

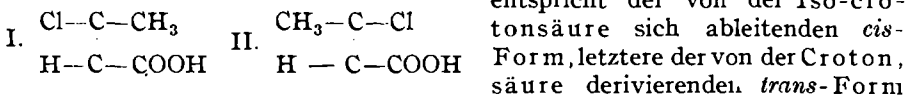
234. C. Paal, Herbert Schiedewitz und Karl Rauscher: Über die Unterscheidung von *cis*- und *trans*-Äthylen-Verbindungen durch katalytische Hydrogenisation, III. Mitteil.: β -Chlor-crotonsäure und β -Chlor-iso-crotonensäure.

[Aus d. Laborat. für angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 18. April 1931.)

In unserer 2. Mitteilung¹⁾ haben wir u. a. auch über das Verhalten der Crotonsäure und Iso-crotonensäure bei der katalytischen Hydrierung berichtet und gefunden, daß diese unter gleichen Versuchs-Bedingungen erheblich rascher zu Buttersäure reduziert wird als die Crotonsäure und daher der Iso-säure in Übereinstimmung mit der Auffassung anderer Forscher die *cis*-Konfiguration zugeschrieben werden muß.

Im Anschlusse an diese Versuche wurden auch die beiden β -Chlor-crotonensäuren vom Schmp. 61° und 94° in den Kreis der Untersuchung gezogen, denen die Formeln I und II zukommen müssen. Erstere Formel



entspricht der von der Iso-crotonensäure sich ableitenden *cis*-Form, letztere der von der Crotonsäure derivierenden *trans*-Form der beiden β -Chlor-crotonensäuren. Im Gegensatz zur gesättigten β -Chlor-buttersäure, in der das Chloratom so labil ist, daß ihre Alkalisalze nicht isolierbar sind, weil sie sich rasch in Crotonsäure und Alkalichlorid spalten, zeigen die beiden β -Chlor-crotonensäuren eine weit größere Beständigkeit gegen Alkalien. Ihre Salze sind haltbar, und erst durch überschüssiges Alkali werden sie mit ungleicher Leichtigkeit in Tetrolsäure (Butin-2-säure), $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}.\text{COOH}$, umgewandelt, und zwar geht diese Umwandlung bei der Säure vom Schmp. 94° unter sonst gleichen Bedingungen leichter vor sich als bei der Säure vom Schmp. 61° ²⁾. Auf Grund dieses Verhaltens der höher schmelzenden β -Chlor-crotonensäure und ihrer Entstehung aus Tetrolsäure durch Chlorwasserstoff-Anlagerung³⁾ schrieb Joh. Wislicenus⁴⁾ dieser Säure die Formel I zu, faßte sie also als *cis*-Modifikation auf.

Da aber die β -Chlor-crotonensäure vom Schmp. 94° mit Natriumamalgam ausschließlich Crotonsäure, die β -Chlor-iso-crotonensäure vom Schmp. 61° dagegen bei dieser Behandlung ein Gemisch von überwiegend Iso-crotonensäure neben wenig Crotonsäure liefert, die ihre Entstehung jedenfalls einer sekundären, teilweisen Umlagerung der Iso-säure verdankt, so erteilten Michael und Schultheß⁵⁾ der β -Chlor-iso-crotonensäure die Formel I und daher der β -Chlor-crotonensäure die Formel II. Zu derselben Auffassung gelangten P. Pfeiffer⁶⁾ auf Grund theoretischer Überlegungen und K. v. Auwers⁷⁾ auf experimentellem Wege durch Überführung der γ, γ, γ -Trichlor-crotonensäure einerseits in Fumarsäure, andererseits in die bei 72° schmelzende Crotonsäure, die daher die *trans*-Form sein muß.

¹⁾ B. 63, 766 [1930].

²⁾ A. 219, 322, [1883]; Journ. prakt. Chem. [2] 46, 236, [1892].

³⁾ A. 219, 370 [1883].

⁴⁾ Abhandl. Kgl. Sächs. Ges. Wissensch., Leipzig 1887; A 248, 281 [1888].

⁵⁾ Genther, Ztschr. Chem. 1871, 242; Michael, Journ. prakt. Chem. [2] 46, 237, 248 [1892].

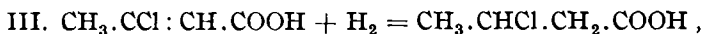
⁶⁾ Ztschr. physikal. Chem. 48, 40 [1904].

⁷⁾ B. 56, 715 [1923].

Da, wie erwähnt, die β -Chlor-crotonsäure beim Ersatz des Chlors durch Wasserstoff aber ausschließlich Crotonsäure liefert, so muß sie ebenfalls die *trans*-Form (II) darstellen.

