

Verlust bei 100° u. 15 mm: 8.2%. Ber. 2H<sub>2</sub>O: 7.46%.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub>, HBr (447). Ber. C 45.64, H 5.14, N 6.27.  
Gef. „ 45.48, 45.41, „ 4.95, 5.07, „ 6.20.

Semicarbazon: Durch Eindampfen einer Lösung von 0.24 g Bromid mit 0.09 g Semicarbazid-Salz auf dem Wasserbade und Aufnehmen des Restes in 0.5 ccm *n*-HBr gewann man 0.24 g Krystalle. Aus 0.5 ccm des gleichen Mittels kamen derbe Prismen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich.

Auf Ton abgepreßt, verloren sie bei 100° u. 15 mm schnell 12.2%. Ber. 4H<sub>2</sub>O 12.5%.

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>7</sub>N<sub>6</sub>, HBr (504). Ber. N 13.89. Gef. N 13.39.

Oxydation des Körpers C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>N<sub>2</sub> durch Quecksilberoxyd.

0.97 g Salz (<sup>2</sup>/<sub>1000</sub> Mol.) kochte man in 150 g Wasser und 2 ccm *n*-HBr mit 1.73 g gelbem Oxyd <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stde. Es fiel schnell Bromür. Man saugte es zusammen mit dem überschüssigen Oxyd heiß ab. *n*-HBr hinterließ 1 g davon, statt 1.12 g. Das erste Filtrat behandelte man mit Schwefelwasserstoff und engte im Vakuum stark ein. Dabei fielen 0.5—0.55 g (statt 0.76 g) fast halogen-freie Krystalle. Aceton fällte die letzte Lauge amorph; beim Anreiben mit Wasser kam nur noch wenig fester Stoff. Man löste die ganze Menge in 180—200 Tln. Wasser von 100° und engte, da in der Kälte kaum etwas fiel, auf dem Wasserbade auf 20 ccm ein. Es krystallisierten charakteristische, derbe Dreiecke, Trapeze und abgeschnittene Tetraeder. Man wusch sie mit Wasser und Aceton.

Bei 100° u. 130° im Vak. 0.9—1.2% Verlust i. g; bei 150° nichts mehr.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (382). Ber. C 53.40, H 5.76, N 7.33, CO<sub>2</sub>H 1.

Gef. C 53.08, 52.9, 53.02, H 5.50, 6.21, 5.94, N 7.40, CO<sub>2</sub>H 0.98 (Lackmus).

Der Körper hielt noch eine Spur Halogen zurück. Er schmilzt nicht bis 300°; er löst sich leicht in Salmiakgeist, beim Eindampfen bleibt aber die schwer lösliche Säure. *n*-Säuren nehmen beim Erwärmen leicht auf: Nitrat, Bromid, Jodid kamen in kurzen Prismen oder Täfelchen. Sie sind in reinem Wasser leicht löslich und dissoziieren darin beim Erwärmen. Permanganat wirkte bei 0° auf die schwach alkalische Lösung der Säure kaum ein. Ein Äquiv. war erst nach vielen Stunden verbraucht.

### 312. C. Paal und Herbert Schiedewitz:

#### Über das verschiedene Verhalten der $\alpha$ - und $\beta$ -Chlor-buttersäure bei der katalytischen Hydrierung.

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 14. Juni 1929.)

Bei Fortsetzung unserer Versuche „über die Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Äthylen-Verbindungen durch katalytische Hydrogenisation<sup>1)</sup>“, speziell von *cis*- und *trans*- $\beta$ -Chlor-crotonsäure, ergab sich uns Veranlassung, auch die in der Überschrift genannten stellungs-isomeren Säuren und deren Salze auf ihr Verhalten gegen aktivierten Wasserstoff zu untersuchen, um festzustellen, ob sich hierbei Unterschiede in der Haftfestigkeit des Halogens je nach seiner Stellung am  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Kohlenstoffatom ergeben würden.

<sup>1)</sup> I. Mittel.: B. 60, 1221 [1927].

