©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Beiträge zur Kenntnis der Crotonsäure

Von

F. Kaufler

Laboratorium der Dr. Alexander Wacker Gesellschaft für elektrochemische Industrie G. m. b. H., München

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

I. Nebenprodukte bei der Herstellung der Crotonsäure.

Bearbeitet mit P. Halbig.

Es ist bereits lange[1] bekannt, daß Crotonaldehyd durch Luft oder Sauerstoff in Crotonsäure übergeht. Eine ausführliche Untersuchung hierüber ist von Duchesne und Delépine[2] vorgenommen worden. Hiebei wurde festgestellt, daß die Ausbeute keineswegs quantitativ ist. Es wurde als Nebenprodukt Essigsäure nachgewiesen, sowie die Bildung leicht zersetzlicher, harziger, saurer Stoffe beobachtet. Diese Beobachtung haben wohl sämtliche Bearbeiter dieses Gebietes machen müssen, denn es besteht für die Überführung des Crotonaldehydes in Crotonsäure durch Luft oder Sauerstoff eine Reihe von Patenten[3], welche angeben, durch bestimmte Modifikationen zu sehr guten Ausbeuten zu führen. Die teilweise Nacharbeitung dieser Patente durch Duchesne und Delépine hat nicht zu den gewünschten guten Ausbeuten geführt. Die auch unserseits vorgenommenen Versuche haben bewiesen, daß die angeblichen guten Ausbeuten offenbar darauf zurückzuführen sind, daß die Reaktionsmischungen bzw. Mutterlaugen nur durch Titration analysiert, nicht aber in nachweislich reine Crotonsäure übergeführt wurden. Es mußte daher nach Nebenprodukten der Oxydation gesucht werden. Als erstes Nebenprodukt konnte aus der Oxydationsmischung Isocrotonsäure isoliert werden. Es wurde eine Menge von ungefähr 6% der entstandenen Crotonsäure in Form von Isocrotonsäure nachgewiesen. Wie durch einen Blindversuch erwiesen werden konnte, findet unter den Bedingungen der Aufarbeitung eine Umlagerung nicht statt. Es ist also die Isocrotonsäure in der ursprünglichen Oxydationsmischung enthalten gewesen.

Der nächstliegende Schluß wäre, daß der Crotonaldehyd, wie dies aus seiner Formel möglich erscheint, ein Gemisch von viel Trans- und wenig Cis-Verbindung ist. Auf dem Wege der fraktionierten Destillation gelang es aber bisher nicht, ihn in Anteile verschiedener Siedepunkte zu zerlegen. Es muß also auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß der Crotonaldehyd nur in der Transform vorliegt und eine teilweise Umlagerung während

[1] Kekulé, Ann. *162*, 1872, S. 97.

[2] Bull. soc. chim. de France (4) *35*, 1924, S. 1311–1317.

[3] D. R. P. 369.636, Kl. 120; Chem. Centr. IV, 1922, S. 769; D. R. P.-Anmeldung G 27.546, 1921; Engl. Patent 165.728, Chem. Centr. II, 1922, S. 1172.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Oxydation stattfindet. Charon[4] erhielt bei der Oxydation von Crotonaldehyd mit Silberoxyd nur die hochschmelzende Säure mit 90% Ausbeute und schloß daraus auf die Einheitlichkeit des Aldehyds.

Die Feststellung der Isocrotonsäure erklärt zwar eine gewisse Minderausbeute an tatsächlich isolierter Crotonsäure, da die flüssige Isocrotonsäure in die Mutterlaugen geht und ihrerseits noch beträchtliche Mengen der Crotonsäure mitnimmt. Jedoch ist noch immer ein recht erheblicher Fehlbetrag vorhanden, zu dessen Aufklärung eine Oxydation unter anderen Bedingungen durchgeführt wurde. Wir gingen hiebei von der Auffassung aus, daß die unzweifelhaft entstehenden Peroxyde mit dem Überschuß des vorhandenen Crotonaldehyds und der Crotonsäure in unübersichtlicher Weise reagieren und daß man eher zu definierten Stoffen kommen könne, wenn man einerseits ohne großen Überschuß von Crotonaldehyd arbeitet und anderseits die entstehende Crotonsäure sofort als Alkalisalz unlöslich macht. Diese Bedingungen konnten so erfüllt werden, daß auf fortwährend umgerührte kalzinierte Soda langsam Crotonaldehyd auftropfen gelassen wurde, wobei die entstehende Crotonsäure sofort unter Kohlensäureentwicklung von der Soda gebunden wurde. Es zeigte sich hiebei, daß zwar die Ausbeute an rein darstellbarer Crotonsäure auch nicht größer war als bei der Behandlung von flüssigem Crotonaldehyd mit Sauerstoff oder Luft, daß aber die als Nebenprodukt entstehende α-β-Oxydobuttersäure $CH_3CH{-}CH{-}COOH$ (O) durch die hier obwaltenden Reaktionsbedingungen so weit geschützt war, daß sie in Form ihres Salzsäureanlagerungsproduktes der α-Oxy-β-Chlorbuttersäure[5] $CH_3CHClCHOHCOOH$ isoliert werden konnte. In diese Säure gehen etwa 8% des verwendeten Crotonaldehydes über. Gleichzeitig entstehen beträchtliche Mengen Essigsäure.