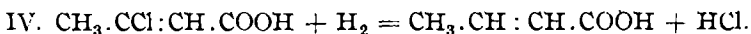
Wie aus den Untersuchungen von A. Michael, P. Pfeiffer, v. Auwers und anderen hervorgeht, lagern sich Halogen und Halogenwasserstoff an Tetrolsäure axialsymmetrisch unter Bildung von Halogenderivaten der *trans*-Crotonsäure an, während die Aufnahme von aktiviertem Wasserstoff durch Tetrolsäure, den Versuchen von M. Bourguel⁸⁾ und unseren Beobachtungen zufolge (l. c.), glatt zur Iso-crotonsäure (*cis*-Form) führt, also plansymmetrisch vor sich geht. Die katalytische Hydrierung der beiden β -Chlor-crotonsäuren und ihrer Natriumsalze verläuft ungesam rasch und quantitativ unter Bildung von Buttersäure und Salzsäure bzw. Chlornatrium. Die Frage, ob in den beiden Chlor-crotonsäuren durch den aktivierten Wasserstoff zuerst das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt wird unter intermediärer Entstehung der beiden Crotonsäuren, die dann weiter zu Buttersäure reduziert werden, oder ob sich der Prozeß in umgekehrter Reihenfolge vollzieht, läßt sich auf Grund unserer kürzlich beschriebenen Versuche über die katalytische Hydrierung der β -Chlor-buttersäure⁹⁾ entscheiden.

Wie wir gefunden haben, wird sowohl die freie β -Chlor-buttersäure als auch ihr Calciumsalz durch aktivierten Wasserstoff in Gegenwart kleiner Palladium-Mengen so gut wie gar nicht angegriffen. Würde nun bei der Hydrierung der beiden β -Chlor-crotonsäuren zuerst die Anlagerung des Wasserstoffs an die Äthylen-Bindung stattfinden, so müßte aus beiden Säuren β -Chlor-buttersäure entstehen:

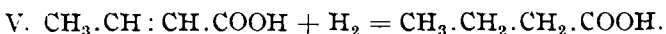


die unter den gewählten Versuchs-Bedingungen nicht weiter reduzierbar wäre.

Es muß also in den beiden Säuren zuerst das Chloratom durch Wasserstoff ersetzt werden unter intermediärer Entstehung von Crotonsäure bzw. Iso-crotonsäure, und zwar muß diese aus der β -Chlor-crotonsäure von der Formel I, jene aus der der Formel II entsprechenden Säure entstehen:



Wie wir schon gezeigt haben (l. c.), wird die der *cis*-Form entsprechende Iso-crotonsäure viel rascher zu Buttersäure reduziert, als die *trans*-Crotonsäure:



Ebenso wird die α -Chlor-iso-crotonsäure schneller zu Buttersäure hydriert als die β -Chlor-crotonsäure. Der Verlauf der Hydrierung konnte nun entweder stufenweise in dem Sinne erfolgen, daß zuerst mehr oder minder quantitativ das Chlor durch Wasserstoff ersetzt wird und dann erst die weitere Hydrierung der intermediär gebildeten Crotonsäuren stattfindet, oder so, daß die beiden Vorgänge IV und V intramolekular unmittelbar hintereinander folgen und sofort die gesättigte Säure entsteht. In ersterem Falle müßte bei der Halbreduktion der Chlorgehalt der beiden Säuren quantitativ als Salzsäure frei werden, im zweiten Falle dürfte nur die Hälfte des organisch gebundenen Chlors als Salzsäure nachweisbar

⁸⁾ C. 1925, II 719.

⁹⁾ B. 62, 1935 [1929].

sein, weil ja nur je die Hälfte der β -Chlor-crotonsäuren durch die halbe Wasserstoff-Menge vollständig in Salzsäure und Buttersäure umgewandelt werden kann. Vor längerer Zeit hat schon K. W. Rosenmund¹⁰⁾ eine Chlor-crotonsäure der Halbproduktion unterworfen und gefunden, daß sie dabei quantitativ in Salzsäure und Crotonsäure gespalten wird¹¹⁾.

Die von uns erhaltenen Versuchs-Ergebnisse weichen insofern von denen K. W. Rosenmunds etwas ab, als wir nie einen quantitativen Verlauf der Halbproduktion beobachten konnten. Bei Verwendung der freien β -Chlor-crotonsäuren wurden, wie sich aus der Bestimmung der entstandenen Salzsäure ergab, zwischen 73 und 75% der angewandten Säuren in Salzsäure und in *cis*- bzw. *trans*-Crotonsäure umgewandelt. Die Natriumsalze der beiden β -Chlor-crotonsäuren wurden in neutraler Lösung nur zu 65–68% in Chlornatrium und die entsprechenden Crotonsäuren übergeführt. In Gegenwart von Natronlauge (1 u. 3 Mol.) nimmt aber die Halbproduktion einen quantitativeren Verlauf, denn es wurden so 84–90% der angewandten Säuren zu Chlornatrium und den Natriumsalzen der beiden Crotonsäuren umgesetzt.

