

# Zur katalytischen Reduktion von Chloriden zweibasischer Säuren

Von

NORBERT FRÖSCHL und ALBRECHT MAIER

Teilweise mitbearbeitet von ALBERT HEUBERGER

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Dezember 1931)

Wir haben unsere Versuchsreihe über die Reduktion von Chloriden zweibasischer Säuren in Angriff genommen, weil wir uns davon wertvolle Aufschlüsse über die vielumstrittene Konstitution dieser Säurechloride erhofften, soweit freilich nicht die Anwendung üblicher — also schärfster — Arbeitsmethoden dies verfälschen könnte. Wenn auch die Darstellung der sonst schwer zugänglichen aliphatischen Dialdehyde — die nicht zuletzt auch ein Nebenziel unserer Arbeit war — leider nicht realisiert werden konnte, glauben wir doch, damit auch die Arbeiten über die katalytische Reduktion von Säurechloriden, von denen größtenteils nur solche einbasischer Säuren in Betracht gezogen wurden, ergänzt zu haben. Um kurz das bisher vorhandene zusammenzufassen<sup>1</sup>:

Das Resultat der Reduktion war anfangs und auch später meistens die Gewinnung des Aldehyds, manchenmal des Alkohols und in seltenen Fällen die des Kohlenwasserstoffes. Auf die Ursachen dieser eigenartigen Ergebnisse werden wir noch zurückkommen. Von Chloriden mehrbasischer Säuren wurden unter wenigen anderen das der *o*-Phthalsäure katalytisch reduziert und lieferte dabei vollkommen im Einklang mit der schon immer bevorzugten Formulierung des Phthalsäurechlorids das Phthalid. Es war daher naheliegend, daß wir unsere Arbeit mit dem ali-

<sup>1</sup> ROSENMUND und ZETZSCHE, Ber. D. ch. G. 51, 1918, S. 585; 54, 1921, S. 425—437, 638—647, 1092—1098, 2033—2042; ROSENMUND und FLÜTSCH, Ber. D. ch. G. 54, 1922, S. 2885—2893; ROSENMUND und ENDERLIN, Ber. D. ch. G. 55, 1922, S. 609—612; ROSENMUND und WEILER, Ber. D. ch. G. 56, 1923, S. 1481—1487; ROSENMUND und LANGER, Ber. D. ch. G. 56, 1924, S. 2262 bis 2264; SPÄTH, Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 143, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 128, 1919, S. 143; ROSENMUND und JORDAN, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 160—162; ZETZSCHE, Helv. chim. Acta 8, 1926, S. 591—596; 9, 1926, S. 173—185; ROSENMUND, Z. ang. Chem. 38, 1925, S. 145—148; Ber. D. ch. G. 58, 1928, S. 2054—2058 u. a.

phatischen Analogon des Phthalchlorids — dem Sukzinchloride — begannen. Anschließend zogen wir auch die Chloride der Oxalsäure, der Malonsäure, der Adipinsäure, der Korksäure und weiters auch der Dibrombernsteinsäure und der Terephthalsäure in den Kreis der Untersuchungen.

Ein ungemein erschwerender Umstand für unsere Arbeiten war immer wieder die langwierige und verlustreiche Reinigung der Säurechloride von den ihnen — infolge der an Zahl eng beschränkten Darstellungsmethoden — anhaftenden Verunreinigungen, die als Schwefel- oder Phosphorverbindungen den Katalysator bald lahmlegen oder zumindest, wenn sie auch in analytisch kaum mehr nachweisbaren Spuren vorhanden sind, ihn sanft, aber sicher so weit vergiften, daß man zu Zwischenstufen der Reduktion kommt, die infolge der Unsicherheit des Ausgangsmaterials nicht immer reproduzierbar sind. Ganz abgesehen davon, daß die im Handel „für wissenschaftliche Zwecke“ käuflichen Säurechloride sich für katalytische Reduktionen als viel zu verunreinigt erwiesen, mußten wir immer wieder feststellen, daß auch die nach den üblichen Literaturvorschriften angefertigten Säurechloride alles eher als rein waren, wenn man sie — entsprechend dem verwendeten Chlorüberträger — auf P-, S- usw. Gehalt untersuchte. Es wäre vielleicht nicht uninteressant, viele mit sogenannten „reinen“ Säurechloriden üblich gewordene Reaktionen daraufhin zu überprüfen, ob bei ihnen nicht die Verunreinigung Pate steht. Zur Illustration müssen wir noch bemerken, daß das ein einzigesmal beschriebene Akonitchlorid<sup>2</sup> von uns weder nach der angeführten Arbeitsweise noch auch mit Thionylchlorid erhalten werden konnte. Die mit Hilfe von Thionylchlorid darstellbaren Chloride mehrbasischer Säuren lassen sich verhältnismäßig schnell durch mehrmaliges Fraktionieren *rein* gewinnen. Ist man aber, wie bei den niedrigen Gliedern der Oxalsäurereihe, gezwungen, mit Phosphorchloriden zu arbeiten, so führt die oft zehnmal notwendige Destillation zu riesigen Verlusten an recht teurem Ausgangsmaterial. Verhältnismäßig leicht erhielten wir das Oxalylchlorid rein, da es bei diesem möglich ist, vor der Vakuumdestillation den Großteil der Phosphorchloride ohne Schädigung des Reaktionsproduktes durch Einleiten von Chlor auszufällen. Eine unbrauchbare Literaturangabe ist die von MÖLLER<sup>3</sup>, daß man aus dem rohen Sukzinylchlorid das Phosphoroxychlorid ausschütteln könne. Wie zu erwarten war, ist dies selbst zur notdürftigen Reinigung unzulänglich, da weder das Phosphoroxychlorid vom Petroläther quantitativ aufgenommen wird, noch auch das Sukzinylchlorid völlig unlöslich ist. Diese Methode führt zu großen Verlusten und trotzdem zu keinem reinen Präparat.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden ebenso wie der (Elektrolyt-) Wasserstoff gründlich vorgereinigt, da uns schon von früheren Versuchen und aus den reichlichen diesbezüglichen Literaturangaben die sonst auftretenden Schwierigkeiten bekannt waren. Und trotz aller Vorsichten kamen zeitweise Unregelmäßigkeiten im Gange der Reduktion vor, die sich nur durch Vergiftungen des Katalysators deuten lassen.

<sup>2</sup> MICHAEL, J. prakt. Chem. (2) 52, S. 343.

<sup>3</sup> MÖLLER, J. prakt. Chem. (2) 22, S. 208.