M. Busch und Stöve<sup>2)</sup> haben vor längerer Zeit gezeigt, daß in organischen Halogen-Verbindungen der verschiedensten Art Wasserstoff in Gegenwart von fein verteiltem Palladium das Halogen quantitativ verdrängt und sich an dessen Stelle setzt. Es war daher anzunehmen, daß auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor-buttersäure unter den von den genannten Forschern angegebenen Bedingungen, d. h. unter Verwendung relativ großer Katalysator-Mengen (1 Tl. Pd auf 20–30 Tle. Substanz) in Buttersäure übergeführt würden, und daß daher auch nur mit sehr kleinen Palladium-Mengen eventuell vorhandene Unterschiede in der Haftfestigkeit des Halogens an den beiden stellungsisomeren Säuren wahrnehmbar werden, wie ja auch die Unterschiede in der Hydrogenisations-Geschwindigkeit bei *cis*- und *trans*-isomeren Äthylen-Derivaten erst mit sehr kleinen Katalysator-Mengen bemerkbar werden, (1 Tl. Pd: 280–1500 Tln. Substanz), (l. c.).

Als wir die Racemformen der beiden Säuren der Einwirkung gasförmigen Wasserstoffs in Gegenwart von auf Bariumsulfat niedergeschlagenem Palladium (1 Tl. Pd auf 60–300 Tl. Substanz) unterwarfen, ergab sich, daß beide Säuren durch den aktivierten Wasserstoff nur wenig angegriffen wurden und der Prozeß nach einiger Zeit ganz zum Stillstand kam. Offenbar behindert die freiwerdende Salzsäure den Reduktionsvorgang, wie ja auch schon Busch und Stöve (l. c.) fanden, daß der quantitative Ersatz des Halogens durch Wasserstoff nur bei Zusatz der zur Bindung des freiwerdenden Halogenwasserstoffs erforderlichen Mengen Alkali stattfindet. Die Anwendung von Alkali verbot sich in unserem Falle aus dem Grunde, weil die Alkalisalze der  $\beta$ -Chlor-buttersäure nicht haltbar sind und rasch in Crotonsäure und Alkalichlorid zerfallen:  $\text{CH}_3\text{.CH(Cl).CH}_2\text{.COOK} = \text{CH}_3\text{.CH:CH.COOH} + \text{KCl}$ . — Auch andere Salze der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor-buttersäure sind unseres Wissens noch nicht beschrieben worden.

Von der Überlegung ausgehend, daß die weniger elektropositiven Erdalkali-Elemente relativ beständigere Salze, als die der Alkalien liefern würden, haben wir die beiden Chlor-buttersäuren in ihre Calciumsalze übergeführt, von denen das der  $\alpha$ -Säure sich in krystallisierter Form gewinnen ließ, während das Salz der  $\beta$ -Säure in wäßriger Lösung wenigstens 24 Stdn. haltbar war. Beim Versuch, diese Lösung in vacuo einzudunsten, um so zum festen Salz zu gelangen, trat während des langsam vor sich gehenden Einengens ein allmählich fortschreitender Zerfall des Salzes in Crotonsäure und Calciumchlorid ein. Auch die als weiße krystallinische Niederschläge ausfallenden Silber-salze zeigen ähnliche Beständigkeits-Unterschiede.

Als wir gleiche Mengen der beiden Calciumsalze unter ganz gleichen Versuchs-Bedingungen der katalytischen Hydrierung unterwarfen, wurde das Salz der  $\alpha$ -Chlor-buttersäure nahezu quantitativ nach der Gleichung:  $(\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}_2)_2\text{Ca} + 4\text{H} = 2\text{C}_3\text{H}_7\text{.COOH} + \text{CaCl}_2$  in Buttersäure übergeführt, während vom unbeständigeren Calciumsalz der  $\beta$ -Säure nur wenige ccm Wasserstoff aufgenommen wurden und der Vorgang nach einiger Zeit ganz zum Stillstand kam. Dieses Verhalten ist insofern überraschend, als gerade die  $\beta$ -Säure das Chlor ungemein leicht unter Übergang in die ungesättigte Crotonsäure abspaltet. Daß im Gegenteil bei der Einwirkung des aktivierten Wasserstoffs das in  $\alpha$ -Stellung befindliche Chlor so gut wie vollständig durch Wasserstoff ersetzt wird, dürfte darauf zurückzuführen

<sup>2)</sup> B. 49, 1063 [1916].

sein, daß die am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom befindliche Carboxylgruppe die Haftfestigkeit des  $\alpha$ -ständigen Chloratoms dem Wasserstoff gegenüber lockert. Alkalien einerseits, Wasserstoff andererseits wirken also im entgegengesetzten Sinne auf die beiden stellungsisomeren Chlor-buttersäuren ein.