Wie schon Michael und Schultheß¹²⁾ gefunden haben, bewirkt Natronlauge in 5-proz. Lösung und im Verhältnis von 4 Mol. zu je 1 Mol. der freien β -Chlor-crotonsäuren während dreitägiger Versuchsdauer bei der Iso-Säure eine Umsetzung von 4%, bei der isomeren Säure eine solche von 22% in Chlornatrium und Tetrolsäure, $\text{CH}_3\text{C}:\text{C}:\text{COOH}$. Man könnte also annehmen, daß der vorerwähnte glattere Verlauf der Halbhydrierung bei den beiden Säuren in alkalischer Lösung auf einer primär stattfindenden Umwandlung in das sehr leicht hydrierbare Acetylen-Derivat beruhen könnte. Diese Annahme trifft aber nicht zu, denn, wie wir uns durch Versuche überzeugt haben, werden die β -Chlor-crotonsäuren durch Zusatz von 4 Mol. Natronlauge in der bei unseren Hydrierungsversuchen angewandten Konzentration (1.44% NaOH) auch bei längerem Stehen nicht verändert.

Unter den von uns gewählten Versuchs-Bedingungen verläuft also die Halbproduktion zwar nicht quantitativ, aber im wesentlichen doch im Sinne der Gleichung IV. Dem Prozentgehalt der während der Halbhydrierung abgespalteten Salzsäure bzw. des Chlornatriums, bezogen auf die bei quantitativem Verlauf abspaltbaren Mengen, entspricht ein gleicher Prozentsatz von in *cis*- bzw. *trans*-Crotonsäure übergegangener *cis*- bzw. *trans*- β -Chlor-crotonsäure. Aus deren Menge läßt sich das Volumen des für diese Reaktion verbrauchten Wasserstoffs berechnen. Seine Menge ist natürlich geringer als das für die Halbproduktion berechnete und auch verbrauchte Wasserstoff-Volumen. Die sich ergebende Differenz entspricht jenem Wasserstoff-Volumen, das nur zur Hydrierung eines Teils der nach Gleichung IV entstandenen Crotonsäuren zu Buttersäure gedient haben kann. Ein andersartiger Verbrauch an Wasserstoff, etwa zur Hydrierung des unverändert gebliebenen Restes der β -Chlor-crotonsäuren zu β -Chlor-buttersäure nach

¹⁰⁾ B. 51, 578 [1918].

¹¹⁾ Wie mir Hr. Prof. Rosenmund auf meine Anfrage freundlichst mitteilte, sind die betreffenden Versuche schon vor dem Weltkriege angestellt worden. Leider sind im Laufe der Zeit die Versuchs-Notizen verloren gegangen, so daß sich nicht mehr sicher feststellen läßt, ob die α -Chlor-crotonsäure vom Schmp. 99°, oder die bei 94° schmelzende β -Säure zu den Versuchen verwendet worden ist. Paal.

¹²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 46, 235 [1892].

Gleichung III, ist ausgeschlossen, weil bei der Ganzreduktion der beiden β -Chlor-crotonsäuren stets das gesamte organisch gebundene Chlor als Salzsäure frei wird. Wäre also die Hydrierung unter teilweiser Bildung von β -Chlor-buttersäure vor sich gegangen, die der weiteren Hydrierung zu Buttersäure, wie wir gezeigt haben (l. c.), Widerstand leistet, so dürfte eine quantitative Halogen-Abspaltung, entgegen unseren Versuchs-Ergebnissen, nicht stattfinden.

Wie schon auf Grund der Ergebnisse der Ganzreduktion der beiden β -Chlor-crotonsäuren und ihrer Natriumsalze zu erwarten war, verlaufen auch die unter denselben Versuchs-Bedingungen angestellten Halbhydrierungen mit ungleicher Leichtigkeit. Bei der β -Chlor-iso-crotonsäure und ihrem Natriumsalz geht auch die Halbreduktion zweimal so rasch vor sich als bei β -Chlor-crotonsäure und ihrem Salz. Auch war die während der Halbhydrierung freiwerdende Salzsäure-Menge in 2 Parallelversuchen bei der Iso-säure ein wenig größer als bei der *trans*-Säure, in einem weiteren Versuch waren die Mengen an Salzsäure annähernd gleich groß. Dieses Verhalten und der rascher verlaufende Ersatz des Halogens durch Wasserstoff bei der Iso-säure im Vergleich zu dem der isomeren Säure ist insofern eigenartig, als man annehmen sollte, daß das Halogenatom der *trans*-Form (II) infolge seiner plansymmetrischen Stellung zur Carboxylgruppe etwas leichter eliminierbar sein müßte als das in axialsymmetrischer Stellung zum Carboxyl befindliche Halogen der *cis*-Säure I, wie dies ja auch tatsächlich für die Reaktionsfähigkeit der beiden Säuren gegen Natriumhydroxyd nach den oben erwähnten Versuchen von Michael und Schultheß (l. c.) zutrifft. Wie wir aber an der β -Chlor-buttersäure, die durch Alkali sofort in Crotonsäure und Natriumchlorid umgewandelt wird, zeigen konnten (l. c.), sind diese Säure und ihr Calciumsalz durch aktivierten Wasserstoff kaum angreifbar, während umgekehrt nach den Versuchen von M. Busch und Stöve¹³⁾ in den Halogenbenzolen das Halogen sehr leicht schon bei Zimmer-Temperatur durch aktivierten Wasserstoff ersetzt wird, ätzende Alkalien dagegen sich als wirkungslos erweisen. Durch Palladium angeregter Wasserstoff verhält sich also gegen organisch gebundenes Halogen vielfach ganz anders als Alkali.

