

Isovalerianyl-acetessigester: Aus der Fraktion 100—120°/10 mm wird der Ester mit Kupferacetat sofort fest ausgefällt. Cu-Salz: hellblau, Schmp. 109—110°. Der aus ihm dargestellte Isovaleryl-acetessigester siedet bei 114—116.5°/10 mm. Ausb. aus 0.15 Mol Acetessigester 14.5 g (45% d. Th.).

Benzoyl-acetessigester: Das aus 0.2 Mol Acetessigester und Benzoylchlorid isolierte rohe Reaktionsprodukt gab bei der Destillation 11.5 g (34 % d. Th.) Acetyl-acetessigester (Sdp. 90—96°/11 mm) und 25 g einer zweiten Fraktion, die hauptsächlich bei 140—150°/11 mm und 165—175°/11 mm überging. Durch Verarbeiten mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung wird aus ihr 11.0 g (30% d. Th.) Benzoyl-essigester (Sdp. 145—147°/10 mm; Cu-Salz: blaßgrün, Schmp. 180—181°) und 14.5 g (31% d. Th.) Benzoyl-acetessigester (Sdp. 171—172°/13 mm; Cu-Salz: blau, Schmp. 221—222°) gewonnen. In dem Destillationskolben bleibt ein nichtflüchtiger, vor der Destillation neutraler Rückstand. In dem rohen Reaktionsprodukt lassen sich noch wenig Benzoylchlorid und Benzoesäure nachweisen.

#### 404. Edmund Schjånberg: Über die Addition von Chlorwasserstoff an Pentensäuren.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Universität Lund.]  
(Eingegangen am 26. Oktober 1937.)

Die Anlagerung von Halogenwasserstoffen in gasförmigem Zustand oder in wäßriger Lösung an eine Äthylenbindung erfolgt verschieden leicht, am leichtesten diejenige von Jodwasserstoff, schwieriger die von Brom- und Chlorwasserstoff, während es nicht gelingt, Fluorwasserstoff anzulagern. Man kann die Anlagerung aber durch Temperatur- und Druckerhöhung und durch katalytisch wirkende Substanzen (z. B. Eisen- und Aluminiumchlorid) erleichtern.

Die Anlagerung erfolgt bekanntlich vorzugsweise nach dem Prinzip von Markownikow, d. h. das Halogen vereinigt sich mit dem wasserstoffärmeren Kohlenstoffatom; sie kann aber z. B. durch die Wirkung einer Carboxylgruppe völlig verschleiert werden, eine Wirkung, die aufhört, wenn eine größere Anzahl  $\text{CH}_2$ -Gruppen zwischen der Carboxylgruppe und der Doppelbindung liegt. Die Ergebnisse älterer Untersuchungen über die Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Säuren werden im allgemeinen in dem Satz zusammengefaßt, daß man aus  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Säuren nur  $\beta$ -substituierte, aus  $\beta, \gamma$ -ungesättigten Säuren fast nur  $\gamma$ -substituierte und aus  $\gamma, \delta$ -ungesättigten Säuren  $\gamma$ -substituierte Säuren erhält. Doch verläuft die Addition nicht absolut eindeutig nach diesen Regeln.

Linstead und seine Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben u. a. die Addition von Bromwasserstoff an Vinyl- und Allyl-essigsäure untersucht. Sie fanden, daß diese Säuren in Kohlenwasserstofflösungen andere Produkte als in anderen Lösungsmitteln liefern, und daß die Richtung der Addition bei den unverdünnten Säuren umgekehrt wie bei den Estern ist. Die Richtung der Addition ist außerdem von Alkylsubstitution an der Doppelbindung abhängig, während sie von der Lage der Doppelbindung zu der Carboxylgruppe unabhängig ist.

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1933, 568.