Als Katalysator verwendeten wir zumeist Palladium, das in bekannter Weise auf Bariumsulfat als Trägersubstanz niedergeschlagen wurde. Für Palladium sprach außer der Tradition seine relativ geringe Giftempfindlichkeit. Bei zwei Versuchen mit Adipinsäurechlorid wurde Osmium auf Kohle gebraucht, wobei wir feststellen konnten, daß die Reduktion schneller verlief als mit Palladium. Das bedeutend günstigere Ergebnis dürfte wohl dem Osmium und nicht dem andersartigen Oberflächenbieter zuzuschreiben sein. Häufiger konnten wir leider diesen teuren Katalysator nicht anwenden, da seine Regenerierung in kleinen Mengen gegenüber Palladium recht schwierig ist. Nach unseren Erfahrungen kann Bariumsulfat als Katalysatorträger bei nicht sehr vorsichtiger Ausarbeitung des vom Reduktionsprodukte abfiltrierten Katalysators leicht durch Sulfidbildung zu Störungen führen, worüber im nachstehenden noch gesprochen werden wird. Der auf Kohle fixierte Katalysator wird außerdem in Flüssigkeiten durch den Gasstrom bedeutend besser aufgewirbelt. Wenn wir im allgemeinen bei Bariumsulfat verblieben, so geschah es, um in die Kontinuität der bis jetzt vorliegenden Arbeiten über die Reduktion von Säurechloriden keinen neuen Faktor einzuführen. Bei unseren ersten Versuchen haben wir, um zum Aldehyd zu kommen, mit dem von ROSENMUND und ZETSCHE<sup>1</sup> bei der Reduktion hauptsächlich einbasischer Säurechloride vorgeschriebenen Vergifter gearbeitet, den man erhält, wenn man sechs Teile Chinolin und einen Teil Schwefel 5—7 Stunden am Rückflußkühler kocht. Diese Autoren geben an, daß sie bei ihren Versuchen die Reduktion durch verschieden starke Vergiftung des Katalysators bei gewollten Zwischenstufen (Aldehyd, Alkohol) abbrechen lassen können. Obwohl wir nun — bei zweibasischen Säurechloriden — den Zusatz des Vergifters verschieden dosierten, so konnte in allen Fällen nur dasselbe Ergebnis gezeitigt werden wie in den Versuchen ohne Vergifter, daß nämlich die Chinolinschwefelmischung die Art der Reaktionsprodukte und auch ihr mengenmäßiges Auftreten nicht beeinflußt, wohl aber die Umsetzungsdauer der Prozesse lähmt. Daß die Reduktion über den Aldehyd hinaus auch ohne jede Vergiftung, sei es durch Verunreinigungen oder durch Zusätze, bei Säurechloriden nicht immer eintritt und daß auch das Auftreten von Alkohol wahrscheinlich nur durch eine Dismutation der Aldehyde zu erklären ist, dafür sprechen einige Beobachtungen unserer vorliegenden Arbeit und Resultate einer etwas abweichenden Methodik, die wir in Kürze zu veröffentlichen

gedenken. Wie weit nicht nur die Verunreinigungen, sondern auch die reichlich entstehende Salzsäure und das gebundene Halogen an sich hemmen, vermögen wir nicht mit Sicherheit zu sagen. Von ersteren konnten wir unsere Säurechloride so weit reinigen, daß sie z. B. unter  $\frac{1}{100}\%$  Phosphor enthalten mußten, bevor wir sie anwandten. Als Lösungsmittel für die Säurechloride verwendeten wir Benzol und Toluol, einmal auch Tetralin. Die Benzolkohlenwasserstoffe, deren Anwendung vom Siedepunkt des Säurechlorids abhängt, wurden abwechselnd mit Schwefelsäure, Wasser, Lauge und Wasser raffiniert, mit  $\text{CaCl}_2$ , dann mit Na getrocknet und von diesem abdestilliert. Tetralin ist weniger zu empfehlen, da es den Reaktionsprodukten äußerst stark anhaftet und so die

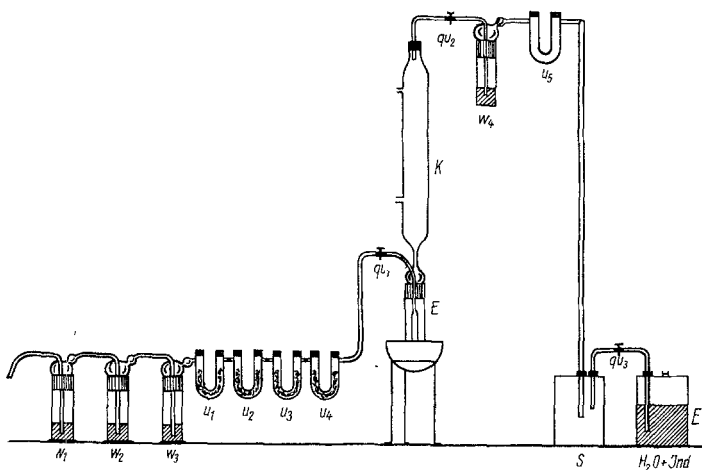


Fig. 1.

Aufarbeitung, die schon infolge der nicht immer guten Ausbeuten oft schwierig ist, erschwert.

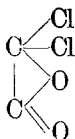
Zur Durchführung der Hydrierungen wurde die beiliegend skizzierte Apparatur verwendet, der erforderliche Wasserstoff wurde einer Stahlbombe mit auf elektrolytischem Wege dargestelltem Wasserstoff entnommen. Das Gas passierte erst eine Waschflasche  $w_1$ , die mit einer starken Kaliumpermanganatlösung gefüllt war, um eventuell im Wasserstoff enthaltene organische Verunreinigungen zu entfernen. Hierauf eine zweite  $w_2$ , die mit Kalilauge beschickt war. Nach dieser Reinigung kommt der Wasserstoff in die Waschflasche  $w_3$ , die das jeweilige Lösungsmittel für das Säurechlorid enthielt. Diese Vorsichtsmaßregel wurde deshalb angewendet, weil der Wasserstoff, wenn er nicht mit Lösungsmittel angereichert ist, bei der langen Dauer der Hydrierung das Lösungsmittel aus der Reaktionsprovette mitführt. Die vier Trockenröhren  $u_1$ — $u_4$  sind mit gekörntem Chlorkalzium gefüllt, um dem Wasserstoff die geringen Mengen Wasser, die aus der Kalilauge mitgerissen werden, zu entziehen. Von hier aus ge-