Der leichte Ersatz des Halogens durch Wasserstoff in den beiden β -Chlor-crotonsäuren im Vergleich zur großen Haftfestigkeit des Chlors in der β -Chlor-buttersäure unter denselben Versuchs-Bedingungen ist jedenfalls auf die negativierende Wirkung der Äthylen-Bindung in den erstgenannten Säuren zurückzuführen.

Die Hydrierung der β -Chlor-crotonsäuren verläuft noch rascher als die der beiden Crotonsäuren, obwohl zur Überführung der erstgenannten Säuren in Buttersäure die doppelte Wasserstoff-Menge als zur Hydrierung der letzteren erforderlich ist.

Wie schon erwähnt, wird die β -Chlor-iso-crotonsäure vom Schmp. 61° viel rascher hydriert als die bei 94° schmelzende β -Chlor-crotonsäure. Die Säuren verhalten sich also wie die Crotonsäuren. Das Ergebnis unserer Versuche bildet somit eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der auf Grund ihres sonstigen chemischen Verhaltens von anderen Forschern gewonnenen Auffassung, daß die β -Chlor-iso-crotonsäure die *cis*-Form (I), die β -Chlor-crotonsäure die *trans*-Form (II) darstellt.

¹³⁾ B. 49, 1063 [1916].

Beschreibung der Versuche.

Die Versuchs-Ausführung war die in den beiden ersten Mitteilungen angegebene (l. c.). Die beiden Säuren und ihre Natriumsalze kamen ebenfalls in 0.0024-molaren Mengen, stets im gleichen Volumen Lösungsmittel (20 ccm) gelöst, in Anwendung. Als Katalysator diente für alle Versuche auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladohydroxyd mit 1% Metallgehalt, das vor den Versuchen durch Wasserstoff reduziert worden war. Die beiden β -Chlor-crotonsäuren wurden nach dem von Geuther und Froelich¹⁴⁾ beschriebenen Verfahren dargestellt und durch Umkrystallisieren gereinigt.

Hydrierung der β -Chlor-iso-crotonsäure (Schmp. 61°)
und der β -Chlor-crotonsäure (Schmp. 94°).

Wie aus den beiden vorhergehenden Mitteilungen (l. c.) ersichtlich ist, treten die Unterschiede in den Hydrierungs-Geschwindigkeiten bei *cis*- und *trans*-Äthylen-Verbindungen erst bei Anwendung sehr geringer Katalysator-Mengen deutlich hervor. Dieses Verhalten zeigen auch die beiden vorstehend genannten Säuren.

Bei den Versuchen Ia und Ib, in denen je 0.289 g β -Chlor-iso-crotonsäure und β -Chlor-crotonsäure, in je 20 ccm Alkohol gelöst, in Gegenwart von je 0.2 g BaSO₄-Pd-Katalysator = 0.002 g Pd hydriert wurden, war die Reduktion bei der *cis*-Säure in 45 Min., bei der *trans*-Säure in 50 Min. beendigt, wobei die Wasserstoff-Aufnahme bis zur 30. Min. bei beiden Säuren fast ganz gleich verlief. Erst nach dieser Zeit fand eine Verlangsamung der Hydrierung bei der *trans*-Säure statt.

IIa) 0.2892 g β -Chlor-iso-crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.1 g BaSO₄-Pd-Katalysator = 0.001 g Pd (22°, 755 mm), Alkohol-Tension 49.5 mm.

Min.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
ccm:	2	4	6	8	10	12	14.4	16.8	19.4	22	27.8	33.6
Min.:	15	20	25	30	35	40	50	60	70			
ccm:	37	51.4	70.4	88	101.4	112	121.8	122.2	122.4			

Ber. 107.52 ccm. Gef. 105.14 ccm H (0°, 760 mm).

IIb) 0.289 g β -Chlor-crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.1 g BaSO₄-Pd-Katalysator = 0.001 g Pd (22°, 750 mm), Tension = 49.5 mm.

Min.:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14
ccm:	1.4	3.8	6	8	10	12.2	14.2	16.2	18.4	20.6	25.6	30.6
Min.:	15	20	25	30	35	40	50	55	60	65	75	90
ccm:	33	45.6	56.8	68.2	78.9	90.4	101	115	117	118.8	121	124

Ber. 107.44 ccm. Gef. 105.76 ccm H (0°, 760 mm).

Auch bei diesen Versuchen macht sich der Unterschied in den Hydrierungs-Geschwindigkeiten erst nach der 20. Min. deutlich bemerkbar. Vergleicht man damit das Verhalten der beiden Crotonsäuren (l. c., II. Mitteil. Ia und b und Fig. 1) unter denselben Versuchs-Bedingungen, so findet man, daß die *cis*-Säure in den ersten 10 Min. 4-mal und nach 25 Min. 3-mal rascher hydriert wird als die *trans*-Säure. Auch der Unterschied in der Reduktions-Dauer, 60 Min. bei der *cis*-, gegen 140 Min. bei der *trans*-Säure, sind viel größer als bei den β -chlor-substituierten Crotonsäuren.