Untersuchungen von Kharasch und Mayo<sup>2)</sup> zeigen, daß alle Faktoren, die die Bromwasserstoff-Addition beeinflussen, nur auf dem Wege über eine Einwirkung auf die in den Substanzen enthaltenen Sauerstoff-Spuren wirksam werden. Die Lösungsmittel beeinflussen nicht die Richtung, sondern nur die Geschwindigkeit der Reaktion. Anstatt Sauerstoff kann man z. B. Benzoylperoxyd zusetzen. So haben sie festgestellt, daß man aus Allylessigsäure und Bromwasserstoff in Hexanlösung bei Gegenwart eines Peroxyds  $\delta$ -Brom-valeriansäure, bei Gegenwart eines Oxydationsverzögerers wie Hydrochinon oder Diphenylamin  $\gamma$ -Brom-valeriansäure erhält. Der Einfluß des Peroxydes läßt sich also durch Zusatz eines Oxydationsverzögerers ausschalten.

M. L. Sherrill, K. E. Mayer und G. F. Walter<sup>3)</sup> bestreiten den Peroxydeffekt und halten die Natur des Lösungsmittels für ausschlaggebend. Linstead und Rydon<sup>4)</sup> bezeichnen den Peroxydeffekt als nicht so wichtig wie die Lösungsmittel-Wirkung. Kharasch und Potts<sup>5)</sup> halten dafür, daß die von verschiedenen Seiten angegebenen Lösungsmittel-Wirkungen als Einflüsse des Lösungsmittels und seiner Verunreinigungen auf das Verhältnis der Geschwindigkeit der normalen und der durch Peroxyde katalysierten Additionsreaktion zu beziehen sind.

R. Ashton und J. C. Smith<sup>6)</sup> haben die Anlagerung von Bromwasserstoff an Undecylensäure untersucht und zeigen, daß die Wirkung eines Lösungsmittels darin besteht, die Wirkung von Sauerstoff oder Peroxyd auf die Reaktion mit Bromwasserstoff zuzulassen oder zu verhindern. In allen Fällen, wo Luft, Sauerstoff oder Peroxyd die Reaktion beeinflußt, nimmt die Menge der 11-Brom-undecylsäure zu, gleichgültig in welchem Lösungsmittel die Reaktion stattfindet.

Ich habe in dieser Arbeit die Addition von Chlorwasserstoff an die drei Pentensäuren Propyliden-essigsäure,  $\beta$ -Äthyliden-propionsäure und Allyl-essigsäure unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Temperatur, Druck, Reaktionszeit, Lösungsmittel und Peroxydeffekt sind variiert worden. Große Mühe ist darauf verwendet worden, reine Säuren zu erhalten. Die dargestellten Säuren sind teils bei dieser Arbeit teils zur Herstellung verschiedener Ester in früher veröffentlichten Arbeiten benutzt worden<sup>7)</sup>.

#### Darstellung der drei Pentensäuren.

Propyliden-essigsäure: Aldehyde reagieren glatt mit solchen Säuren, welche eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe zwischen zwei Carboxylgruppen besitzen. So erhält man aus Malonsäure Alkyliden-malonsäuren, die beim Erhitzen leicht Kohlendioxyd abspalten und ungesättigte Säuren liefern. Die Kondensation wird durch Basen katalysiert. Die meisten Basen liefern überwiegend  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Säuren. Die Anwendung von Pyridin stellt eine Ausnahme dar, indem man fast ausschließlich  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säuren erhält.

Unter Kühlung mit Eis wurde eine Mischung von 29 g Propionaldehyd (mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  depolymerisiert) und 40 g Pyridin (über Bariumoxyd getrocknet und destilliert)

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 2468 [1933]; Journ. Soc. chem. Ind., Chem. u. Ind. **54**, 989 [1935]. <sup>3)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 926 [1934].

<sup>4)</sup> Nature (London) **132**, 643 [1933].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 57 [1936].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **1934**, 435.

<sup>7)</sup> Schjånberg, Ztschr. physik. Chem. (A) **178**, 274 [1937]; (A) **179**, 32 [1937]; B. **69**, 2486 [1936].

mit 52 g Malonsäure in kleinen Portionen versetzt. Die Kohlendioxyd-Entwicklung begann unmittelbar und war nach 48 Stdn. fast zu Ende. Die Lösung wurde 2—3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, dann unter Eiskühlung mit Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und die Säure im Vak. destilliert. Ausb. 50—60% ungesättigter Säure, die eine Mischung von  $\alpha$ , $\beta$ - und  $\beta$ , $\gamma$ -ungesättigter Säure darstellte. Die Mischung enthielt etwa 10%  $\beta$ , $\gamma$ -ungesättigte Säure (durch Veresterung, Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des Esters und nachfolgende kinetische Analyse auf früher beschriebene Weise ermittelt<sup>8)</sup>). Auch ohne Erwärmung auf dem Wasserbade erhielt man eine Mischung der beiden isomeren Säuren<sup>9)</sup>. Die  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigte Säure konnte am besten durch Ausfrieren und Vakuumdestillation rein erhalten werden (Schmp. 90°).

