

342. C. Paal und Christian Müller-Lobeck: Über das verschiedene Verhalten der α - und β -Chlor-propionsäure und des α - und β -Chloräthyl-benzols bei der katalytischen Hydrierung (II. Mitteil.).

[Aus d. Laborat. für angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 24. Juli 1931.)

In der ersten Mitteilung berichtete der eine von uns in Gemeinschaft mit H. Schiedewitz über das Verhalten von α - und β -Chlor-buttersäure gegen aktivierten Wasserstoff¹⁾. Die Versuche hatten ergeben, daß die beiden Säuren durch Wasserstoff in Gegenwart sehr kleiner Palladium-Mengen nur ganz unvollständig angegriffen werden, offenbar weil die freiwerdende Salzsäure die weitere Hydrierung verhindert. In Gestalt ihres Calciumsalzes wurde dagegen die α -Chlor-buttersäure leicht in Buttersäure und Calciumchlorid übergeführt, während das Salz der β -Säure unter denselben Versuchs-Bedingungen nur ganz wenig Wasserstoff aufnimmt und der Prozeß dann zum Stillstand kommt.

Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Salze wurde darauf zurückgeführt, daß das am α -Kohlenstoffatom haftende Chlor durch die ebenfalls mit dem α -Kohlenstoff verbundene Carboxylgruppe in seiner Bindefestigkeit gelockert und dadurch der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff begünstigt wird, während das in β -Stellung befindliche Chlor durch das Carboxyl nicht mehr in diesem Sinne beeinflußt wird. Um diese Auffassung durch weitere Beispiele zu stützen, haben wir die Versuche auf 2 Paare von α - und β -chlor-substituierten Verbindungen ausgedehnt und berichten nachstehend über die Einwirkung von aktiviertem Wasserstoff auf α - und β -Chlor-propionsäure, sowie auf α - und β -Chloräthyl-benzol.

Wie unsere Versuche ergaben, zeigen α - und β -Chlor-propionsäure als nächstniedere Homologe der α - und β -Chlor-buttersäure ein diesen Säuren ganz ähnliches Verhalten. Wie diese werden auch die freien Chlor-propionsäuren durch aktivierten Wasserstoff nur wenig angegriffen. Dagegen wird von den Calciumsalzen das der α -Chlor-propionsäure quantitativ zu Propionsäure und Calciumchlorid reduziert: $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{COO}]_2\text{Ca} + 4\text{H} = 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CaCl}_2$, während das Salz der β -Säure unter den gleichen Versuchs-Bedingungen nur in ganz geringer Menge dieselbe Umwandlung erfährt. Die Hydrierung des Salzes der α -Säure wird noch beschleunigt, wenn man zwecks Bindung der hierbei entstehenden Propionsäure etwas Magnesiumoxyd zugeibt. Auf das Verhalten des Calciumsalzes der β -Säure ist der Zusatz des Magnesiumoxyds ohne wesentlichen Einfluß.

Ebenso verhalten sich die Äthylester der α - und β -Chlor-propionsäure. Um auch bei diesen die antikatalytische Wirkung der bei der Hydrierung freiwerdenden Salzsäure möglichst auszuschließen, wurde ebenfalls Magnesiumoxyd zugegeben. Der Ester der α -Säure ließ sich quantitativ zu Äthylbutyrat hydrieren, der Ester der β -Säure nahm nur wenig Wasserstoff auf, dann kam die Reaktion zum Stillstand.

Auffallend ist der große Unterschied im Verhalten der freien α - und β -Chlor-buttersäure und der α - und β -Chlor-propionsäure gegen aktivierten Wasserstoff im Vergleich zum Verlauf der Hydrierung bei der freien *cis*- und *trans*- β -Chlor-crotonsäure unter gleichen Versuchs-

¹⁾ B. 62, 1935 [1929].

Bedingungen. Während die gesättigten Säuren in Gegenwart kleiner Palladium-Mengen der katalytischen Hydrierung Widerstand leisten, werden die freien β -Chlor-crotonensäuren, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Schiedewitz und Rauscher kürzlich gezeigt hat²⁾, auch in Anwesenheit noch geringerer Palladiummengen mit Leichtigkeit und quantitativ in Buttersäure und Chlorwasserstoff übergeführt.

Daß der antikatalytische Einfluß der freiwerdenden Salzsäure auf das Palladium sich nur bei den gesättigten, nicht aber bei den ungesättigten Säuren äußert, dürfte wohl auf die negativierende Wirkung der in den beiden β -Chlor-crotonensäuren vorhandenen Äthylen-Bindung zurückzuführen sein, die eine so weitgehende Lockerung des an das β -Kohlenstoffatom gebundenen Chlors und dadurch seinen so leichten Ersatz durch Wasserstoff bedingt, daß demgegenüber die antikatalytische Wirkung der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure zurückgedrängt wird.