¹⁴⁾ Ztschr. Chem. 1869, 270.

IIIa) 0.289 g β -Chlor-iso-crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.05 g Katalysator = 0.0005 g Pd (21° , 760 mm), Tension 46.7 mm.

Min.:	1	3	6	10	20	25	30	35
ccm:	2	5	9.2	15.6	35	45.4	56.4	67.2
Min.:	40	45	50	55	60	65	75	90
ccm:	77.6	88.2	96.8	105	111.6	117.2	122.8	124.2

Ber. 107.44 ccm. Gef. 105.03 ccm H (0° , 760 mm).

IIIb) 0.289 g β -Chlor-crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.05 g Katalysator = 0.0005 g Pd (21° , 760 mm), Tension 46.7 mm.

Min.:	1	3	6	10	20	25	30	35	40	45
ccm:	1	3.4	7	11.4	23.8	30.8	37	46.4	52.6	60
Min.:	50	55	60	70	80	90	105	120	130	
ccm:	68.2	75.2	81.8	96.4	108.2	114.8	117.8	120.4	122	

Ber. 107.6 ccm. Gef. 103.17 ccm H (0° , 760 mm).

Wie sich aus den beiden vorstehenden Versuchen ergibt, tritt mit abnehmender Katalysator-Menge der Unterschied in den Hydrierungs-Geschwindigkeiten schon von Versuchs-Beginn an deutlich hervor, und ebenso hinsichtlich der Versuchs-Dauer. Die Iso-säure wird bis zur 55. Min. ungefähr $1\frac{1}{2}$ -mal schneller hydriert als die *trans*-Säure, dann nimmt der Unterschied allmählich wieder ab. Bei einem Vergleich mit dem Verhalten der *cis*- und *trans*-Crotonsäure unter Verwendung der gleichen Katalysator-Menge (l. c., IIa und b) fällt besonders die viel rascher verlaufende Hydrierung der beiden Chlorderivate ins Auge: 90 bzw. 130 Min., gegen 310 bzw. 480 Min. bei den Crotonsäuren. Aber die Iso-crotonsäure wird bis zur 75. Min. 2-mal so rasch hydriert als die Crotonsäure.

IVa) 0.289 g β -Chlor-iso-crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.025 g BaSO₄-Pd-Katalysator = 0.00025 g Pd (21° , 758 mm), Tension 46.7 mm.

Min.:	5	10	20	30	40	50	60
ccm:	5	9.8	19.6	29.4	39.6	49.4	59.2
Min.:	70	80	90	100	120	150	180
ccm:	68.8	78.8	89	98.8	111.6	121.4	122.2

Ber. 107.44 ccm. Gef. 106.2 ccm H (0° , 760 mm).

IVb) 0.289 g β -Chlor-crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.025 g Katalysator = 0.00025 g Pd (22° , 759 mm), Tension 49.5 mm.

Min.:	5	10	20	30	40	50	60	70	80	90
ccm:	3.8	7.2	13.2	19.2	25.4	32.2	38.2	44.2	52.4	59.6
Min.:	100	110	130	150	180	210	245	270		
ccm:	66.6	74.2	87	98	111	118	121.8	122.8		

Ber. 107.44 ccm. Gef. 105.93 ccm H (0° , 760 mm).

Auch bei diesen Versuchen verläuft die Hydrierung bis zur 100. Min. bei der *cis*-Säure ungefähr $1\frac{1}{2}$ -mal so rasch, als bei der *trans*-Säure, dagegen vergrößert sich der Unterschied zwischen den zur vollständigen Hydrierung der beiden Säuren erforderlichen Zeiten (s. Fig. 1).

Die größere Reaktionsfähigkeit der beiden β -Chlor-crotonsäuren gegen aktivierten Wasserstoff im Vergleich zu der der *cis*- und *trans*-Crotonsäure tritt wieder auffallend hervor. Bei den korrespondierenden Versuchen IIIa

und b (l. c.) sind von der Iso-crotonsäure in 380 Min. 91.4%, von der Crotonsäure nach 450 Min. erst 50.1% reduziert worden.

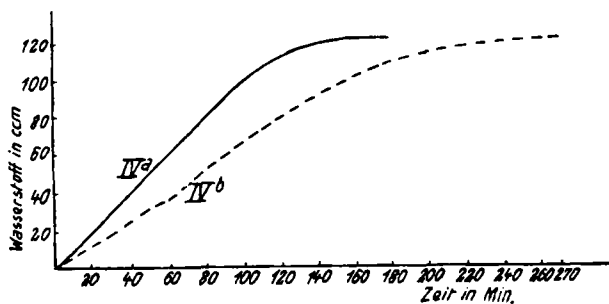


Fig. 1.