Es ist somit durch die Reindarstellung der Isocrotonsäure und den Nachweis der Oxydobuttersäure bei der Oxydation des Crotonaldehyds aufgeklärt, warum man bisher nicht zu befriedigenden Ausbeuten gelangen konnte.

Experimenteller Teil.

Nachweis von Isocrotonsäure.

Die zur Untersuchung verwendete Crotonsäure war durch Oxydation von Crotonaldehyd mit Sauerstoff und Destillation der Reaktionsmasse im Vakuum gewonnen. 37·5 *g* dieser Säure wurden in 562·5 *g* absolutem Alkohol gelöst und mit der entsprechenden

[4] Ann. chim. (7) *17*, S. 211.

[5] Vergleiche hiezu auch Géza Braun, Journ. Amer Chem. Soc. *81*, S. 228 bis 248.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Menge alkoholischen Ätznatrons genau neutralisiert. Nach etwa 12stündigem Stehen wird abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedunstet. Es hinterbleibt ein trockener Rückstand von 8·850 *g*. Diese werden mit 177 *g* absolutem Alkohol 2 Stunden geschüttelt, filtriert und das Filtrat wiederum im Vakuum eingedunstet. Rückstand 3·181 *g*. 0·500 *g* dieses Rückstandes verbrauchen 87·25 cm^3 $n/_{10}$ Brom, er besteht also zu 95% aus Natriumcrotonat bzw. Natrium-Isocrotonat. Natriumazetat ist nicht vorhanden. Durch sorgfältige fraktionierte Krisallisation werden die letzten Reste des schwer löslichen Crotonats entfernt, es bleiben 2·7 *g* Natriumisocrotonat. Zur Analyse wird es noch mehrmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert; es ist darin äußerst leicht löslich, kann jedoch mit Äther fast quantitativ wieder ausgefällt werden. Seine Löslichkeit in absolutem Alkohol beweist die vollständige Abwesenheit des Natriumsalzes der höher schmelzenden Crotonsäure; ca. 1 *g* löst sich bereits in 4—5 *g* Alkohol, während für 1 *g* Natriumsalz der höher schmelzenden Säure 380 *g* Alkohol erforderlich sind. Nach Trocknen des reinen Natriumsalzes im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz wird der Gehalt an Doppelbindungen und Natrium bestimmt.

0·0392 *g* Substanz brauchen 7·18 cm^3 $n/10$ Brom
0·1000 *g* liefern 0·0660 *g* Natriumsulfat.
Ber. für $C_4H_5O_2Na$: Br 148, Na 21·30%.
Gef.: Br 146, Na 21·37%.

Oxydation in Gegenwart von Soda.

In eine kühlbare Knetmaschine werden 280 *g* Soda gefüllt und im Verlauf von 20 Stunden unter fortwährendem Arbeiten der Maschine 260 *g* Crotonaldehyd zutropfen gelassen; Sauerstoff werden je Stunde ca. 2½ *l* eingeleitet, die Abgase gehen durch einen mit Sole gespeisten Rückflußkühler. Die Temperatur der Reaktionsmasse wird durch Kühlung des Reaktionsgefäßes auf 20—25° gehalten. Erhalten werden 500 *g* Oxydationsmasse. Sie wird in 600 cm^3 konzentrierte Salzsäure eingerührt, die breiartige Masse dann abgekühlt, die Crotonsäure abgesaugt und getrocknet. Die trockene Crotonsäure ist rein und wiegt 195 *g*. Die Mutterlauge (700 cm^3) enthält noch ca. 20 *g* Crotonsäure und alle anderen Säuren. Der Gehalt an Chlorhydrinsäure läßt sich durch Titration mit Silbernitrat ermitteln auf Grund der Feststellung, daß erst nach dem Kochen mit Natronlauge deren Chlorgehalt titriert werden kann. 1 cm^3 der Mutterlauge braucht nach dem Ansäuern mit Salpetersäure 43·4 cm^3 $n/10$ $AgNO_3$, nach dem Kochen mit Natronlauge und Ansäuern mit Salpetersäure 47·2 cm^3 $n/10$ $AgNO_3$, also 3·8 cm^3 $AgNO_3$ für Chlorhydrinsäure; das entspricht einem Chlorhydrinsäuregehalt von 26·8 *g*. Die Chlorhydrinsäure wird ausgeäthert und durch Analyse nach obiger Methode mit Silbernitrat festgestellt, wie weit die Ausschüttelung jeweils geführt hat. Nach 20maligem Ausäthern ließ sich der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lauge nichts mehr entziehen. Der Ätherextrakt wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedunstet und der Rückstand im Vakuum bis 55° bei 20 *mm* abdestilliert. Hiebei werden 12 *g* Essigsäure gewonnen. Der Destillationsrückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Zinkkarbonat fraktioniert gefällt. Zuerst fällt ein schwer lösliches Zinksalz der Chlorhydrinsäure aus, dann ein Gemisch von croton- und chorhydrinsaurem Zink; ungefähr die Hälfte der durch Titration festgestellten Chlorhydrinsäure bleibt in Lösung. Die α-Oxy-β-Chlorbuttersäure existiert in zwei isomeren Formen, die sich durch die Löslichkeit ihrer Zinksalze unterscheiden. Isoliert wurde nur das schwer lösliche Salz. Dieses wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Beim Abdunsten des Äthers bleibt die Säure zurück; sie wird über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet und kristallisiert nach kurzer Zeit. Die Kristallmasse wird aus Benzol unter Zusatz von wenig Tierkohle umkristallisiert. Erhalten werden 12 *g* reine Säure. Sie schmilzt bei 85—86° und gibt beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Soda Aldehyd in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.