langt er in die Reaktionsepruvette. Diese besteht aus einer weiten Epruvette aus Jenaer Glas mit angeschliffenem Aufsatz, in dem sich zwei Öffnungen befinden. Durch die eine der beiden führt eine bis auf den Boden reichende Röhre, durch welche der Wasserstoff einströmt und in der Flüssigkeit aufsteigt. Dadurch wird auch bewirkt, daß der Katalysator fortwährend aufgewirbelt wird und so mit dem Säurechlorid und dem Lösungsmittel in immerwährendem Kontakte bleibt. Die zweite Öffnung steht in Verbindung mit einem Kühler, der oben mit der Waschflasche  $w_1$  verbunden ist. In dieser befindet sich wiederum das jeweilige Lösungsmittel, um etwa mitgerissene Reaktionsprodukte aus dem Gasstrom herauszuwaschen. Nachher passiert der Wasserstoff noch eine Trockenröhre  $u_2$  und gelangt dann in das Sicherheitsgefäß  $S$  und weiters in die Woulffsche Flasche  $E$ , die mit destilliertem Wasser, welches mit einigen Tropfen Methylorange versetzt ist, gefüllt ist. Hier wird die abgespaltene Salzsäure vom Wasser absorbiert und kann stündlich mit Lauge zurücktitriert werden.  $qu_1$ — $qu_3$  sind Quetschhähne, um einzelne Teile der Apparatur bei eintretenden Störungen oder bei Unterbrechung der Hydrierung voneinander abschließen zu können. Die einzelnen Teile des Systems wurden Glas an Glas mit bis zur Geruchlosigkeit ausgedämpften, trockenen Schläuchen verbunden.

Für eine Reduktion wurden durchschnittlich 15 g Säurechlorid und 0.45 g Palladium, das auf Bariumsulfat aufgezogen war, verwendet. An Osmium standen uns nur 0.2 g zur Verfügung. Die Menge des Lösungsmittels betrug meistens 25  $cm^3$ .

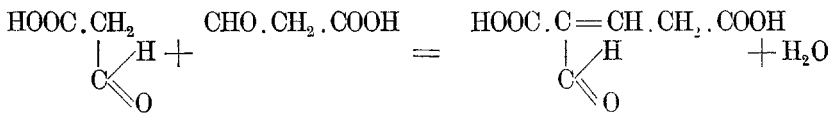
Die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde dadurch erschwert, daß die einzelnen Chargen teils wegen der Kostspieligkeit des Materials, teils auch wegen der bei der Reduktion notwendigen großen Verdünnung — da sonst Verharzung eintritt — ziemlich klein gehalten werden mußten. Es war daher auch nicht möglich, alle bei der Reduktion entstehenden Stoffe quantitativ zu erfassen oder auch nur nachzuweisen.

Oxalylchlorid lieferte nur gasförmige Produkte. Bei der Reduktion wurde die theoretische Menge Salzsäure abgespalten. Glyoxal oder Glyoxylsäure konnten nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden, obwohl man die Bildung besonders der letzteren nach den Ergebnissen der Reduktion der höheren Säurechloride erwarten sollte. Wir glauben, daß, ebenso wie die bekannte verhältnismäßig leicht eintretende Abspaltung von Phosgen aus Oxalchlorid, dieser Reaktionsgang wohl nur durch die Annahme einer asymmetrischen Struktur zu erklären sei:



Eine Abspaltung von Kohlenoxyd während der Reduktion konnte durch die Absorption desselben mittels ammoniakalischer Kupferchlorürlösung nachgewiesen werden, hingegen war auch eventuell zu erwartender Formaldehyd nicht aufzufinden.

Auch das Malonylchlorid gab keinerlei Anzeichen für die Entstehung des monomeren Dialdehyds. Es könnte in diesem Falle die in freiem Zustande vollkommen unbeständige Formylessigsäure  $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$  gebildet worden sein, die sich anscheinend unter Wasserabspaltung — ähnlich wie ihr Ester — zur unbekanntenen Formylglutakonsäure oder einem noch höheren Kondensationsprodukte kondensierte:



Der amorphe Körper hat allen Kristallisationsversuchen hartnäckig widerstanden; da er immer wieder in gleich starker brauner Färbung zurückerhalten wurde, dürfte er wohl Eigenfärbung besitzen, so daß es auch nicht ausgeschlossen ist, daß in ihm ein Umwandlungsprodukt eines primär aus Malonylchlorid oder Malonsäurehalbchlorid entstandenen Ketens — Kohlensuboxyd — vorliegt.

Das Sukzinylchlorid gibt bei der katalytischen Reduktion ebenso wie bei der schon bekannten Reduktion mit Natriumamalgam das Butyrolakton. Der Dialdehyd, der hätte entstehen können, wenn beim Sukzinylchlorid ein tautomeres Gemisch der normalen und der Laktonstruktur vorläge, konnte zwar, ebenso wie bei den höheren Säurechloriden, nicht unter den Reaktionsprodukten nachgewiesen werden; wohl aber bildete sich hier bereits in geringen Mengen die Aldehydsäure, die Formylpropionsäure; als höchstsiedender Anteil der Vakuumdestillation bei der Aufarbeitung der Reduktion wurde Bernsteinsäureanhydrid erhalten, das bei der Destillation der Säure entsteht. Die Säure selbst bildete einen Teil des Destillationsrückstandes. Der Reaktionsgang konnte weder durch Änderung des Lösungsmittels, also der Temperatur, noch auch durch den von ROSEN MUND angegebenen Vergifter beeinflusst werden, so daß wir z. B. in keinem einzigen Falle, auch bei Abwesenheit des Vergifters, die Reduktion bis zum Alkohol — dem Tetramethylenglykol — weiterführen konnten. Der Alkohol hätte mit dem Säurechlorid einen Ester ergeben müssen, der jedoch nirgends auch nur in Spuren erhalten

werden konnte. Dieses negative Ergebnis wäre also wohl schon ein Beweis, daß die Reduktion der zweibasischen Säurechloride nicht immer über den Alkohol bis zum Kohlenstoff führen muß. Von den Vergiftern wirkte beim Sukzinylchlorid lediglich Phosphoroxychlorid schon in kleinen Mengen derart hemmend, daß die Reaktion überhaupt nicht anging.

Ebenso wie die Bildung von Bernsteinsäure halten wir auch das Auftreten der Aldehydsäure für durchaus erklärbar. Neben teilweiser Verseifung des Chlorids durch Wasser, welches bei der spontanen Oxydation des Palladiumwasserstoffes entsteht — die Apparatur ist ja nie vollkommen frei von Sauerstoff —, aktiviert der Palladiumwasserstoff hiebei außerdem autoxydativ weiteren Sauerstoff, der dann bereits gebildete Aldehydgruppen wieder oxydieren kann. Die Entstehung des Dialdehyds wollen wir nicht vollkommen verneinen, da es immerhin möglich wäre, daß er infolge sofort eintretender Verharzung nicht erfaßt werden kann.

Es scheint also, daß beim Sukzinylchlorid ein tautomeres Gemisch zweier Formen mit normaler und mit Laktonstruktur vorliegt, da sonst die Reduktion quantitativ zum Butyrolakton hätte führen müssen.