Va) 0.289 g β -Chlor-iso-crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.01 g BaSO₄-Pd-Katalysator = 0.0001 g Pd (22°, 756 mm). Tension 49.5 mm.

Min.:	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
ccm:	4	8.2	12.4	17	21.6	26.2	30.4	34	39	43.8	47.8	52
Min.:	130	140	150	180	210	240	270	300	330	360	420	
ccm:	56.4	61	65.6	78.2	91.4	102.8	110.4	116.4	120.1	121.2	122.6	

Ber. 107.44 ccm. Gef. 105.46 ccm H (0°, 760 mm).

Vb) 0.2892 g β -Chlor-crotonsäure, 20 ccm Alkohol, 0.01 g Katalysator = 0.0001 g Pd (22°, 756 mm), Tension 49.5 mm.

Min.:	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120
ccm:	2	4.2	7.2	9.2	11	13.2	15.4	17.8	20	22	24.4	27
Min.:	130	140	150	180	210	240	270	300	360	420		
ccm:	29.2	31.2	33.4	40.6	47.8	55	62.4	70.1	83.6	90.8		

Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Versuch abgebrochen.

Ber. 107.52 ccm. Gef. 75.85 ccm H (0°, 760 mm).

Wie ersichtlich, wird die *cis*-Säure bis zur 180. Min. doppelt so rasch hydriert wie die *trans*-Säure. Nach 420 Min. ist erstere so gut wie quantitativ in Buttersäure übergegangen, während letztere Säure erst zu 70.5% reduziert worden war.

Die vom Katalysator getrennten Lösungen von den Versuchs-Paaren I und II enthielten neben Buttersäure und Salzsäure auch den durch seinen charakteristischen Geruch leicht kenntlichen Buttersäure-äthylester, der seine Entstehung der während der Hydrierung freiwerdenden Salzsäure verdankt.

Zur Identifizierung wurde die Buttersäure in ihr Calciumsalz und dieses in das Silbersalz übergeführt.

0.1226 g Sbst.: 0.0682 g Ag.

C₄H₇O₂Ag. Ber. Ag 55.36. Gef. Ag 55.63.

Hydrierung der Natriumsalze der β -Chlor-crotonsäuren.

Die beständigen Natriumsalze der beiden β -Chlor-crotonsäuren sind schon von Geuther und Froelich¹⁵⁾ beschrieben worden. Für die Hydrie-

¹⁵⁾ Ztschr. Chem. 1869, 271.

rung wurden die Säuren in der berechneten Menge verd. Natronlauge gelöst und die Lösungen mit Wasser auf ein Volumen von 20 ccm gebracht.

Via) 0.289 g β -Chlor-iso-crotonsäure, 0.096 g NaOH, 0.1 g BaSO₄-Pd-Katalysator = 0.001 g Pd (22°, 755 mm).

Min.:	1	2	3	4	5	10	15	20	25
ccm:	1.4	2.4	3.2	4.3	5.4	11.8	18.8	31.4	46.4
Min.:	30	35	40	45	50	55	60	70	95
ccm:	60	71.4	81.4	88	97.2	106	113.6	116.8	117.8

Ber. 107.44 ccm. Gef. 105.14 ccm H (0°, 760 mm).

Vib) 0.289 g β -Chlor-crotonsäure, 0.096 g NaOH, 0.1 g Katalysator = 0.001 g Pd (22°, 755 mm).

Min.:	1	2	3	4	5	10	15	20	25
ccm:	0.8	1.6	2.2	3	3.4	7	11.2	17.6	24.8
Min.:	30	40	50	60	70	80	110	140	
ccm:	33	53	72	88	104.4	118.8	120.6	121.6	

Ber. 107.44 ccm. Gef. 108.48 ccm H (0°, 760 mm).

Die Natriumsalze der beiden Säuren werden unter gleichen Versuchsbedingungen etwas langsamer als die freien Säuren reduziert, zeigen somit dasselbe Verhalten wie die freien Crotonsäuren und ihre Natriumsalze (l. c.). Das Natriumsalz der β -Chlor-iso-crotonsäure wird bis zur 40. Min. fast 2-mal so rasch wie das Salz der *trans*-Form hydriert, worauf der Unterschied in den Hydrierungs-Geschwindigkeiten allmählich abnimmt (s. Fig. 2).

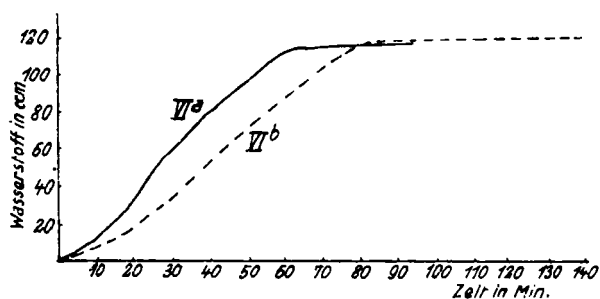


Fig. 2.

VIIa) 0.2894 g β -Chlor-iso-crotonsäure, 0.0961 g NaOH, 0.05 g BaSO₄-Pd-Katalysator = 0.0005 g Pd (22°, 761 mm).