Für die Bildung einer stereoisomeren  $\alpha$ , $\beta$ -ungesättigten Säure wurde kein Anzeichen beobachtet. Man erhielt nämlich durch Veresterung und anschließende alkalische Hydrolyse der Ester schöne Geschwindigkeitskonstanten<sup>10)</sup>. Hätte eine Isomerenmischung vorgelegen, so hätte ein Gang bei den Konstanten erhalten werden müssen, weil *cis*-Verbindungen langsamer verseift werden als *trans*-Verbindungen. Man nimmt an, daß bei der Bildung der Säuren  $R.CH:CH.CO_2H$  durch Abspaltung von Kohlendioxyd stets *trans*-Verbindungen entstehen. Die *cis*-Verbindungen habe ich auf andere Weise hergestellt<sup>11)</sup>.

$\alpha$ , $\beta$ - und  $\beta$ , $\gamma$ -ungesättigte Säuren lagern sich in der Nähe ihrer Siedepunkte in umkehrbarer Weise um<sup>12)</sup>, weshalb man diese Säuren bei gewöhnlichem Druck nicht destillieren kann. Erhitzt man reine  $\alpha$ , $\beta$ -Pentensäure unter Rückfluß, so fallen Siedepunkt und Schmelzpunkt sowie die Brechungsindizes und das spezif. Gewicht. Esterifiziert man erhitzte  $\alpha$ , $\beta$ -Pentensäure und bestimmt die Geschwindigkeit der alkalischen Hydrolyse der Ester, erhält man fallende Konstanten. Eine kinetische Analyse zeigt eine Mischung mit etwa 7%  $\beta$ , $\gamma$ -Säure (Tab. 1). Die  $\beta$ , $\gamma$ -Säure kann beim Erhitzen natürlich außerdem in das ihr isomere  $\gamma$ -Lacton übergehen. In Tab. 1a sind die zur Zeit *t* (in Min.) zersetzten Mengen Ester *X* (in cem 0.1085-n. Natronlauge und in Prozent ausgedrückt) und die berechneten *k*-Werte angeführt. Tab. 1b zeigt die aus den korrigierten *X*-*t*-Kurven berechneten *K*-Werte mit den zugehörigen *x*-Werten samt den berechneten *A*-Werten<sup>8)</sup>.

Tabelle 1a.  
 $D_1 = 9.87$  ccm.  $C_1 = 5.29$  ccm.

t	X	%, Ester umgesetzt	k
10	0.51	9.6	0.960
15	0.68	12.8	0.877
25	0.96	18.1	0.778
45	1.45	27.4	0.713
75	1.96	37.1	0.640
110	2.45	46.3	0.608
150	2.88	54.4	0.584

Tabelle 1b.  
 $x \quad C = 0.00580$

x	% von A	K	A
0.00011	27	1.04	0.000404
0.00022	54	0.98	0.000405
0.00033	81	0.92	0.000404
			Mittel: 0.000404 (7%)

Nach Fittig<sup>13)</sup> können die isomeren  $\alpha$ , $\beta$ - und  $\beta$ , $\gamma$ -ungesättigten Säuren dadurch getrennt werden, daß die  $\beta$ , $\gamma$ -Säure durch kochende verd. Schwefelsäure glatt in Lacton umgewandelt wird, während die  $\alpha$ , $\beta$ -Säure nicht verändert wird. Zuerst versuchte ich,

<sup>8)</sup> Schjånberg, B. **69**, 2486 [1936].

<sup>9)</sup> vergl. K. v. Auwers, A. **432**, 46 [1923].

<sup>10)</sup> Schjånberg, Ztschr. physik. Chem. (A) **179**, 32 [1937].