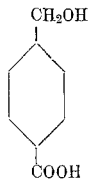
Das Chlorid der Dibrombernsteinsäure wurde in Arbeit genommen, um den Einfluß von  $\alpha$ -ständigen Halogenatomen auf den Verlauf der Reduktion zu untersuchen. Das Brom wird quantitativ abgespalten. Die Reaktionsdauer wird gegenüber dem unsubstituierten Chlorid nicht beeinflusst. Wir konnten nur Butyrolakton und Bernsteinsäureanhydrid bei der Aufarbeitung isolieren, jedoch macht das Eintreten des SCHIFFSCHEM Nachweises mit dem Wasserauszuge des rohen Gemisches das Vorhandensein der Aldehydsäure wahrscheinlich. Die Substitution durch Halogen im Bernsteinsäurechlorid beeinflusste weder die Dauer noch den Verlauf der katalytischen Reduktion.

Glatt verlief die Verarbeitung des Adipinsäurechlorids. Wenn wir, um Zeit zu sparen, nach Abspaltung der Hauptmenge der Salzsäure die Reaktion abbrechen, ließ sich das nicht umgesetzte Chlorid leicht als Äthylester bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes mit Alkohol entfernen. Die Versuche am Adipinsäurechlorid wurde mit Palladium, in zwei Fällen mit Osmium durchgeführt. Die Reaktionsprodukte waren sowohl bei Verwendung von Palladium als auch von Osmium als Katalysator gleich, doch ging die Reduktion mit Osmium bedeutend schneller vor sich und die Ausbeuten sind bei Anwen-

zung dieses Katalysators weit besser. Die Katalysatoren wurden nicht vergiftet. In allen Fällen erhielten wir die Aldehydsäure, die Formylvaleriansäure, und in guter Ausbeute die Zyklopentenkarbonsäure. Die Entstehung der letzteren kann durch Wasserabspaltung aus dem Halbaldehyd erklärt werden und entspricht vollkommen der schon bekannten Bildung des Zyklopentenaldehyds aus dem Adipindialdehyd<sup>4</sup>.

Bei der Reduktion des Korksäurechlorids wurde ebenfalls der Halbaldehyd  $\text{CHO} \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{COOH}$  gefaßt. Die Aldehydsäure ist ein zähflüssiges Öl, das sauer reagiert und fuchsin-schwefelige Säure blau färbt. Sie konnte im Vakuum nicht vollständig gereinigt werden, da uns nicht soviel Substanz zur Verfügung stand. Identifiziert wurde sie durch das *p*-Nitrophenylhydrazid des *p*-Nitrophenylhydrazons. Leider konnten wir bei den Korksäurechloridreduktionen kein Osmium verwenden; es wäre mittels dieses Katalysators infolge der größeren Ausbeuten vielleicht möglich, die Zykloheptenkarbonsäure durch Wasserabspaltung aus der Aldehydsäure zu erhalten.

Auch die Therephthalsäure verhält sich ähnlich wie ihr aliphatisches Analogon, die Adipinsäure, es entstand bei der Reduktion die 1-Oxymethylbenzol-4-karbonsäure



ein Dialdehyd war nicht zu fassen.

ROSENMUND und FLÜTSCH haben nach ihren Angaben<sup>1</sup> bei der Reduktion des Terephthalylchlorids unter Zusatz des Chinolinschwefelvergifters in guter Ausbeute den Terephthalaldehyd erhalten. Wir dagegen konnten ohne diesen Zusatz zu dem oben zitierten Körper gelangen, aber nicht zum Aldehyd.

### Experimentelles.

#### Darstellung des Palladiumkatalysators.

Der nach der Angabe in HOUBEN, Methoden der organischen Chemie, 2. Aufl., II., S. 270, dargestellte Katalysator wurde zuerst im Trockenschrank, dann im Vakuum über Kalihydrat getrocknet.

<sup>4</sup> HARRIES, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 3557.



Wir regenerierten den Katalysator durch Lösen des Palladiums in Königswasser nach vorherigem Abglühen der organischen Verunreinigungen, Eindampfen und Aufnehmen mit heißem Wasser und Salzsäure. Derart gewannen wir das Palladiumchlorür zurück, das nach oben ausgeführter Methode wieder als Metall auf Bariumsulfat niedergeschlagen wird. Das Abglühen des Katalysators allein genügt nicht, denn ein Teil des Bariumsulfats wird beim Abglühen der organischen Substanzen zu Sulfid reduziert, das dann als Katalysatorgift wirkt.

#### Darstellung des Osmium-Katalysators.

Zur Verfügung gestandene, in Säure gelöste, mit organischen Substanzen, besonders Stärke, verunreinigte Osmiumrückstände wurden alkalisch gemacht und am Wasserbad eingedampft. Wir brachten die feste Masse hierauf in einen Rose-Tiegel und erhitzen in einem trockenen Wasserstoffstrom. Nach dem Auskühlen in einem sauerstofffreien Kohlensäurestrom wurde die Masse, die nun Osmium, Kohle und Alkali enthielt, zerrieben, mit heißem Wasser ausgelaugt und getrocknet. So erhielten wir reines Osmium, fein verteilt auf Kohle. Die Kohle hat sich infolge ihrer großen Oberfläche als sehr guter Träger erwiesen, so daß die Reduktionen, bei denen Osmium als Katalysator verwendet werden konnte, recht rasch und mit guter Ausbeute, wie schon vorher erwähnt, vor sich gingen. Außerdem wurde der Katalysator mit Kohle als Träger besser aufgewirbelt. Das Osmium regenerierten wir derart, daß wir den Katalysator nach dem Auswaschen mit Toluol schließlich mit heißem Alkohol behandelten, bei niedriger Temperatur trockneten und die restlichen organischen Verunreinigungen im Wasserstoffstrom verglühten.

#### Darstellung und Reinigung des Sukzinylchlorids.

100 g fein gepulverte, bei 110° getrocknete Bernsteinsäure wurde zwei Tage am Rückflußkühler mit 400 g Phosphorpentachlorid gekocht. Das Reaktionsprodukt filtrierten wir durch Glaswolle und unterwarfen es der Destillation. Das bis 120° Siedende destillierten wir ab und evakuierten hierauf bis zu 25 mm Druck. Der Vorlauf, bestehend aus Phosphoroxychlorid, wurde verworfen. Nach zehnmalem Rektifizieren erhielten wir das Säurechlorid frei von Phosphor. Es zeigte unter 25 mm Druck einen konstanten Siedepunkt bei 103–104° und sowohl einige Tropfen des anfänglich übergegangenen Chlorids als auch der Rückstand ergaben nach dem Zersetzen mit Wasser keine Phosphorsäurereaktion mit Ammonmolybdat. Das Chlorid war daher zur Reduktion geeignet. MÖLLER<sup>3</sup> schüttelte das Chlorid vor der Destillation im Vakuum mit Petroläther aus, von welchem das Phosphoroxychlorid quantitativ aufgenommen werden soll, während das Säurechlorid als Öl zurückbleibt. Diese Operation ist nicht von Vorteil, da beim Ausschütteln nicht unbedeutliche Mengen des Säurechlorids in den Petroläther gehen, während nicht alles Phosphoroxychlorid von diesem aufgenommen wird.