Min.:	1	3	5	10	15	20	25	30	35
ccm:	0.6	2.4	3.4	6	9.4	14	18.6	25.4	30.8
Min.:	40	45	50	60	70	100	110	120	
ccm:	36	41	46.8	64.4	80.4	116.6	117.2	117.4	

Ber. 107.63 ccm H. Gef. 105.8 ccm H (0°, 760 mm).

VIIb) 0.2879 g β -Chlor-crotonsäure, 0.0956 g NaOH, 0.05 g BaSO₄-Pd-Katalysator = 0.0005 g Pd (22°, 760 mm).

Min.:	5	10	15	20	25	30	35	40	45
ccm:	2.4	4	6	8.6	11	13.4	16.4	20	23
Min.:	50	60	70	90	105	125	140	150	160
ccm:	27	33	45.2	73.2	95.2	115.8	120.3	120.4	120.6

Ber. 107.07 ccm H. Gef. 108.39 ccm H (0°, 760 mm).

Auch bei diesen Versuchen erfolgte die Hydrierung des Salzes der Iso-säure bis zur 70. Min. annähernd doppelt so rasch wie bei dem der *trans*-Säure.

Halbhydrierung der β -Chlor-crotonsäuren und ihrer Natriumsalze.

Die Versuche wurden wie die vorstehend beschriebenen ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, daß sie sofort unterbrochen wurden, wenn die Hälfte des für die Ganzreduktion erforderlichen Volumens Wasserstoff, auf die jeweils herrschende Zimmer-Temperatur und den Barometerstand umgerechnet, verbraucht war. Die Schüttel-Ente wurde dann so rasch wie möglich von der Gasbürette getrennt und zur Entfernung des Wasserstoffs Luft durch die Ente geblasen. In einem abgemessenen Volumen der Lösung bestimmten wir hierauf die entstandene Salzsäure bzw. das Chlornatrium titrimetrisch mit n_{10} -Silbernitrat-Lösung. Für die freien Säuren diente ein Gemisch von 18 ccm Alkohol und 2 ccm Wasser als Lösungsmittel. Zur Halbhydrierung der Natriumsalze wurden die Säuren in Alkohol gelöst, die berechneten Mengen an *n*-Natronlauge zugefügt und das Gemisch mit Alkohol auf 20 ccm ergänzt.

Versuche mit den freien Säuren.

Ia) 0.289 g β -Chlor-iso-crotonsäure, 0.1 g BaSO_4 -Pd-Katalysator = 0.001 g Pd. Das zur Halbreduktion erforderliche Wasserstoff-Volumen beträgt 60.75 ccm (21° , 745 mm). Nach 33 Min. waren 60.7 ccm Wasserstoff verbraucht. 5 ccm der Lösung = 4.77 ccm n_{10} - AgNO_3 , für die ganze Lösung = 20 ccm daher 17.88 ccm = 0.06347 g Cl, während die Menge des organisch gebundenen Chlors in 0.289 g der Säure 0.0851 g beträgt. Es sind somit 74.58% des organisch gebundenen Chlors bei der Halbhydrierung in Salzsäure und der gleiche Prozentsatz an β -Chlor-iso-crotonsäure = 0.2155 g in 0.1538 g Iso-crotonsäure übergeführt worden, wozu 45.27 ccm Wasserstoff (21° , 745 mm) erforderlich waren. Durch den Rest von 15.43 ccm H (= 60.7 — 45.27 ccm H) sind von der entstandenen Iso-crotonsäure 0.05244 = 34.1% der gebildeten Säure zu Buttersäure reduziert worden.

Ib) 0.289 g β -Chlor-crotonsäure, 0.1 g Katalysator = 0.001 g Pd. Zur Halb-reduktion erforderlich 57.8 ccm H (15° , 750 mm). Nach 54 Min. war dieses Volumen verschwunden. 5 ccm der Lösung = 4.4 ccm n_{10} - AgNO_3 , für 20 ccm Lösung = 17.6 ccm = 0.0625 g Cl = 73.45%. Der gleiche Prozentwert = 0.2123 g β -Chlor-crotonsäure ist somit in Salzsäure und 0.1515 g Crotonsäure umgewandelt worden, wozu 42.45 ccm H (15° , 750 mm) gebraucht wurden. Durch den Rest von 15.35 ccm Wasserstoff wurden 0.05484 g der entstandenen Crotonsäure = 36.2% zu Buttersäure hydriert.

Versuche mit den Natriumsalzen.