<sup>11)</sup> s. eine spätere Abhandlung.

<sup>12)</sup> vergl. die Untersuchungen von Linstead, Journ. chem. Soc. London **1930**, 1603, u. von Linstead u. Noble, Journ. chem. Soc. London **1934**, 614.

<sup>13)</sup> A. **283**, 47 [1894].

die  $\alpha$ , $\beta$ -Säure so zu reinigen, erlitt aber immer einen ziemlich großen Verlust an  $\alpha$ , $\beta$ -Säure. Dieser läßt sich so erklären, daß die Doppelbindung unter Einwirkung der Schwefelsäure von  $\alpha$ , $\beta$  nach  $\beta$ , $\gamma$  verschoben wird<sup>14)</sup>.

$\beta$ -Äthyliden-propionsäure: Verschiedene Verfahren wurden versucht. Ein gutes Ergebnis lieferte nur die Reduktion von Vinyl-acrylsäure. Diese Säure habe ich teils nach J. F. Muskat, B. C. Becker und J. S. Lowenstein<sup>15)</sup> dargestellt und eine Ausbeute von 50% an reiner aus Ligroin umkrystallisierter Säure (Schmp. 79.5<sup>0</sup>) erhalten. Zum Teil habe ich sie auch aus Malonsäure, Acrolein und Pyridin bereitet<sup>16)</sup>. 28 g Acrolein (frisch destilliert) in 40 g Pyridin (gut getrocknet) wurden bei 0<sup>0</sup> mit 52 g Malonsäure (in kleinen Portionen) versetzt. Nach 48 Stdn. erwärmte ich 3 Stdn. auf dem Wasserbade. Die gelbliche Flüssigkeit wurde unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt und 3-mal ausgeäthert. Der Äther wurde abdestilliert und die Vinylacrylsäure aus Petroläther umkrystallisiert (Ausb. 55%).

Die Vinylacrylsäure wurde nach J. Thiele und P. Jehl<sup>17)</sup> unter starker Kühlung und Einleitung von Kohlendioxyd mit 3 $\frac{1}{2}$ -proz. Natriumamalgam reduziert. Die Reduktion, die durch stetes Umrühren beschleunigt wurde, gab ausschließlich  $\beta$ -Äthyliden-propionsäure in einer Ausbeute von 80%.

Die  $\beta$ -Äthyliden-propionsäure erhält man auch beim Erhitzen von Methylparacon-säure, aber immer in sehr schlechter Ausbeute. Ich habe die Säure auch aus Propionaldehyd und Malonsäure in Gegenwart von Dimethylanilin hergestellt<sup>18)</sup>. Man erhält eine Ausbeute von nur 25%. Die so hergestellte Säure wird außerdem nach einigen Tagen schwarz. Die durch Reduktion von Vinylacrylsäure erhaltene Säure bleibt beinahe unbeschränkte Zeit farblos.

Allyl-essigsäure: Die Darstellung der Allylessigsäure nach Messerschmidt<sup>19)</sup> aus Acetessigester gibt schlechte Ausbeute und ist umständlicher als die folgende Methode<sup>20)</sup>. Natrium-malonester wurde mit Allylbromid zum Allylmalonester kondensiert, der destillierte Ester mit konz. Kalilauge versetzt und die Allylmalonensäure als Calciumsalz ausgefällt. Dieses wurde mit konz. Salzsäure zerlegt und die Allylmalonensäure ausgeäthert. Die Allylmalonensäure wurde dann durch 1-stdg. Erhitzen bei etwa 180<sup>0</sup> zu Allylessigsäure decarboxyliert. Ausbeute an 2-mal destillierter Säure 50%.

Propyliden-essigsäure addierte Chlorwasserstoff viel leichter als die beiden isomeren Säuren. Durch 2-tägige Einleitung von trockenem Chlorwasserstoff bei 20<sup>0</sup> wurde eine 100-proz. Ausbeute von  $\beta$ -Chlor-valeriansäure erhalten. Lösungsmittel, erhöhte Temperatur und erhöhter Druck verändern die Ausbeute nicht, sondern nur ein wenig die Reaktionszeit. Man erhält immer nur  $\beta$ -substituierte Säure.