#### Zur Reduktion des Sukzinylchlorids.

Zur Verwendung gelangten: 15 g Chlorid, 4.5 g Palladiumkatalysator, 3 mg Vergifter, 25 cm<sup>3</sup> Toluol. Die Ölbadtemperatur

betrug 120°. Nach elfstündigem Durchleiten des Wasserstoffes konnte kein Entweichen von Salzsäure mehr bemerkt werden. Nach dem Filtrieren und Auswaschen des Katalysators wurde das Reaktionsprodukt im Vakuum vom Toluol befreit und destilliert, wobei wir unter 11 *mm* Druck zwei Fraktionen erhielten. Von 80—120° gingen einige Tropfen einer farblosen, laktonartig riechenden Flüssigkeit, von 130—140° ein dickflüssiges, gelbliches Öl über, das zum größten Teil im Kühlrohr erstarrte.

Das vom Reaktionsprodukte abgedampfte Toluol wurde mit Wasser ausgeschüttelt. Die Hälfte des Wasserauszuges wurde mit fuchsin-schweflicher Säure versetzt, wobei eine Rotfärbung auftrat, die bald in Blau umschlug. Die Blaufärbung ist auf Spuren der Aldehydsäure zurückzuführen, die vom Toluol mitgerissen wurden. Die andere Hälfte des Wasserauszuges ergab jedoch mit Phenylhydrazin keine Fällung.

Der Verlauf der Vakuumdestillation (bis 120°) zeigte wieder nur eine Siedelinie von 80—120°. Ein Teil der Flüssigkeit wurde nun mit Phenylhydrazin versetzt. Tatsächlich erhielten wir ein Hydrazon, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Alkohol einen Schmelzpunkt von 185° (unkorr.) zeigte. Eine Verbrennung konnte infolge der geringen Menge leider nicht durchgeführt werden. Das Hydrazon ist, wie man aus der Aufarbeitung der zweiten Fraktion schließen konnte, mit dem Phenylhydrazid des Phenylhydrazons der  $\beta$ -Formylpropionsäure identisch<sup>5</sup>. Das Öl selbst wurde gemeinsam mit den Produkten der folgenden Versuche rektifiziert, um Substanzverluste zu vermeiden.

Die zweite Fraktion spaltet beim Ausschmelzen aus dem Kühlrohr Chlorwasserstoff ab. Der Körper erstarrt bald wieder. Beim Behandeln mit Äther wird er schneeweiß und zeigt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther, in dem er sehr schwer löslich ist, schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 147°. Auch in Wasser ist er schwer löslich. Die wässrige Lösung reagiert sauer und färbt fuchsin-schweflige Säure rot, welche Farbe bald in Blau umschlägt, zeigt also ganz das Verhalten des Bernsteinsäurehalb-aldehyds,  $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Dies bestätigen auch die Verbrennungsergebnisse:

4·571 *mg* Substanz gaben 2·488 *mg* H<sub>2</sub>O, 7·893 *mg* CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>: C 47·05, H 5·92%.

Gef.: C 47·11, H 6·09%.

<sup>5</sup> WISLICENUS, Liebigs Ann. 363, 1908, S. 353; PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 75, 1899, S. 11.

Das Hydrazon, das wir aus der ersten Fraktion erhielten (Schmelzpunkt uncorr.  $185^{\circ}$ ), ist also augenscheinlich das Phenylhydrazid des Phenylhydrazons der Aldehydsäure. WISLICENUS gibt einen Schmelzpunkt von  $188\text{--}189^{\circ}$ , PERKIN einen solchen von  $192^{\circ}$  an.

Um bessere Ausbeuten zu erhalten, verwendeten wir bei einem neuen Versuch ein hochsiedendes Lösungsmittel — Tetralin. Die abgespaltene Salzsäure leiteten wir von nun an in destilliertes Wasser und titrierten stündlich mit Lauge, so daß wir ein Bild vom Fortgange der Reduktion gewannen. Ferner wurde die doppelte Menge Katalysator verwendet.

Die Reaktionseprouvette wurde beschickt mit 15 g Chlorid, 9 g Palladiumkatalysator, 1 mg Chinolinschwefel, 25  $cm^3$  Tetralin. Die Ölbadtemperatur betrug  $170^{\circ}$ . Temperaturunterschiede des Ölbadetes von  $5\text{--}10^{\circ}$  beeinflußten die Reaktionsgeschwindigkeit ganz beträchtlich.

Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Nachwaschen mit heißem Tetralin unterwarfen wir das Reaktionsprodukt der Destillation unter Normaldruck. Von  $170\text{--}200^{\circ}$  gingen einige Tropfen über, die teilweise im Kühlrohr erstarrten. Die Masse hatte das Aussehen des Halbaldehyds, der nicht erstarrte Bestandteil war Sukzinchlorid. Die glasige Masse, die stark mit Tetralin verunreinigt war, konnte von diesem nur durch Lösen in heißem Wasser getrennt werden. Ein Hydrazon konnte nicht erhalten werden, doch gab die wässrige Lösung die SCHIFFSCHE Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure.

Von  $200\text{--}215^{\circ}$  ging dann das Tetralin über, das nach nochmaliger Rektifikation zirka 1  $cm^3$  einer laktonartig riechenden, klaren Flüssigkeit als Vorlauf ergab. Dieser wurde mit dem Öl, das wir bei der zweiten Reduktion erhielten (11 mm,  $80\text{--}120^{\circ}$ ), gemeinsam destilliert und ging von  $200\text{--}210^{\circ}$  über, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Um Substanzverluste zu vermeiden, stellten wir dieses Produkt beiseite, um größere Quantitäten aus dem nächsten Versuch zur Reindarstellung abzuwarten.

Wie man sieht, war bei dieser Reduktion der Halbaldehyd in geringster Ausbeute als kristallinisches Produkt entstanden, als Hauptprodukt das bei  $200\text{--}210^{\circ}$  unter Normaldruck siedende Öl, das später mit den Produkten aus anderen Versuchen gereinigt und verbrannt und als  $\gamma$ -Butyrolakton identifiziert wurde.

Da das Tetralin von allen Fraktionen schwer trennbar war, setzten wir einen Versuch ohne jedes Lösungsmittel an. Zur Anwendung gelangten: 28 g Chlorid, 19 g Palladiumkatalysator, 10 mg Vergifter. Die Ölbadtemperatur betrug wie mit Tetralin 170°.