IIa) 0.289 g β -Chlor-iso-crotonsäure, in ca. 10 ccm Alkohol gelöst, wurden mit der zur Bildung des Natriumsalzes erforderlichen Menge von 2.4 ccm *n*-Natron-lauge = 0.096 g versetzt und die Mischung mit Alkohol auf 20 ccm gebracht. 0.1 g BaSO_4 -Pd-Katalysator = 0.001 g Pd. Das zur Halbreduktion nötige Wasserstoff-Volumen betrug 60.6 ccm (20° , 746 mm) und war nach 20 Min. verbraucht. 5 ccm Lösung = 4.0 ccm n_{10} - AgNO_3 = 16.0 ccm für die ganze Flüssigkeit, entsprechend 0.0568 g Cl = 66.72% des gebundenen Chlors und der angewandten Säure = 0.1927 g, aus der 0.1375 g Iso-crotonsäure neben Chlornatrium entstanden waren. Zu deren Bildung waren 40.43 ccm H (20° , 746 ccm) erforderlich. Der Rest des verbrauchten Wasserstoffs = 20.17 ccm hatte zur Reduktion von 0.06861 g = 49.9% der entstandenen Iso-croton-säure zu Buttersäure gedient.

IIb) 0.289 g β -Chlor-crotonsäure, 2.4 ccm n -NaOH, 0.1 g Katalysator = 0.001 g Pd. In 41 Min. wurden die zur Halbhydrierung erforderlichen 57.7 ccm Wasserstoff (16° , 765 mm) verbraucht. 5 ccm der Lösung = 4.06 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃, 20 ccm Lösung = 16.24 ccm = 0.05765 g Cl = 67.74%, entsprechend 0.19577 g β -Chlor-crotonsäure, die durch 39.68 ccm H (16° , 765 ccm) in Chlornatrium und 0.1397 g Crotonsäure übergeführt worden war. Durch den Wasserstoffrest von 18.62 ccm waren 0.06645 g Crotonsäure = 47.6% zu Buttersäure hydriert worden.

IIIa) 0.289 g β -Chlor-iso-crotonsäure, 4.8 ccm n -Natronlauge (= 2 Mol., davon 1 Mol. freies NaOH), 0.1 g Katalysator = 0.001 g Pd. In 34 Min. waren die zur Halbreduktion erforderlichen 61.2 ccm Wasserstoff (21° , 739 mm) aufgenommen.

5 ccm der Lösung = 5.08 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃, 20 ccm Lösung = 20.32 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ = 0.072136 g Chlor = 84.76%, entsprechend 0.24495 g der Ausgangssäure, die in Chlornatrium und 0.1784 g Iso-crotonsäure übergegangen war, deren Bildung 51.77 ccm H (21° , 739 mm) erforderte. Der Rest von 9.43 ccm H diente zur Hydrierung von 0.0325 g = 18.2% der Iso-crotonsäure zur Buttersäure.

IVa) 0.289 g β -Chlor-iso-crotonsäure, 9.6 ccm n -NaOH (= 4 Mol., davon 3 Mol. freie Natronlauge), 0.1 g Katalysator = 0.001 g Pd. In 34 Min. wurden 60.2 ccm Wasserstoff (21° , 751 mm) zur Halbreduktion verbraucht. 5 ccm Lösung erforderten 5.4 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃, 20 ccm Lösung 21.6 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃ = 0.0767 g Chlor = 90.12%. Von der angewandten Säure sind somit 0.26044 g in Chlornatrium und 0.18586 g Iso-crotonsäure übergeführt worden, wozu 54.25 ccm H (21° , 751 mm) gebraucht wurden. Durch den Rest von 5.95 ccm Wasserstoff wurden 0.02036 g der entstandenen Iso-crotonsäure = 10.9% zu Buttersäure hydriert.

IVb) 0.289 g β -Chlor-crotonsäure, 9.6 ccm n -NaOH (= 4 Mol.), 0.1 g Katalysator = 0.001 g Pd. In 61 Min. wurden die zur Halbreduktion notwendigen 59.6 ccm Wasserstoff (16° , 742 ccm) verbraucht. 5 ccm der Lösung = 5.19 ccm $n/_{10}$ -AgNO₃, 20 ccm Lösung = 20.76 ccm = 0.0737 g Cl = 86.6%, entsprechend 0.2503 g β -Chlor-crotonsäure, die in Chlornatrium und 0.1786 g Crotonsäure unter Verbrauch von 51.6 ccm H (16° , 742 mm) umgewandelt wurde. Durch den Rest von 8 ccm Wasserstoff wurden 0.0277 g Crotonsäure = 15.51% zu Buttersäure reduziert.

Wie die Versuche IIIa und IVa und b im Vergleich zu den Versuchen IIa und b ergaben, wird durch freies Alkali der Ersatz des Chlors durch Wasserstoff begünstigt, aber stets, wie bei allen Halbreduktionen, in dem Sinne, daß das Halogen der *cis*-Säure noch rascher und in etwas höherem Prozentsatze eliminiert wird als das der *trans*-Säure (IVa und b). Dieser Vorgang kann aber, wie schon eingangs erwähnt, nicht dadurch erklärt werden, daß das freie Alkali primär eine Spaltung in Tetrolsäure und Chlornatrium bewirkt, denn in diesem Falle wäre gerade umgekehrt eine raschere Hydrierung der *trans*-Säure zu erwarten, weil diese durch Alkali rascher zersetzt wird als die *cis*-Form.

Mit Versuchen zur Ganz- und Halb-Hydrierung der beiden α -Chlor-crotonsäuren sind wir beschäftigt.