Dasselbe Verhalten wie die vorgenannten gesättigten Chlor-fettsäuren zeigen auch α - und β -Chloräthyl-benzol, wenn sie unter Zusatz einer zur Neutralisation der Salzsäure hinreichenden Menge Magnesiumoxyd der katalytischen Hydrierung unterworfen werden. Nur das α -Derivat wird quantitativ in Äthyl-benzol übergeführt, während von der β -Verbindung in derselben Zeit nur ein sehr geringer Teil zur Hydrierung gelangt. Erst bei Anwendung größerer Pd-Mengen und langer Schütteldauer gelingt auch die Hydrierung der β -Verbindung zu Äthyl-benzol.

Die Reduktion des α -Chloräthyl-benzols verläuft viel rascher und mit geringeren Katalysator-Mengen, als die der Calciumsalze der α -Chlor-propionsäure und der α -Chlor-buttersäure.

Die lockernde Wirkung des Phenylrestes auf die Haftfestigkeit des an das α -Kohlenstoffatom gebundenen Chlors wurde schon vor längerer Zeit u. a. von Chr. Kelber³⁾ beobachtet, der fand, daß äquimolekulare Mengen von Chlor-essigsäure und Phenyl-chlor-essigsäure (0.001 Mol.) durch aktivierten Wasserstoff (Nickel als Katalysator) mit sehr ungleicher Geschwindigkeit in die halogen-freien Säuren umgewandelt werden, und zwar verläuft die Hydrierung der ersteren Säure in 2700 Sek., die der letzteren in 90 Sek., also 30-mal rascher.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuchs-Anordnung war die gleiche wie bei der Hydrierung der α - und β -Chlor-buttersäure (I. c.). Die Substanzen gelangten in 0.0024-molaren Mengen zur Anwendung. Als Lösungsmittel diente Alkohol und für die Salze Wasser. Das Volumen betrug 20 ccm. Als Katalysator wurde auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladohydroxyd = 1% Pd benutzt, das vor jedem Versuch in der Ente mit Wasserstoff zum Metall reduziert worden war (I. c.).

I. Versuche mit α - und β -Chlor-propionsäure.

Als Ausgangsmaterialien dienten käufliche Präparate der beiden Säuren.

0.2206 g α -Chlor-propionsäure = 0.2824 g AgCl. — $C_3H_5O_2Cl$. Ber. Cl 32.68, gef. Cl 31.67, entspr. einem Gehalt von 96.9% an wasser-freier Säure.

0.4328 g β -Chlor-propionsäure = 0.5442 g AgCl. — $C_3H_5O_2Cl$. Ber. Cl 32.68, Gef. Cl 31.11.

²⁾ B. 64, 1521 [1931].

³⁾ B. 54, 2255 [1921].

Das Präparat enthält 95.18% wasser-freier Säure. Durch Destillation in vacuo wurde die reine Säure, Sdp.₁₂ = 100°, erhalten.

0.2608 g Sbst.: 0.3458 g AgCl. — Ber. Cl 32.68. Gef. Cl 32.80.

Im Verhalten bei der katalytischen Hydrierung zeigte sich kein Unterschied zwischen der destillierten und nicht destillierten Säure.

Die Alkalisalze der beiden Chlor-propionsäuren kamen der leichten Zersetzlichkeit der Salze der β -Säure wegen für die Hydrierung nicht in Frage. Dagegen ließen sich ohne Schwierigkeit die hinreichend beständigen, noch nicht bekannten Calciumsalze der beiden Säuren erhalten.

Ihre Darstellung geschah wie die der α - und β -Chlor-buttersäure (l. c.) durch Behandlung der in stark verdünntem wäßrigem Alkohol gelösten Säuren mit gefällttem Calciumcarbonat und Verdunsten der so erhaltenen Lösungen im Vakuum. Beim Einengen schieden sich die in Wasser leicht löslichen Salze in krystallinischen Krusten aus. Nach 2-tägiger Aufbewahrung gaben beide Salze, wieder in Wasser gelöst und mit verd. Salpetersäure angesäuert, auf Zusatz von Silbernitrat nur schwache Opalescenz. Auch nach 14-tägiger Aufbewahrung zeigte das Salz der β -Säure mit Salpetersäure und Silbernitrat das gleiche Verhalten, im Gegensatz zum Calciumsalz der β -Chlor-buttersäure, das sich nicht unzersetzt in fester Form erhalten ließ, und dessen wäßrige Lösung schon nach 24 Stdn. beginnenden Zerfall in Crotonsäure und Chlorcalcium aufwies.

Für die Analyse wurden die Salze bei Zimmer-Temperatur bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator aufbewahrt.

0.16 g Sbst.: 0.0812 g CaSO₄.