Es bildete sich ein dunkelbrauner Kuchen, der das Gasleitungsrohr einige Male verstopfte, so daß die Reaktion auf einige Minuten unterbrochen werden mußte. Der Kuchen wurde aus der Eprouvette mechanisch gelöst und zu einem dunkelbraunen Pulver zerrieben, das nach Benzaldehyd roch. Wir erschöpften den Kuchen im Soxhlet-Apparat zuerst mit Alkohol, dann mit Äther. Die beiden Lösungen arbeiteten wir, um Substanzverlust zu vermeiden, gemeinsam auf. Den Alkohol und Äther ließen wir vorsichtig abdunsten. Der Rückstand, ein dunkelbraunes Öl, roch esterartig. Die Vakuumdestillation des Öles zeigte folgende Resultate:

Das Öl ging unter 10 mm Druck fast ohne Vor- und Nachlauf zwischen 86 und 92° über. Da es sich, wie wir vermuteten, um das  $\gamma$ -Butyrolakton handelte, konnte es zur Rektifikation unter Normaldruck destilliert werden. Nach dreimaligem Destillieren zeigte es einen konstanten Siedepunkt bei 202—203°. Der zweiten Rektifikation fügten wir die noch nicht rein dargestellten Fraktionen des  $\gamma$ -Butyrolaktone aus den beiden vorhergehenden Chargen bei.

Die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung.

5·314 mg Substanz gaben 3·498 mg H<sub>2</sub>O, 10·823 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: C 55·79, H 7·03 %.

Gef.: C 55·56, H 7·3 %.

Unter diesen Bedingungen entstand also nur das Lakton als greifbares Reaktionsprodukt.

Um auch den Reaktionsverlauf bei niedriger Temperatur zu erfassen, verwendeten wir weiter Benzol als Lösungsmittel. Zur Anwendung gelangten: 16 g Chlorid, 9 g Palladiumkatalysator, 6 mg Vergifter, 25 cm<sup>3</sup> Benzol.

Die Reaktion ging äußerst langsam vor sich, was nicht nur auf die niedrige Temperatur, sondern wahrscheinlich auch auf die relativ hohe Vergiftung zurückzuführen ist.

Wir destillierten das Reaktionsprodukt nach dem Abfiltrieren des Katalysators unter Normaldruck ab. In der Hauptmenge

resultierte wieder das Lakton, das zwischen 200 und 220° überging. Der Vorlauf bestand nur aus Benzol. Von 230—250° wurde eine im Kühlrohr zu schönen Nadeln erstarrende Substanz erhalten.

Das Lakton zeigte nach zweimaligem Rektifizieren unter Normaldruck den Siedepunkt bei 200° an. Die Kristalle nahmen wir mit Benzol auf, wobei der größere Teil in Lösung ging. Der im Benzol unlösliche Teil wurde aus Alkohol umkristallisiert und zeigte einen Schmelzpunkt von 183°, ist also identisch mit Bernsteinsäure. Der in Benzol lösliche Körper ergab nach dem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 120°. Es handelt sich hier also um das Anhydrid, das bei der Destillation der Säure entstand.

Ein Versuch mit einem durch eben noch analytisch nachweisbare Mengen von Phosphoroxychlorid verunreinigten Bernsteinsäurechlorid ging überhaupt nicht an. Zwei weitere Versuche mit Benzol und Toluol als Lösungsmittel, aber ohne Zusatz eines Vergifters, lieferten dieselben Reaktionsprodukte in gleichem Mengenverhältnisse wie die vorher beschriebenen.

#### Darstellung des Oxalylchlorids.

Die Chlorierung der Oxalsäure erfolgte nach der Vorschrift von STAUDINGER<sup>6</sup>.

Die letzten Anteile Phosphortrichlorids ließen sich durch Destillation nicht entfernen. Man kann das Chlorid durch Einleiten von Chlor leicht davon befreien. Nach Abgießen von dem abgeschiedenen Phosphorpentachlorid wurde zur Entfernung des Chlors mit Quecksilber geschüttelt und das Chlorid schließlich abdestilliert. Siedepunkt des Chlorids bei 763 *mm* 64°.

#### Reduktion des Oxalylchlorids.

Wir beschickten die Apparatur mit 13 *g* Chlorid, 9 *g* Palladiumkatalysator, 3 *mg* Vergifter, 25 *cm*<sup>3</sup> Benzol.

Die Wasserbadtemperatur muß sehr niedrig (40—50°) gehalten und der Wasserstoff in langsamem Strome durchgeleitet werden, da sich sonst das niedrig siedende Chlorid stark mit Wasserstoff verflüchtigt.

Die Reaktion ging glatt vor sich und die theoretisch erforderliche Laugenmenge wurde beim Titrieren der abgespaltenen

<sup>6</sup> STAUDINGER, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 3563; 42, 1909, S. 3485, 3966.

Säure fast erreicht. Nach beendeter Säureabspaltung filtrierten wir den Katalysator ab und wuschen gut mit heißem Benzol nach. Er ergab nach dem Trocknen bei niedriger Temperatur im Trockenschrank dasselbe Gewicht wie bei der Einwaage. Das nahezu farblose Reaktionsprodukt destillierten wir unter Normaldruck, wobei lediglich das Benzol ohne Vor- und Nachlauf und ohne einen Rückstand zu hinterlassen bei 80° überging. Es waren also bei dem Versuch nur gasförmige Produkte entstanden. Um das bei der katalytischen Reduktion des Oxalylchlorids eventuell entstehende Kohlenoxyd nachzuweisen, wurden die das System verlassenden Gase nach dem Durchleiten durch destilliertes Wasser durch zwei Chlorkalziumröhren geschickt, um dann getrocknet in eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung einzutreten, von der 1  $cm^3$  16  $cm^3$  Kohlenoxyd zu absorbieren vermochte. Wir verwendeten bei den Reduktionen etwas mehr Kupferlösung, als dem Volumen des entweichenden Kohlenoxyds entspricht. Tatsächlich entsprach die Gewichtszunahme der theoretischen ziemlich genau.

Eine zweite Reduktion wurde mit durch Phosphortrichlorid verunreinigtem Säurechlorid, zwei weitere Versuche ohne jeglichen Vergifter angesetzt. Die Resultate waren analog dem ersten Versuch.

#### Darstellung des Malonylchlorids.

Sie erfolgte nach STAUDINGER und OTT<sup>7</sup>. Die Destillation des Produktes wird so oft wiederholt, bis im Vorlauf kein Thionylchlorid mehr nachgewiesen werden kann. Dies ist erst nach der sechsten oder siebenten Destillation der Fall.

