. **46**, 392.

²⁾ Ebenda, 395.

daß aber die bei 175° schmelzende Dichlorbernsteinsäure die stärkere ist, ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

v	μ (175°) — μ (215°)	v	μ (175°) — μ (215°)
32	+ 15.16	256	+ 18.50
64	+ 17.45	512	+ 21.42
128	+ 18.22	1024	+ 21.20

Es wurde auch versucht, die Leitungskoeffizienten für die stereomeren β -Bromzimsäuren und die Zimsäuredichloride zu bestimmen; leider scheiterten die Versuche einerseits an der Schwerlöslichkeit der ersten und andererseits daran, daß die beiden letzten Säuren schon beim Auflösen in Wasser eine geringe Zersetzung in Kohlendioxyd und Chlorstyrol erleiden.

491. R. Weissgerber: Über eine Natriumverbindung des Fluorens.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 12. August 1908.)

Vor einigen Jahren¹⁾ habe ich gefunden, daß Fluoren beim Schmelzen mit Ätzkali bei Temperaturen von 260—280° unter Wasser-Abspaltung in eine Kaliumverbindung übergeht, deren Bildung und Eigenschaften es u. a. auch ermöglichen, den Kohlenwasserstoff von seinen Begleitern im Steinkohlenteer zu trennen und technisch rein abzuscheiden. Da aber hierbei die Reaktionstemperatur sehr nahe bei dem Siedepunkt des Fluorens und seiner Begleiter liegt, so ist nicht zu vermeiden, daß, besonders unter dem Einfluß der entweichenden Wasserdämpfe, erhebliche Mengen der Kohlenwasserstoffe bei dem Prozeß als Destillat gewonnen werden und sich der Reaktion entziehen, welche ohnedies nur langsam und unter mehrstündigem, gutem Rühren verläuft. Diese Übelstände gaben Veranlassung, die »Kalischmelze« des Rohfluorens erneut zu bearbeiten, wobei mich zunächst der Gedanke leitete, das bei der Reaktion sich bildende Wasser durch geeignete Zusätze chemisch zu binden. Als ich zu diesem Zweck das neuerdings anderweitig in großem Maßstab verwendete Natriumamid zur Anwendung brachte, zeigte sich, daß dieser

¹⁾ Diese Berichte 34, 1659 [1901].