(CH₃.CHCl.COO)₂Ca + 1/2 H₂O. Ber. Ca 14.67. Gef. Ca 14.94.

0.202 g Sbst.: 0.102 g CaSO₄.

(CH₂Cl.CH₂.COO)₂Ca + 1/2 H₂O. Ber. Ca 14.67. Gef. Ca 14.86.

Für die wasserfreien Salze berechnet sich ein Calciumgehalt von 15.71%. Da die Salze beim Erwärmen partiell zersetzt werden, war es nicht möglich, sie krystallwasserfrei zu erhalten.

Das Silbersalz der α -Chlor-propionsäure⁴⁾ wurde aus der konzentrierten wäßrigen Lösung des Calciumsalzes durch Umsetzung mit Silbernitrat als weißer Krystallbrei erhalten, der sich in warmem Wasser ohne Abscheidung von Chlorsilber löste.

Das noch nicht beschriebene Silbersalz der β -Chlor-propionsäure ist in Wasser schwerer löslich als das der α -Säure und wurde wie das vorgenannte Salz durch Umsetzung der wäßrigen Lösung des Calcium- β -chlorpropionates mit 10-proz. Silbernitrat-Lösung als weißer, krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich aus heißem Wasser nicht unzersetzt umkrystallisieren läßt, weil hierbei langsamer Zerfall in Chlorsilber und Acrylsäure stattfindet. Beim Aufbewahren des Silbersalzes färbt es sich allmählich gelb. Die Silbersalze zeigen also ein ähnliches Verhalten wie die der α - und β -Chlor-buttersäure (l. c.), sind aber etwas beständiger als diese.

0.2116 g Sbst.: 0.1406 g AgCl.

CH₃.CHCl.COOAg. Ber. Ag 50.09, Gef. Ag 50.08.

0.192 g Sbst.: 0.128 g AgCl.

CH₂Cl.CH₂.COOAg. Ber. Ag 50.09. Gef. Ag 50.17.

Die Äthylester der α - und β -Chlor-propionsäure sind bekannt⁵⁾. Den Ester der α -Säure erhielten wir durch Behandlung der alkohol. Lösung

⁴⁾ A. 109, 268, [1859].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 31, 127 [1885].

mit gasförmiger Salzsäure, den Ester der β -Säure durch Umsetzung ihres Säurechlorids mit absol. Alkohol. Die rohen Ester wurden durch Destillation im Vakuum gereinigt.

$\text{CH}_3\text{.CHCl.COOC}_2\text{H}_5$, Sdp.₁₃ 42.5—43.5°.

$\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{.COOC}_2\text{H}_5$, Sdp.₁₃ 61.5°.

Eine Cl-Bestimmung des β -Esters ergab: 0.214 g Stbst.: 0.2244 g AgCl.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$. Ber. Cl 25.97. Gef. Cl 25.94.

A. Versuche zur Hydrierung der freien α - und β -Chlor-propionsäuren.

1a): 0.2604 g *d, l*- α -Chlor-propionsäure (= 0.0024 Mol.), 0.3 g BaSO_4 , Pd-Katalysator = 0.003 g Pd, 20 ccm absol. Alkohol. Wasserstoff-Verbrauch in $6\frac{1}{4}$ Stdn. 8.4 ccm (0°, 760 mm) = 16.12% der theoret. Menge.

2a): 0.2604 g α -Chlor-propionsäure, 1 g Katalysator = 0.01 g Pd, 20 ccm Alkohol. Nach 45 Min. waren 7.4 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) verschwunden. Nach weiterem Schütteln blieb das Gasvolumen konstant. Wasserstoff-Aufnahme = 14.96% der Theorie.

1b): 0.2604 g β -Chlor-propionsäure, 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd. Nach 120 Min. Schütteldauer waren 6.0 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) = 11.72% aufgenommen. Nach Verlauf dieser Zeit kam die Reaktion zum Stillstand.

2b): 0.2604 g β -Chlor-propionsäure, 1 g Katalysator = 0.01 g Pd. In 175 Min. wurden 3.2 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) = 6.25% verbraucht. Dann fand keine Wasserstoff-Aufnahme mehr statt.

3b): 0.604 g β -Chlor-propionsäure, in vacuo destilliert (s. o.), 1 g Katalysator = 0.01 g Pd. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. war die Reaktion beendet. Im ganzen wurde 7 Stdn. geschüttelt. Wasserstoff-Verbrauch 7.8 ccm (0°, 760 mm) = 16.17% d. Th.

Trotz Anwendung etwas größerer Katalysator-Mengen (0.003—0.01 g Pd) als bei der α - und β -Chlor-buttersäure (0.001—0.005 g Pd, l. c.) verlief die Hydrierung bei den beiden Chlor-propionsäuren ganz unvollständig. Der Prozeß kam bald zum Stillstand, und mehrstündiges Schütteln bewirkte keine weitere Wasserstoff-Aufnahme.