#### Reduktion des Malonylchlorids.

Wir verwendeten 15 g Säurechlorid mit 9 g Katalysator und 30  $cm^3$  Benzol, welches durch mehrmaliges Ausschütteln mit konzentrierter Schwefelsäure thiophenfrei gemacht, dann mit Wasser ausgeschüttelt, über Chlorkalzium vorgetrocknet und dann über Natrium abdestilliert wurde. Die Temperatur des Bades betrug 90°. Die stündliche Abspaltung an Salzsäure wurde durch Titration mit 2 *n*-Kalilauge gemessen, um einen Überblick über den Verlauf der Reaktion zu bekommen.

<sup>7</sup> STAUDINGER und OTT, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 4463.

Die in der Reaktionsepruvette befindliche rötliche Masse wurde mit heißem Benzol extrahiert und der Katalysator abfiltriert. Die Benzollösung war ziemlich stark gelb gefärbt. (Wir versuchten auch, einen Teil der Masse in Alkohol zu lösen und nach Entfernung des Alkohols die harzigen Produkte mit Phosphorpentoxyd zu destillieren, es zeigte sich aber, daß im Vakuum von 15 mm bei 200° noch nichts übergeht.) Das abgedampfte Benzol gab beim Ausschütteln mit Wasser die SCHIFFSCHE Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure.

Bei einer Wiederholung des Versuches wurde die Benzolösung eingeengt und zur Kristallisation gebracht. Das entstandene rotbraune Produkt wurde mehrmals aus Benzol bzw. aus Benzol-Petroläthermischung umkristallisiert, ohne daß eine vollständige Reinigung erzielt werden konnte. Mit Äthylalkohol erhielten wir eine dicke, sirupartige Flüssigkeit, die aber nicht zur Kristallisation zu bringen war. Nach siebenmaligem Umkristallisieren aus Benzol erhielten wir einen rötlichen Körper vom Schmelzpunkte 83°, der im Wasser und Äther unlöslich, in kaltem Benzol verhältnismäßig schwer, in der Hitze leichter löslich ist, fast unlöslich in Petroläther, dagegen leichter löslich in Alkohol.

Die Analyse ergab:

5·641 mg Substanz gaben 1·544 mg H<sub>2</sub>O und 9·211 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für Formylglutakonsäure C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>: C 45·55, H 3·82%.

Gef.: C 44·52, H 3·96%.

#### Reduktion des Dibrombernsteinsäurechlorids.

Die Darstellung des Dibrombernsteinsäurechlorids erfolgte nach KEKULÉ<sup>8</sup>.

Bei Verwendung von 15 g Chlorid (in 30 cm<sup>3</sup> Toluol gelöst) und Katalysatorträger wurde alles Halogen in 9—11 Stunden abgespalten, wenn das Toluol siedete.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol behandelt und vom Katalysator befreit, dann wurde das Benzol bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum abfraktioniert. Zwischen 106—110° erhielten wir einen Körper, der bereits im Kühlrohr in langen, weißen Nadeln erstarrte. Bei 130° begann eine ölige, hellgelb gefärbte Flüssigkeit zu destillieren.

<sup>8</sup> KEKULÉ, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 2464.

Der feste Körper wurde mehrmals aus Äther umkristallisiert, u. zw. so lange, bis der Schmelzpunkt bei 119° unverändert blieb. Es handelte sich also um das Anhydrid der Bernstein-säure, welches bei der Reaktion entstanden war. Die Analyse bestätigte diese Annahme.

3·583 *mg* Substanz gaben 1·243 *mg* H<sub>2</sub>O und 6·406 *mg* CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>: C 47·98, H 4·03%.

Gef.: C 48·76, H 3·88%.

Der ölige Körper ergab nach mehrmaliger Destillation im Vakuum eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 108° bei 18 *mm* Quecksilbersäule. Der Geruch der Flüssigkeit ist laktonartig. Die Analyse bestätigte, daß die vorliegende Verbindung das  $\gamma$ -Butyrolakton war.

6·183 *mg* Substanz gaben 3·483 *mg* H<sub>2</sub>O und 12·719 *mg* CO<sub>2</sub>.

Gef.: C 56·10, H 6·50%.

7·002 *mg* Substanz (andere Partie) gaben 3·712 *mg* H<sub>2</sub>O und 14·215 *mg* CO<sub>2</sub>.

Gef.: C 55·37, H 5·93%.

Ber. für C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>: C 55·78, H 7·01%.

#### Darstellung und Reduktion des Adipinsäurechlorids.

Dieses Chlorid ist nach der Methode von H. MEYER<sup>9</sup> mit Thionylchlorid quantitativ darstellbar. Die Säure wurde in einem Kolben mit eingeschlif-fenem Rückflußkühler mit 2½ Gewichtsteilen Thionylchlorid versetzt und war in einer Stunde gelöst. Diese Menge des Chlorierungsmittels genügt vollkommen, um die Säure in das Chlorid überzuführen, während H. MEYER im allgemeinen 5—10 Gewichtsteile angibt. Nach dem Reaktionsende destillierten wir das überschüssige Thionylchlorid ab und entfernten die letzten Spuren im Vakuum. Das Säurechlorid war nach zweimaligem Rektifizieren im Vakuum rein und zur Reduktion geeignet. Siedepunkt bei 11 *mm* 125°.

Nach zehnstündiger Reaktionsdauer wurde durch das System ein starker, trockener Luftstrom bei Zimmertemperatur geleitet. Diese Maßnahme sollte eine Auffrischung des ermüdeten Katalysators bezwecken, zeigte aber keine besondere Wirkung. Nach Reaktionsende wurde der Katalysator abfiltriert und mit heißem Toluol gewaschen, das nach dem Abdestillieren vom Reaktionsprodukt und Abdunstenlassen Spuren eines Rückstandes

<sup>9</sup> H. MEYER, Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 109, 415, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 110, 1901, S. 109, 415.



ergab, der stark nach Kapronsäure roch, doch nicht weiter identifiziert werden konnte. Dieser Geruch konnte bei allen Aufarbeitungen der folgenden Reaktionsprodukte wahrgenommen werden, analog dem ranzigen Buttersäuregeruch bei den Reduktionen des Sukzinylchlorids.

Die bei 150—170° siedende Flüssigkeit gibt, im Vakuum destilliert, nach dreimaligem Rektifizieren ein unter 11—12 mm bei 160—163° siedendes klares Öl, das sauer reagierte und fuchsin-schwefelige Säure rot färbte. Es handelte sich hier also, nach Reaktion und Siedepunkt zu schließen, um den von HARRIES<sup>10</sup> beschriebenen Halbaldehyd der Adipinsäure, wie auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Die zähe, honigartige Flüssigkeit, die über 170° siedete, erstarrte über Nacht vollkommen zu einer weißen, teigigen Masse. Die anhaftenden öligen Verunreinigungen ließen sich mit Äther wegwaschen. Der Körper löste sich in heißem Wasser sehr leicht auf und kristallisierte in wunderschönen, langen weißen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren einen konstanten Schmelzpunkt von 119° ergaben. Erst dachten wir an den festen Halbaldehyd der Adipinsäure. Auf Grund des Schmelzpunktes und der Analyse wurde es aber wahrscheinlich, daß wir es mit der Zyklopentenkarbonsäure<sup>11</sup> zu tun hätten.