$\beta$ -Äthyliden-propionsäure addierte Chlorwasserstoff ebenso langsam wie Allylessigsäure. Als Lösungsmittel verwendete ich Heptan und Äther. Die Lösung wurde bei — 15<sup>0</sup> mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und dann bei 20<sup>0</sup> aufbewahrt. Nach 4—5 Tagen wurde nach Abkühlen auf — 15<sup>0</sup> erneut mit Chlorwasserstoff gesättigt. Trotzdem wurde aus der unter HCl-Druck stehenden Lösung nach 4 Wochen nur 15%  $\gamma$ -Chlor-valeriansäure erhalten. Bessere Ergebnisse erhielt ich, wenn die Temperatur auf 100<sup>0</sup> erhöht wurde. Nach einer Woche betrug dann die Ausbeute 50%  $\gamma$ -Chlor-valeriansäure.

<sup>14)</sup> vergl. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1932**, 115.

<sup>15)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 329 [1930].

<sup>16)</sup> eine Modifikation von Doebners Methode; vergl. Doebner, B. **35**, 1136 [1902].

<sup>17)</sup> B. **35**, 2320 [1902].

<sup>18)</sup> vergl. Boxer u. Linstead, Journ. chem. Soc. London **1931**, 750; Linstead, Noble u. Boorman, Journ. chem. Soc. London **1933**, 557.

<sup>19)</sup> A. **208**, 92 [1881].

<sup>20)</sup> Conrad u. Bischoff, A. **204**, 166 [1880].

Durch 4-wöchiges Einleiten von Chlorwasserstoff in  $\beta$ -Äthyliden-propionsäure ohne Lösungsmittel bei 20° wurden 30%  $\gamma$ -Chlor-valeriansäure erhalten.

Wie ich in der Einleitung erwähnt habe, tritt bei der Bromwasserstoff-Addition eine Lösungsmittel-Wirkung und bei Substanzen mit einer Doppelbindung in Endstellung ein Peroxydeffekt auf, weshalb die Untersuchung, ob dies auch bei der Addition von Chlorwasserstoff an Allylessigsäure der Fall sei, von Interesse war.

Als Lösungsmittel verwendete ich Heptan, Äther, Toluol, Äthylbromid, Aceton, Butylchlorid und Chloroform. Außerdem wurde die Temperatur, der Druck und die Reaktionszeit variiert. Bei 20° erhielt ich trotz einer Reaktionszeit von 4 Wochen nur eine Ausbeute von 10—15% chloresubstituierter Säure. Bei 100° stieg die Ausbeute auf 50% bei einer Reaktionszeit von 8 Tagen. Die Ausbeute erwies sich von dem Lösungsmittel unabhängig; unter verschiedenen Bedingungen wurde immer nur  $\gamma$ -Chlor-valeriansäure erhalten. Sie besaß dieselben physikalischen Konstanten wie diejenige, die man bei der Chlorwasserstoff-Addition an  $\beta$ -Äthyliden-propionsäure erhielt. Es liegt also kein Lösungsmittel-Effekt vor.

Um den Peroxydeffekt zu untersuchen, führte ich die Chlorwasserstoff-Addition in Gegenwart von Benzoylperoxyd (1—2%) oder Sauerstoff aus. Als Lösungsmittel wurden Heptan, Toluol, Butylchlorid und Chloroform verwendet. Ich erhielt in allen Lösungsmitteln ausschließlich  $\gamma$ -Chlor-valeriansäure. Zusatz von Hydrochinon oder Diphenylamin als Oxydationsverzögerer statt des Sauerstoffs oder des Benzoylperoxyds änderte nichts. Es wurde nur  $\gamma$ -Chlor-valeriansäure erhalten. Die Richtung wird also durch Peroxyd oder Oxydationsverzögerer nicht beeinflusst, sondern nur die Geschwindigkeit der Addition verändert, indem die Ausbeute zur Hälfte vermindert wird. Ein Peroxydeffekt liegt also auch nicht vor.

Metallchloride (z. B. Ferrichlorid) katalysieren die Anlagerung von Chlorwasserstoff an die drei Pentensäuren nicht. Vielmehr scheint es, als ob die Metallchloride die Anlagerung verzögern.