B. Hydrierung der Calciumsalze.

Für die folgenden Versuche wurden die Lösungen der Calciumsalze der α - und β -Chlor-propionsäure durch Digestion ihrer wäßrigen Lösungen mit Calciumcarbonat dargestellt, das der besseren Benetzbarkeit wegen mit Alkohol befeuchtet worden war. Die Reaktion verlief bei Zimmer-Temperatur. Die Lösungen wurden abfiltriert und auf 20 ccm mit Wasser verdünnt.

Bei allen in der Mitteilung beschriebenen Versuchen sind die einzelnen, an der Gasburette abgelesenen Volumina des verbrauchten Wasserstoffs auf Normalvolumina umgerechnet angegeben.

1a): 0.2604 g *d, l*- α -Chlor-propionsäure, in 10 ccm Wasser gelöst, wurden mit 0.15 g CaCO_3 (berechnet 0.1201 g) einige Stdn. unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen, abfiltriert und Filtrat und Waschwasser auf ein Volumen von 20 ccm gebracht. 0.5 g BaSO_4 -Pd-Katalysator = 0.005 g Pd (20°, 756 mm).

Min.: 10, 25, 40, 70, 130, 190, 250, 310, 370, 430.

ccm: 5, 8.4, 10.4, 13.8, 18, 20.2, 22.9, 25.2, 27.3, 29.

Die Hydrierung konnte erst nach nochmaliger Zugabe von 0.25 g Katalysator beendet werden. Im Filtrat vom Katalysator wurde die abgespaltete Salzsäure, die als Calciumchlorid vorhanden war, durch Fällung mit warmer Silberacetat-Lösung

gefällt = 0.3104 g AgCl = 29.49% Cl = 93.12% α Chlor-propionsäure. Die Bestimmung der noch unveränderten Säure ergab 0.0198 g AgCl = 5.94% Säure, daher durch Halogen-Bestimmung wiedergefunden 99.06% der angewandten Säure-Mengen.

1b): 0.2604 g β -Chlor-propionsäure wurden, wie vorstehend angeführt, in 20 ccm Calciumsalz-Lösung übergeführt. 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd (21°, 760 mm). Im Verlaufe von 335 Min. wa en 7.4 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) = 14.45% d. Th. (= 52.12 ccm H) verbraucht, worauf keine Wasserstoff-Aufnahme mehr erfolgte.

2a): 0.2604 g α -Chlor-propionsäure wurden in 20 ccm Ca-Salz-Lösung übergeführt. 1 g Katalysator = 0.01 g Pd (17°, 760 mm).

Min.: 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 270, 300, 330, 360, 420, 480.
ccm: 6 7.5, 11.4, 15.3, 17.6, 22.1, 25.2, 28.1, 31.2, 33.7, 37.5, 40, 43.1, 45.3, 48.3, 50.8.

Da die angewandte Säure der Analyse zufolge (s. o.) 96.9% = 0.25332 g reine Substanz enthält, deren Überführung in Propionsäure 51.74 ccm H (0°, 760 mm) erfordert, während 50.8 ccm (0°, 760 mm) verbraucht wurden, so sind 98.2% der reinen Säure hydriert worden.

2b): 0.2604 g β -Chlor-propionsäure wurden in das Calciumsalz umgewandelt. Vol. 20 ccm. 1 g Katalysator = 0.01 g Pd (21°, 756 mm). In 300 Min. wurden nur 4.9 ccm H (0°, 760 mm) = 9.57% d. Th. verbraucht, während im gleichen Zeitraum das Salz der α -Säure schon 40 ccm (0°, 760 mm) aufgenommen hatte.

Hydrierung der Salze in Gegenwart von Magnesiumoxyd.

Wie die vorstehenden Versuche ergeben hatten, wird das Calciumsalz der α -Chlor-propionsäure bei mehrstündiger Schütteldauer nahezu quantitativ nach der Gleichung: $[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Cl}) \cdot \text{COO}]_2\text{Ca} + 4 \text{H} = 2\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH} + \text{CaCl}_2$ in Propionsäure und Calciumchlorid umgewandelt. Da die frei werdende Propionsäure ähnlich wie Salzsäure (s. o.), wenn auch in viel geringerem Grade, auf die Hydrierung verzögernd wirken konnte, so haben wir bei den folgenden Versuchen eine zur Neutralisation der entstehenden organischen Säure ausreichende Menge carbonat-freies, fein verteiltes Magnesiumoxyd zugesetzt.

3a): Aus 0.2604 g α -Chlor-propionsäure wurde die Lösung des Ca-Salzes dargestellt und 0.1 g frisch ausgeglühtes Magnesiumoxyd (ber. 0.0484 g) zugegeben. Vol. 20 ccm. 0.8 g Katalysator = 0.008 g Pd (19.5°, 770 mm).