### Beschreibung der Versuche.

Alle Versuche wurden in einer Schüttel-Ente nach der in der Mitteilung „über die katalytische Hydrierung der *cis*- und *trans*-Äthylen-Verbindungen<sup>3)</sup>“ beschriebenen Weise bei Zimmer-Temperatur ausgeführt. Als Katalysator benutzten wir auf kalt gefällttem Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladohydroxyd, dessen Menge 1% Pd entsprach<sup>4)</sup>.

Die *d, l*- $\alpha$ -Chlor-buttersäure wurde aus Chloräthyl-malonsäure-ester, die *d, l*- $\beta$ -Chlor-buttersäure aus Crotonsäure durch Sättigen mit Chlorwasserstoff dargestellt. Beide Säuren wurden vor ihrer Verwendung durch Destillation in vacuo gereinigt. Die für die Versuche benutzten Mengen der beiden Säuren entsprachen 0.0024—0.0025 Mol.

#### Versuche zur Hydrierung der freien Säuren.

Die Hydrierung der beiden Säuren geschah in alkoholischer Lösung. Das Volumen der Lösung betrug stets 20 ccm.

I.  $\alpha$ -Chlor-buttersäure: 1. 0.296 g Säure, 0.1 g Katalysator = 0.001 g Pd, nach 180 Minuten 2.72 ccm H. — 2. 0.292 g Säure, 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd, nach 155 Min. 4.28 ccm H. — 3. 0.2962 g Säure, 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd, nach 165 Min. 5.23 ccm H.

II.  $\beta$ -Chlor-buttersäure: 1. 0.2912 g Säure, 0.1 g Katalysator = 0.001 g Pd, nach 105 Min. 3.38 ccm H. — 2. 0.2977 g Säure, 0.3 g Katalysator = 0.003 g Pd, nach 120 Min. 4.86 ccm H. — Die verbrauchten Wasserstoff-Mengen sind auf Normalvolumina (0°, 760 mm) umgerechnet.

Die für den vollständigen Ersatz des Chlors durch Wasserstoff erforderliche Gasmenge beträgt, den angewandten Säure-Mengen entsprechend, 53.3—54.55 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Es ist daher von beiden Säuren nur ein geringer Anteil in *n*-Buttersäure übergeführt worden.

Um so schärfer tritt dagegen der Unterschied im Verhalten der beiden Säuren gegen aktivierten Wasserstoff hervor, wenn man sie als Calciumsalze der katalytischen Hydrierung unterwirft.

Wie schon eingangs bemerkt, sind Salze der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlor-buttersäure nicht bekannt.

$\alpha$ -Chlor-buttersaures Calcium,  $[\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{Cl})\cdot(\text{CO}\cdot\text{O})]_2\text{Ca}$ : 0.5102 g der Säure wurden in 2 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser gelöst, 0.23 g gefällttes Calciumcarbonat (ber. 0.2084 g) zugegeben und die Mischung unter zeitweiligem Schütteln bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Unter Kohlendioxyd-Entwicklung ging das Carbonat bis auf einen geringen Rest in Lösung. Aus dem bei Zimmer-Temperatur in vacuo eingeeengten Filtrat kristallisierte das Calciumsalz in schönen weißen Nadeln, die sich auch in Alkohol lösten.

Eine Probe des in Wasser gelösten Salzes gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat nur ganz schwache Trübung.

0.1832 g Sbst.: 0.0751 g  $\text{CaSO}_4$ .

$(\text{C}_4\text{H}_6\text{ClO}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ber. Ca 12.56. Gef. Ca 12.06.