Zusammenfassend kann man also sagen: 1) Das Lösungsmittel beeinflusst die Chlorwasserstoff-Addition an die drei Pentensäuren nicht. Bei den  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\beta$ ,  $\gamma$ -ungesättigten sucht also das Chlor den von der Carboxylgruppe entfernten Ort auf, während bei der  $\gamma$ ,  $\delta$ -ungesättigten Säure das Chlor den der Carboxylgruppe nächsten Ort aufsucht. 2) Peroxyd übt auf die Richtung der Chlorwasserstoff-Addition an Allylessigsäure keinen Einfluß aus. Die  $\gamma$ -Chlor-valeriansäure entsteht unter allen Bedingungen. 3) Druck- und Temperaturerhöhung erhöhen die Ausbeute an chloresubstituierter Säure, während Stoffe wie Benzoylperoxyd, Hydrochinon und Ferrichlorid als negative Katalysatoren zu betrachten sind. 4) Wünscht man Chlorwasserstoff an ungesättigte Säuren anzulagern, so erhält man das beste Ergebnis, wenn man mit wäbr. Lösungen arbeitet; so addiert Propylidenessigsäure in Wasserlösung in 2—3 Tagen Chlorwasserstoff zu 100% und gibt nur  $\beta$ -Chlor-valeriansäure. Die beiden anderen Pentensäuren geben bei einer Reaktionszeit von 8 Tagen eine Ausbeute von 100%  $\gamma$ -Chlor-valeriansäure. 5) Chlorwasserstoff unterscheidet sich in dieser Hinsicht also vollkommen von Bromwasserstoff. Dies steht auch im Einklang mit den Ergebnissen von E. R. Abraham und J. C. Smith<sup>21)</sup> bei der Undecylensäure.

<sup>21)</sup> Journ. chem. Soc. London 1936, 1605.

Tab. 2 zeigt die erhaltenen Ausbeuten mit Heptan, Toluol und Butylchlorid als Lösungsmittel unter verschiedenen Bedingungen.

Tabelle 2.

Zeit	Heptan					
	Kein Zusatz		Zusatz von			
			Benzoylperoxyd	Hydrochinon	Benzoylperoxyd und FeCl <sub>3</sub>	Hydrochinon und FeCl <sub>3</sub>
	20°	100°	100°	100°	100°	100°
1 Tag .....		5%				
3 Tage .....		15%				
8 Tage .....	10%	50%	30%	35%	10%	10%
4 Wochen.....	15%		60%	70%		
	Toluol					
1 Tag .....		10%				
3 Tage .....		15%				
8 Tage .....	10%	50%	35%		15%	10%
	Butylchlorid					
8 Tage .....			70°	70°	70°	70°
4 Wochen.....			70%	40%	15%	15%

Die physikalischen Konstanten der dargestellten chloresubstituierten Säuren sind in Tab. 3 angeführt.

Tabelle 3.

Chlorvaleriansäure	Schmp.	Sdp. <sub>10</sub>	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$n_a^{20}$	$n_b^0$	$n_\gamma^{201)}$	$M_D^{20}$	$M_a^{20}$	$M_\beta^{20}$	$M_\gamma^{20}$
$\beta$ .....	33° <sup>2)</sup>	112°	1.1484 <sup>3)</sup>	1.4462 <sup>3)</sup>	1.44400 <sup>3)</sup>	1.45243 <sup>3)</sup>	1.45672 <sup>3)</sup>	31.716	31.581	32.099	32.363
$\gamma$ (aus $\beta, \gamma$ -Säure) ..		117°	1.1514	1.4458	1.44300	1.45123	1.45563	31.609	31.436	31.942	32.211
$\gamma$ (aus $\gamma, \delta$ -Säure) ..		117°	1.1510	1.4456	1.44270	1.45089	1.45540	31.607	31.428	31.932	32.208

1) diese Linie ist sehr schwer zu sehen. 2) Aus Petroläther 2-mal umkrystallisiert. 3) unterkühlte Säure.

Die Äthylester wurden mit konz. Schwefelsäure als Katalysator unter gleichzeitiger Erwärmung dargestellt und die Ester auf gewöhnliche Weise gereinigt, getrocknet und destilliert. Die erhaltenen physikalischen Konstanten zeigt Tab. 4.