Min.: 10, 25, 40, 70, 130, 190, 250, 310, 370.
ccm: 9, 12.2, 16.6, 20, 28.5, 35.3, 41.3, 46.9, 50.8.

Am nächsten Tage wurden noch innerhalb 8 Stdu. 13.4 ccm, im ganzen 64.2 ccm H (0°, 760 mm) aufgenommen, während theoretisch nur 51.74 ccm (0°, 760 mm) erforderlich waren. Der Mehrverbrauch an Wasserstoff ist auf Diffusionsverlust zurückzuführen. Die Bestimmung des anorganisch gebundenen Chlors ergab 0.3342 g AgCl.

Für die 96.9-proz. Säure ber. Cl 31.67, gef. Cl 31.75. Die α Säure ist demnach quantitativ hydriert worden.

3b): 0.2604 g β -Chlor-propionsäure wurden in das Ca-Salz übergeführt und 0.1 g MgO zugefügt. 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd (19°, 770 mm). Nach 5-stdg. Schütteln waren 10 ccm H (0°, 760 mm) = 19.53% d. Th. verschwunden, worauf keine Gasaufnahme mehr erfolgte.

4a): 0.2604 g α -Chlor-propionsäure. Zur Lösung des Ca-Salzes kamen 0.1 g MgO und 1 g Katalysator = 0.01 g Pd (19.5°, 742 mm).

Min.: 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 305, 360, 420, 480.
ccm: 7.3, 10, 11.6, 15.3, 19, 22.2, 27.1, 32.2, 36.1, 39.2, 42.1, 45.4, 50.3, 53.6, 56.2, 58.3
Ber. 51.74 ccm. Gef. 58.3 ccm H (0°, 760 mm).

Der Überschuß an verbrauchtem Wasserstoff muß auf Diffusionsverlust zurückgeführt werden. Die Halogen-Bestimmung ergab 0.335 g AgCl. Für die 96.9-proz. Säure ber. Cl 31.67, gef. Cl 31.82.

Es hat also wieder quantitative Umwandlung des Ca-Salzes stattgefunden.

4b): 0.2604 g β -Chlor-propionsäure wurden in das Ca-Salz übergeführt und 0.1 g MgO zugesetzt. 1 g Katalysator = 0.01 g Pd (16°, 746 mm). In 420 Min. verschwanden 8.8 ccm H (0°, 760 mm) = 17.19% d. Th., dann kam die Hydrierung zum Stillstand.

Um zu erfahren, wie sich die durch Destillation im luft-verdünnten Raum von ihrem Wasser-Gehalt befreite, reine β -Chlor-propionsäure im Vergleich zur nicht destillierten käuflichen Säure verhalten würde, wurde sie als Calciumsalz der Hydrierung unterworfen.

4c): Das Salz wurde aus 0.2604 g der β -Säure dargestellt und zu 20 ccm der Lösung 0.1 g MgO zugesetzt. 1 g Katalysator = 0.01 g Pd (15.5°, 768 mm). In 8 Stdn. wurden 8 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) = 14.87% der theoret. Menge aufgenommen. Nach Verlauf dieser Zeit blieb das Gasvolumen konstant.

Wie ein Vergleich der Versuche 1a und 2a mit 3a und 4a ergibt, wirkt der Magnesiumoxyd-Zusatz begünstigend auf die Hydrierung des Calciumsalzes der α -Chlor-propionsäure. Die Reaktion verläuft hierbei quantitativ und auch etwas rascher. Beim Salz der β -Säure macht sich dieser Einfluß dagegen nur wenig bemerkbar.

C. Hydrierung der Äthylester der α - und β -Chlor-propionsäure.

Im Hinblick auf die bei der Hydrierung der Ester frei werdende Säure, die wie bei den freien Säuren antikatalytisch wirken konnte, wurde zwecks Neutralisierung Magnesiumoxyd zugesetzt.

1a): 0.3277 g α -Chlor-propionsäure-äthylester wurden unter Zugabe von 0.1 g Magnesiumoxyd in Alkohol gelöst. Volum. 20 ccm. 0.3 g Katalysator = 0.003 g Pd (20°, 759 mm). Tension des Alkohols bei 20° = 44 mm.

Min.: 10, 25, 40, 55, 85, 115, 175, 295, 355.

ccm: 5.1, 8.2, 8.5, 9.6, 10.7, 11.9, 14.1, 17.4, 18.6.