4·672 mg Substanz gaben 3·055 mg H<sub>2</sub>O, 11·001 mg CO<sub>2</sub>.

Gef.: C 64·24, H 7·32 %.

5·981 mg Substanz gaben 3·808 mg H<sub>2</sub>O, 13·979 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>: C 64·26, H 7·19 %.

Gef.: C 63·79, H 7·12 %.

Zwei dieser Versuche mit Adipinsäurechlorid wurden mit Osmium als Katalysator angesetzt. Zur Anwendung gelangten: 17 g Chlorid, 0·2 g Osmium, 20 cm<sup>3</sup> Toluol. Die Reaktion ging diesmal rascher in 24 Stunden vor sich. Ölbadtemperatur 130°.

Die Reaktionsprodukte waren dieselben wie bei den Versuchen mit Palladium, die Ausbeuten mit dem Osmiumkatalysator waren bedeutend bessere.

Die Aldehydsäure aus allen Versuchen wurde durch einige Vakuumdestillationen gereinigt. Ihre Analyse ergab dann:

6·758 mg Substanz gaben 4·901 mg H<sub>2</sub>O, 13·498 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>: C 55·35, H 7·75 %.

Gef.: C 54·49, H 8·11 %.

<sup>10</sup> HARRIES, Ber. D. ch. G. 41, 1908, S. 3557.

<sup>11</sup> BAYER und LIEBIG, Ber. D. ch. G. 31, 1898, S. 2106.

## Darstellung des Korksäurechlorids.

Dieses Chlorid stellten wir analog dem Adipinsäurechlorid mit Thionylchlorid dar. Die Ausbeute war quantitativ. Aus 20 g Säure wurden zirka 24 g Chlorid erhalten. Nach dreimaligem Destillieren zeigte es einen konstanten Siedepunkt von 159—160° bei 12 mm.

## Reduktion des Korksäurechlorids.

Zur Anwendung gelangten: 13 g Chlorid, 20 cm<sup>3</sup> Toluol, 5 g Palladiumkatalysator. Die Reaktion dauerte 38 Stunden. Ölbadtemperatur 140°.

Die Reaktionsprodukte wurden vom Katalysator abfiltriert, den wir mit heißem Alkohol auswuschen. Nach dem Abdunsten des Alkohols und Toluols nahmen wir das zähflüssige, gelbliche, nach Schweiß riechende Reaktionsprodukt in Alkohol auf und unterwarfen es nach dem Abtreiben des Alkohols bei Normaldruck der Vakuumdestillation. Unter 10 mm ging bei 140° eine klare Flüssigkeit über, die wir als Ester der Korksäure identifizierten. Er wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Zerlegen des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gewannen wir die reine Säure, die nach einmaligem Umkristallisieren bei 139° schmolz.

Von 160—190° erhielten wir eine honigartig fließende, gelbliche Masse, die sauer reagierte und SCHIFF'S Reagens intensiv blau färbte. Es konnte sich hier also nur um die bisher noch unbekannte Aldehydsäure (Halbaldehyd der Korksäure) handeln. Tatsächlich konnte auch mit *p*-Nitrophenylhydrazin ein goldgelbes *p*-Nitrophenylhydrazid des *p*-Nitrophenylhydrazons erhalten werden, das in Alkohol leicht löslich war und nach dreimaligem Umkristallisieren einen Zersetzungspunkt von 220° zeigte.

2·893 mg Substanz gaben 0·507 cm<sup>3</sup> N (19°, 738 mm).

Ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>: N 19·62%.

Gef.: N 19·84%.

Der Halbaldehyd selbst konnte wegen der geringen Menge nicht weiter durch Destillation gereinigt werden. Ein Phenylhydrazon oder Semikarbazon wurden nicht erhalten.

Der Kolbenrückstand zeigte teerartige Konsistenz und konnte nicht weiter verarbeitet werden.

Die katalytische Reduktion führte also auch beim Korksäurechlorid zum Halbaldehyd. Dagegen konnte analog der Re-

duktion des Adipinsäurechlorids die Zyκλοheptenkarbonsäure nicht erhalten werden.

#### Versuche zur Darstellung des Akonitsäurechlorids.

Wir versuchten, das Chlorid nach der von MICHAEL<sup>2</sup> angegebenen Methode darzustellen. Schon MICHAEL gibt an, daß die Ausbeute an Chlorid eine äußerst schlechte ist und daß das erhaltene Produkt stark gelb gefärbt ist. Wir konnten, von 100 g Akonitsäure ausgehend, überhaupt kein Chlorid erhalten. Ein weiterer Versuch, das Chlorid mit Thionylchlorid darzustellen, mißlang ebenfalls, da die Säure anscheinend gar nicht umgesetzt wurde.

#### Darstellung des Terephthalylchlorids.

Das Chlorid wurde aus 1 Mol Terephthalsäure und 3·5 Mol Phosphor-pentachlorid und 3 Mol Phosphoroxychlorid durch sechsständiges Kochen dargestellt. Nachher wurde von den Phosphorverbindungen abgetrennt und zehnmal im Vakuum destilliert, bis das Produkt vollständig frei von Phosphorverbindungen war. Diese Operationen sind sehr verlustreich und wir erhielten aus 54 g rohen Chlorids nur 15 g reines Produkt.

#### Reduktion des Terephthalylchlorids.

Wir ließen 15 g Chlorid, gelöst in 40 cm<sup>3</sup> Xylol, und 9 g Katalysator ohne Vergifter durch 15 Stunden bei einer Temperatur von 140° reagieren.

Das in der Eprouvette befindliche Reaktionsprodukt wurde mit heißem Xylol herausgelöst und vom Katalysator befreit. Nach dem Abdampfen des Xylols blieb eine gelbliche Masse zurück, die nun, um die letzten Spuren Xylol zu entfernen, mit Petroläther behandelt wurde. Nach mehrmaligem Umkristallisieren erhielten wir wenig eines weißen Körpers vom Schmelzpunkte 180°, der mit fuchsinschwefeliger Säure eine Rotfärbung ergab. Wir vermuteten in dem Körper *p*-Oxymethylbenzoesäure, obwohl die Analyse nicht gut übereinstimmt.

6·381 mg Substanz gaben 2·544 mg H<sub>2</sub>O und 15·113 mg CO<sub>2</sub>.

Ber. für C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>: C 63·12, H 5·30%.

Gef.: C 64·59, H 4·46%.

---