Tabelle 4.

Substanz	Sdp.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$n_a^{20}$	$n_\beta^{20}$	$n_\gamma^{20}$	$M_D^{20}$	$M_a^{20}$	$M_\beta^{20}$	$M_\gamma^{20}$
$\beta$ -Ester	189°	1.0330	1.4298	1.42777	1.43546	1.439700	41.135	40.965	41.607	41.960
$\gamma$ -Ester	196°	1.0393	1.4310	1.42914	1.43682	1.44100	40.984	40.830	41.466	41.810

Die Bindungsrefraktionen und -dispersionen der (C—Cl)-Bindung wurden wie früher berechnet (Tab. 5)<sup>22)</sup>.

Tabelle 5.

Substanz	D	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>	H <sub>β-α</sub>	H <sub>γ-α</sub>
β-Chlor-valeriansäure .	6.682	6.650	6.783	6.842	0.133	0.192
γ-Chlor-valeriansäure .	6.574	6.501	6.621	6.688	0.120	0.187
β-Äthylester . . . . .	6.743	6.682	6.807	6.869	0.125	0.187
γ-Äthylester . . . . .	6.592	6.547	6.666	6.739	0.119	0.172

Die Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit den früher erhaltenen. Wenn das Chlor in γ-Stellung zur Carboxylgruppe steht, erhält man dieselben Bindungsrefraktionen und -dispersionen, die die Atomrefraktionen von Eisenlohr geben.

#### 405. Georg An. Varvoglis: Über die Einwirkung von Metallen auf Säurechloride.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Athen.]

(Eingegangen am 19. Oktober 1937.)

Die Einwirkung von Metallen auf Säurechloride wurde schon mehrfach von verschiedenen Forschern studiert. Als erster untersuchte Zincke<sup>1)</sup> die Einwirkung von Zink auf Benzoylchlorid. Ließ er diese Stoffe ohne Lösungsmittel aufeinander einwirken, so erfolgte stürmische HCl-Entwicklung, und es hinterblieb ein braunes festes Harz, das, wie er annahm, aus Anthrachinon bestand. Er konnte dies aber nicht beweisen. Nahm er einen Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel, so erhielt er, neben unveränderten Ausgangstoffen, Benzoessäure und eine nicht näher untersuchte rote Substanz. Später befaßte sich C. Paa<sup>2)</sup> mit derselben Reaktion. Er ließ Zink bei Gegenwart von Aldehyden und Ketonen auf Säurechloride einwirken. Auf diese Weise erhielt er, in Gegenwart von Benzaldehyd, den entsprechenden Hydrobenzoin-ester. Morris und Franklin<sup>3)</sup> studierten dieselbe Reaktion in Äthylacetat-Lösung, wobei sie Benzoessäure, Benzoessäure-anhydrid und einen amorphen Körper (Schmp. 125—130°) isolierten. Auch die Einwirkung von Natrium bzw. Na-Amalgam auf Benzoylchlorid wurde untersucht<sup>4)</sup>. Die Reaktion verläuft in anderer Richtung: man erhält Benzoessäure, Benzylalkohol, Benzylbenzoat sowie Benzil und Isobenzil.

Von den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Metallen reagierten nur Zn und Fe. Bei der Einwirkung von Al, Mg, Ag, Cu und Kupferbronze dagegen trat, von einer geringen Spaltung des Chlorids in die zugehörige Säure abgesehen, keine Reaktion ein. Als Säurechlorid verwendete ich hauptsächlich Benzoylchlorid, für wenige Versuche auch Acetylchlorid.

<sup>22)</sup> Schjånberg, Ztschr. physik. Chem. (A) **172**, 197 [1935].

<sup>1)</sup> B. **6**, 137 [1873].      <sup>2)</sup> B. **15**, 1818 [1882]; **16**, 636 [1883]; **17**, 909 [1884].

<sup>3)</sup> Amer. chem. Journ. **29**, 141 [1903].

<sup>4)</sup> Brigel, A. **135**, 172 [1865]; H. Klinger, B. **16**, 994 [1883]; **24**, 1264, 1276 [1891].