Beim Stehen über Nacht wurden 10 ccm, nach weiterem Schütteln während 345 Min. 9.8 ccm Wasserstoff verbraucht. Zur Beschleunigung der Reaktion wurden nochmals 0.3 g Katalysator = 0.003 g Pd, in Alkohol suspendiert, eingesaugt und geschüttelt. In 185 Min. verschwanden 7.1 ccm, über Nacht 9.5 ccm und während einer Schüttelzeit von 390 Min. 9.5 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Ber. 53.8 ccm, gef. 64.7 ccm H (0°, 760 mm). Der Mehrverbrauch an Gas ist durch Diffusionsverlust während der langen Versuchsdauer bedingt.

1b): 0.3277 g β -Chlor-propionsäure-äthylester, 0.1 g MgO. Vol. 20 ccm. 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd (17.5°, 742 mm). Tension 17.5° = 38 mm. Während einer Schüttelzeit von 1 Stde. verschwanden 2.8 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) = 5.21% d. Th. Es wurde dann noch 5 Stdn. geschüttelt, ohne daß weitere Gasaufnahme erfolgte.

2a): 0.3277 g α -Chlor-propionsäure-äthylester, 0.1 g MgO. 1 g Katalysator = 0.01 g Pd (17°, 757 mm). Tension 37 mm.

Min.: 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 390, 450, 480, 510.

ccm: 9.8, 12.8, 15, 17.3, 21.9, 26.2, 29.2, 33.1, 38.5, 44, 48.6, 50.9, 52.9, 55, 55.1.

Ber. 53.79 ccm, gef. 55.1 ccm H (0°, 760 mm).

2b): 0.3277 g β -Chlor-propionsäure-äthylester, 0.1 g MgO, 1 g Katalysator = 0.01 g Pd (18°, 742 mm). Wasserstoff-Aufnahme in 60 Min. = 1.8 ccm (0°, 760 mm) = 3.25% d. Th. Nach Verlauf dieser Zeit kam die Hydrierung zum Stillstand.

Bei Verwendung von 1 g Katalysator verläuft die Hydrierung des Calciumsalzes und des Äthylesters der α -Chlor-propionsäure in fast gleichen Zeiten (B, 4a und C, 2a), während das Ca-Salz der β -Säure, wenn auch sehr unvollständig (17–19%), so doch etwas mehr hydriert wird als der Ester der β -Säure (3–5%).

II. Versuche mit α - und β -Chloräthyl-benzol.

Das α -Chloräthyl-benzol, $C_6H_5 \cdot CH(Cl) \cdot CH_3$, wurde nach Engler⁶⁾ aus Phenyl-methyl-carbinol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, durch Einwirkung von Salzsäure dargestellt. Sdp.₁₂ 67.5°.

0.2324 g Sbst.: 0.233 g AgCl. — C_6H_5Cl , Ber. Cl 25.23. Gef. Cl 24.80. Aus dem Ergebnis der Chlor-Bestimmung berechnet sich ein Gehalt von 98.3% an reinem Chloräthyl-benzol.

Das β -Chloräthyl-benzol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$, gewannen wir nach den Angaben von Barger⁷⁾ durch Behandlung von β -Phenyl-äthylalkohol, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, mit Phosphorpentachlorid. Das so erhaltene Produkt wurde, um es von den letzten Spuren von $POCl_3$ zu befreien, wiederholt mit Natriumbicarbonat-Lösung geschüttelt und längere Zeit damit stehen gelassen. Das gereinigte Produkt zeigte den Sdp.₁₂ 79°. Phosphor war darin nicht nachzuweisen.

0.2186 g Sbst.: 0.2224 g AgCl.

C_6H_5Cl . Ber. Cl 25.13. Gef. Cl 25.17.

Busch und Stöve⁸⁾ hatten beobachtet, daß Äthylendichlorid von aktiviertem Wasserstoff so gut wie gar nicht angegriffen wird und nahmen an, daß nicht nachweisbare Spuren Phosphor, von der Darstellung herrührend, antikatalytisch gewirkt haben. Aus diesem Grunde haben wir das β -Chloräthyl-benzol auch noch auf einem anderen Wege, und zwar durch Einwirkung von Thionylchlorid⁹⁾ auf β -Phenyl-äthylalkohol, dargestellt. Das so gewonnene Produkt besaß die gleichen Eigenschaften wie das nach Barger erhaltene β -Chloräthyl-benzol. Bei der katalytischen Hydrierung zeigten beide Präparate das gleiche Verhalten (s. u.).

Hydrierung von α - und β -Chloräthyl-benzol.

Die beiden Chloräthyl-benzole kamen ebenfalls in 0.0024-molaren Mengen, in Alkohol gelöst, zur Anwendung. Zur Neutralisation des bei der Hydrierung entstehenden Chlorwasserstoffs diente ein Zusatz von Magnesiumoxyd.

1a): 0.3373 g α -Chloräthyl-benzol wurden in Alkohol gelöst, 0.1 g Magnesiumoxyd, Vol. 20 ccm. 0.1 g $BaSO_4$, Pd-Katalysator = 0.001 g Pd (20°, 751 mm). Tension bei 20° = 44 mm.