<sup>3)</sup> B. 60, 1222 [1927].

<sup>4)</sup> B. 46, 3069 [1913]; Dtsch. Reichs-Pat. 236488, 256500, 260855.

Das Ergebnis der Analyse weist darauf hin, daß das Salz 2 Mol. Krystallwasser enthält. Eine Wasser-Bestimmung wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit des Salzes in der Wärme nicht ausgeführt.

$\alpha$ -Chlor-buttersaures Silber fällt aus mäßig konzentrierten wäßrigen Lösungen des Calciumsalzes auf Zugabe von Silbernitrat als weißer, krystallinischer Niederschlag, der sich bei vorsichtigem Erwärmen in Wasser löst und unverändert wieder auskrystallisiert.

Erst nach 10-wöchigem Aufbewahren des trocknen Salzes war eine Spur Chlorsilber entstanden, das beim Lösen des Salzes in sehr verdünnter Salpetersäure als Rückstand blieb.

0.1643 g Sbst.: 0.1019 g AgCl.

$C_4H_6ClO_2Ag$ . Ber. Ag 47.04. Gef. Ag 47.68.

$\beta$ -Chlor-buttersaures Calcium,  $[CH_3.CH(Cl).CH_2.CO.O]_2Ca$ : 0.5052 g der Säure wurden in 2 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser gelöst und mit 0.2302 g Calciumcarbonat (ber. 0.2064 g) geschüttelt. Das Filtrat gab nach 1-tägigem Stehen noch keine Reaktion mit Salpetersäure und Silbernitrat. Es war also noch keine Zersetzung des gelösten Salzes eingetreten. Als aber dann die Lösung bei Zimmer-Temperatur in vacuo eingeeengt wurde, fand allmählich Zerfall des Salzes in Crotonsäure und Chlorcalcium statt. Eine Isolierung des Salzes in reiner fester Form war somit nicht möglich.

$\beta$ -Chlor-buttersaures Silber: Das Salz ist in Wasser schwerer löslich als das der  $\alpha$ -Säure, so daß es auch aus verd. Lösungen des Calciumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat als weißer, krystallinischer Niederschlag ausfällt. Das in vacuo getrocknete, ursprünglich weiße Salz färbt sich mit der Zeit gelblich. Es ist wenig beständig und nur in frisch gefälltem Zustande einheitlich. Schon nach kurzer Zeit beginnt die langsam fortschreitende Zersetzung in Crotonsäure und Chlorsilber, das beim Behandeln des Salzes mit stark verdünnter, kalter Salpetersäure ungelöst zurückbleibt.

0.199 g Sbst.: 0.1255 g AgCl.

$C_4H_6ClO_2Ag$ . Ber. Ag 47.04. Gef. Ag 47.46.

Versucht man, das frisch gefällte Salz aus warmem Wasser unzuokrystallisieren, so erhält man eine durch Chlorsilber schwach getrübe Lösung, aus der der größte Teil des Salzes unverändert auskrystallisiert. Das getrocknete Salz hinterließ nach 10-wöchigem Aufbewahren beim Behandeln mit verd. Salpetersäure einen reichlichen Rückstand von Chlorsilber. Es war somit weitgehender Zerfall des Salzes eingetreten.

### Katalytische Hydrierung.

Calcium- $\alpha$ -Chlor-butyrat: 0.3022 g der  $\alpha$ -Säure wurden in 2 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser gelöst, 0.1502 g Calciumcarbonat zugegeben und unter zeitweiligem Schütteln 12 Stdn. stehen gelassen. Die vom unangegriffenen Calciumcarbonat abfiltrierte Lösung des Calciumsalzes wurde hierauf in die mit dem Katalysator beschickte, mit Wasserstoff gefüllte Ente eingesaugt und geschüttelt.

Das Volumen der wäßrigen Lösung betrug 20 ccm. 0.5 g Bariumsulfat-Palladium-Katalysator = 0.005 g Pd (19°, 747 mm).