Min. ...	5	10	15	30	60
ccm	10.4	23.4	38.6	50.7	52.5

Nach Verlauf dieser Zeit fand keine Wasserstoff-Aufnahme statt.

Ber. 52.87 ccm, gef. 52.5 ccm H (0°, 760 mm) = 99.3% d. Th.

Im Filtrat wurde die vom Magnesiumoxyd gebundene Salzsäure bestimmt = 0.3354 g AgCl. Gef. Cl 24.6. Das angewandte Präparat enthielt 24.80% Cl, es hat somit quantitativer Ersatz des Chlors durch Wasserstoff stattgefunden.

⁶⁾ B. 7, 1227 [1874].

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 95, 2194 [1909].

⁸⁾ B. 49, 1063 [1916].

⁹⁾ Houben-Weyl: Arbeitsmethoden, Bd. III, S. 840.

1b): 0.3373 g β -Chloräthyl-benzol (mit PCl_5 dargestellt), in Alkohol gelöst, Vol. 20 ccm. 0.1 g MgO , 0.1 g Katalysator = 0.001 g Pd (20° , 751 mm). Tension = 44 mm. Nach einer Schütteldauer von 120 Min. waren nur 2.6 ccm H (0° , 760 mm) = 4.84 % d. theoret. Menge aufgenommen worden.

1c): 0.3373 g β -Chloräthyl-benzol (mit SOCl_2 dargestellt), 0.1 g MgO . 0.1 g Katalysator = 0.001 g Pd (21.5° , 739 mm). Tension 54 mm. Es wurde 360 Min. geschüttelt. Der verbrauchte Wasserstoff betrug nur 2.3 ccm (0° , 760 mm) = 4.28 % d. Th.

Das β -ständige Halogen in dem sowohl mittels PCl_5 als mittels SOCl_2 dargestellten β -Chloräthyl-benzol wird also im Gegensatz zu dem der α -Verbindung durch angeregten Wasserstoff unter gleichen Versuchs-Bedingungen schwierig und nur zum kleinsten Teil eliminiert.

2a): 0.3373 g α -Chloräthyl-benzol, 0.1 g MgO , 0.3 g Katalysator = 0.003 g Pd, Vol. 20 ccm (20° , 763 mm), Tension = 44 mm.

Min. ...	5	10	15	30	60
ccm	28.5	48	49	50.6	51.9

Beim Stehen über Nacht verschwanden noch 1.5 ccm H.

Ber. 52.87 ccm, gef. 53.4 ccm H (0° , 760 mm).

Die Bestimmung des ionisierten Chlors ergab 0.3382 g AgCl . Ber. Cl 24.8, gef. Cl 24.77.

Die Überführung in Äthyl-benzol war somit quantitativ verlaufen.

2b): 0.3373 g β -Chloräthyl-benzol (mit PCl_5 dargestellt), 0.1 g MgO , 0.3 g Katalysator = 0.003 g Pd, Vol. 20 ccm (20° , 763 mm). Nach 7-stdg. Schütteln waren 16.9 ccm, beim Stehen über Nacht 12.6 ccm, im ganzen 29.5 ccm H (0° , 760 mm) = 54.84 % der theoret. Menge verbraucht worden.

3a): 0.3373 g α -Chloräthyl-benzol, 0.1 g MgO , 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd, Vol. 20 ccm (18° , 764 mm), Tension = 39 mm.

Min. ...	5	10	15	30	60
ccm	39.4	49.4	51	52.5	53.3

Ber. 52.87 ccm, gef. 53.3 ccm H (0° , 760 mm).

Die Bestimmung des Chlors im entstandenen MgCl_2 ergab 0.3372 g AgCl . Ber. Cl 24.8, gef. Cl 24.73.

Bei den vorstehenden Versuchen 1, 2 und 3a, in denen zur Hydrierung des α -Chloräthyl-benzols steigende Palladium-Mengen verwendet wurden, zeigt sich die zunehmende Hydrierungs-Geschwindigkeit besonders auffallend in den ersten 5 Min., in denen 17.7%, 53.9% und 74.5% des organisch gebundenen Chlors in Salzsäure umgewandelt wurden, entsprechend dem Verhältnis 1:3:4.2, während die Katalysator-Mengen sich wie 1:3:5 verhielten.

3b): 0.3373 g β -Chloräthyl-benzol (mit PCl_5 dargestellt), 0.1 g MgO , 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd, Vol. 20 ccm (20° , 763 mm). Nach 8-stdg. Schütteln waren 25.2 ccm, beim Stehen über Nacht 15 ccm, nach 9-stdg. Schütteln 10.6 ccm, beim Stehen über Nacht noch weitere 7 ccm, im ganzen 57.8 ccm Wasserstoff (0° , 760 mm) verschwunden, während die theoret. Menge 53.79 ccm H beträgt. Der Wasserstoff-Überschuß ist durch Diffusionsverluste während der fast 3-tägigen Versuchs-Dauer bedingt. Daß eine quantitative Hydrierung stattgefunden hat, ergibt sich auch aus der Halogen-Bestimmung = 0.3422 g AgCl . Ber. Cl 25.23, gef. Cl 25.1.