Min.: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80, 120, 160, 195, 240, 350,  
ccm: 2.6, 4.8, 7.2, 10, 13.6, 17.4, 21.6, 25, 29.4, 34.2, 36.6, 39.6, 43.6.

43.6 ccm (19°, 747 mm) = 39.17 ccm H (0°, 760 mm).

Nach dieser Zeit kam die Hydrierung zum Stillstand. Am nächsten Tage wurden nochmals 0.25 g Katalysator = 0.0025 g Pd zugegeben. Nach 5-stdg. Schütteln waren 15 ccm ( $20^{\circ}$ , 747 mm) = 13.37 ccm Wasserstoff ( $0^{\circ}$ , 760 mm), also im ganzen 52.54 ccm, verbraucht worden, an Stelle der theoretisch erforderlichen Menge von 55.28 ccm, ( $0^{\circ}$ , 760 ccm). Somit waren etwas über 95% der  $\alpha$ -Chlor-buttersäure in Buttersäure übergeführt worden.

Calcium- $\beta$ -Chlor-butyrat: 0.3062 g der  $\beta$ -Säure wurden in der vorstehend angegebenen Weise in die Lösung des Calciumsalzes übergeführt, die frisch bereitete Lösung in die Ente eingesaugt und geschüttelt.

Volumen der Lösung 20 ccm. 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd ( $20^{\circ}$ , 743 mm). Nach 240 Min. waren erst 6.2 ccm = 5.50 ccm Wasserstoff ( $0^{\circ}$ , 760 mm) verschwunden, während beim Salz der  $\alpha$ -Säure innerhalb derselben Zeit schon 39.6 ccm Wasserstoff verbraucht waren.

Unter sonst gleichen Versuchs-Bedingungen wird also das  $\alpha$ -ständige Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzt, während das  $\beta$ -ständige kaum angegriffen wird.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

### 313. H. Kraut, K. Lobinger und F. Pollitzer: Apparat zur Vakuum-Destillation empfindlicher Lösungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 24. Juni 1929.)

Das Abdampfen von wäßrigen Lösungen wärme-empfindlicher Substanzen, beispielsweise von Enzymen, wird dadurch erschwert, daß man, wie die Erfahrung lehrt, mit der im Dampf gemessenen Temperatur wesentlich unter derjenigen Grenze bleiben muß, welche die eingeeengte Lösung beim Stehen ohne Schaden verträgt. R. Willstätter, J. Graser und R. Kuhn schreiben z. B. für Invertin-Lösungen, die bei Zimmer-Temperatur haltbar waren, Dampf-Temperaturen von 14 bis höchstens  $17^{\circ}$  bei der Konzentrierung im Vakuum vor<sup>1)</sup>.

Der Grund für diese Erscheinung ist darin zu suchen, daß bei der üblichen Ausführung der Vakuum-Destillation eine Erhitzung von Teilen der zu destillierenden Flüssigkeit auf eine erheblich höhere Temperatur als die im Dampf gemessene unvermeidlich ist, wenn mit erträglicher Geschwindigkeit destilliert werden soll. Die Wärme-Übergangszahl (d. i. die in der Zeit-Einheit bei der Temperatur-Differenz  $t^{\circ}$  durch die Flächen-Einheit hindurchgehende Wärme-Menge) ist eine Funktion der Geschwindigkeit, mit welcher die zu destillierende Flüssigkeit an der erhitzten Wand vorbei strömt. Bei der üblichen Destillation im Rundkolben erfährt die Flüssigkeit durch die aufsteigenden Dampfblasen eine nur geringfügige Bewegung längs der erhitzten Kolbenwand; infolgedessen ist der Wärme-Übergang ungenügend und erfordert, damit man rasch genug destillieren kann, eine Steigerung der Temperatur des Heizbades. Dabei ist es unvermeidlich, daß Teile der Kolbenwand, die durch schlecht leitende Gasblasen (besonders bei hohem Vakuum) gegen die Flüssigkeit isoliert sind, und damit auch Teile der zu destillierenden Flüssigkeit selbst stark über deren Mittel-Temperatur erhitzt werden.

---

<sup>1)</sup> Ztschr. physiol. Chem. **123**, 1 [1922].