3c): 0.3373 g β -Chloräthyl-benzol (mit SOCl_2 dargestellt), 0.1 g MgO , 0.5 g Katalysator = 0.005 g Pd (20° , 742 mm). Nach 5-stdg. Schütteln waren 11.4 ccm, beim Stehen über Nacht 13.3 ccm und nach weiterem 7-stdg. Schütteln noch 9.1 ccm, zusammen 34.4 ccm H (0° , 760 mm) = 63.95 % d. Th. verbraucht worden.

Wie aus den Versuchen 1b, 2b und 3b und c hervorgeht, wird auch das β -Chloräthyl-benzol mit zunehmender Katalysator-Menge mehr und mehr zu Äthyl-benzol hydriert, wozu aber eine viel längere Einwirkungszeit erforderlich ist. Bei fast 3-tägiger Versuchs-Dauer gelang sogar eine quantitative Umwandlung in den Kohlenwasserstoff.

Beim folgenden Versuch mit β -Chloräthyl-benzol wurde die Katalysator-Menge noch weiter erhöht. Aber auch unter dieser Versuchs-Bedingung verlief die quantitative Hydrierung zu Äthyl-benzol nur sehr langsam.

4b): 0.3373 g β -Chloräthyl-benzol (mit PCl_5 dargestellt), 0.1 g MgO , 1 g Katalysator = 0.01 g Pd, Vol. 20 ccm (19° , 761 mm), Tension 42 mm.

Min.	5	15	30	55	120	180	240	305	360	420	480
ccm	1.9	4.5	6.7	10.8	17.1	21.8	26	31.1	34.7	38.1	40.8

Beim Stehen über Nacht verschwanden 11.6 ccm und nach weiterem 4-stdg. Schütteln 2.5 ccm, im ganzen 54.9 ccm. Ber. 53.79 ccm H (0° , 760 mm).

Die Bestimmung des ionisierten Chlors ergab 0.344 g AgCl . Ber. Cl 25.23, gef. Cl 25.24. Die Umwandlung in Äthyl-benzol war somit quantitativ verlaufen.

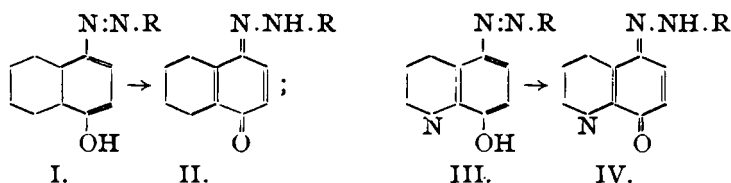
Die große Haftfestigkeit des β -ständigen Chloratoms im Vergleich zum α -ständigen zeigt eine Gegenüberstellung der Versuche 1a und 4b. Das α -Derivat wird in Gegenwart von 0.001 g Pd in 60 Min. quantitativ hydriert, während dies beim β -Chloräthyl-benzol mit der 10-fach größeren Palladium-Menge erst nach fast $1\frac{1}{2}$ -tägiger Versuchs-Dauer gelingt.

343. J. M. Kogan: Über einige Oxy-chinolin-Derivate, die durch Einwirkung von Natriumbisulfit erhalten werden.

(Eingegangen am 9. Juli 1931.)

Vor kurzem wurde mitgeteilt¹⁾, daß einige Oxy-chinolin-Azofarbstoffe bei der Einwirkung von Natriumbisulfit eine gewisse Ähnlichkeit mit Naphthol-Azofarbstoffen zeigen, und zwar bilden solche Azofarbstoffe, die durch Kuppelung mit *o*-Oxy-chinolin gewonnen werden, ein Additionsprodukt mit Bisulfit.

Es erschien uns nun möglich, daß das *o*-Oxy-chinolin, welches an der Bildung der Farbstoffe als Kuppelungs-Komponente teilnimmt, als eine gegen Bisulfit reaktionsfähige Keto-Form analog dem α -Naphthol betrachtet werden könnte:



Um diese Annahme zu bestätigen, war es interessant, die Einwirkung von Natriumbisulfit auf solche Oxy-chinolin-Azofarbstoffe, die in ihrer Struktur eine Ähnlichkeit mit β -Naphthol-Azofarbstoffen zeigen, zu untersuchen. Als solche kämen Farbstoffe in Frage, die durch Kuppelung

¹⁾ N. N. Woroshtzow u. J. M. Kogan, B. 63, 2354 [1930].