4·030 *mg* Substanz gaben 5·180 *mg* CO_2 und 1·940 *mg* H_2O
96·0 *mg* Substanz mit alkoholischem Natriumäthylat gekocht, dann angesäuert, verbr. 6·8 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$.
104·0 *mg* Substanz brauchen gegen Phenolphthalein 7·3 *cm*³ *n*/10 NaOH.

Ber. für $C_4H_7O_3Cl$: C 34·66, H 5·09, Cl 25·60%, Molekulargewicht 138·5.
Gef.: C 35·06, H 5·38, Cl 25·20%, Molekulargewicht 142·5.

Die Säure liefert mit der berechneten Menge NaOH ein saures Natriumsalz, das sich aus Alkohol gut umkristallisieren läßt. Schmelzpunkt 172° unter Zersetzung.

0·092 *g* Substanz brauchen zur Neutralisation 3·15 *cm*³ *n*/10 NaOH
0·128 *g* „ nach vorherigem Kochen mit NaOH 8·2 *cm*³ *n*/10 $AgNO_3$
0·2342 *g* geben 0·0600 *g* Na_2SO_4.

Ber. für $C_8H_{13}O_6Cl_2Na$: Na 7·69, Cl 23·72%, Molekulargewicht 299.
Gef.: Na 8·29, Cl 22·72%, Molekulargewicht 293.

Bei Oxydation von Crotonaldehyd ohne Sodazusatz ist die Isolierung der Oxydobuttersäure nicht gelungen.

2. Über die Anlagerung von Wasser an Crotonsäure.

Bearbeitet mit G. Basel.

Da infolge der Herstellung von Crotonaldehyd im großen Maßstabe die Crotonsäure leicht zugänglich geworden ist, ergab sich der Wunsch, von hier aus in die Reihe der Oxybuttersäure bzw. deren Ester zu gelangen. Beim Kochen von Crotonsäure mit Natronlauge, welche sonst im angegebenen Sinne wirkt, beispiels-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

weise bei der Acrylsäure[6], konnte keine Reaktion festgestellt werden. Ebensowenig wird auch bei lange dauerndem Kochen mit Wasser dieses angelagert. Hingegen zeigte sich, daß bereits verdünnte Säuren imstande sind, die Anlagerung von Wasser an Crotonsäure zu katalysieren. Es bilden sich hiebei, allerdings in ziemlich langsamer Reaktion, Gleichgewichte zwischen β-Oxybuttersäure und Crotonsäure heraus, welche bei geeigneter Wahl der Konzentrationen zu einem 70%igen Umsatz der Crotonsäure zu β-Oxybuttersäure führen. Daß es sich um Gleichgewichte handelt, erkennt man nicht nur aus dem Gang der Reaktion, die bereits vor vollständiger Umsetzung sehr langsam wird, sondern insbesondere daraus, daß bei dem Versuch, aus einem Crotonsäure und Oxybuttersäure enthaltenden Gemisch die Crotonsäure mit Wasserdampf abzublasen, mehr Crotonsäure in das Destillat übergeht, als ursprünglich vorhanden war. Es wird also während der Destillation wieder Crotonsäure rückgebildet und trotz langen Blasens ist der Destillationsrückstand noch immer nicht frei von Crotonsäure. Demgemäß muß bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische zunächst deren Katalysator unwirksam gemacht werden und die Abtrennung der Crotonsäure möglichst bei tiefer Temperatur erfolgen.

Was den Ort des Eintrittes der Hydroxylgruppe betrifft, so war von vornherein zu erwarten, daß das Hydroxyl in die β-Stellung orientiert würde, da auch die sonstigen Anlagerungen an Crotonsäure, beispielsweise jene von Phenylhydrazin[7] quantitativ zu β-Substitutionen führen. Die genaue Übereinstimmung des aus Crotonsäure auf dem Wege über die β-Oxybuttersäure erhaltenen Äthylesters mit dem nunmehr von Dewael[8] auf anderem Wege hergestellten β-Oxybuttersäureester beseitigt alle Zweifel, welche infolge unrichtiger Angaben über den Siedepunkt des genannten Esters in der früheren Literatur[9] diesbezüglich bestehen konnten.

Bei den Versuchen, verdünnte Salzsäure als Katalysator zu benützen, ergab sich eine nicht unbeträchtliche Bildung von Chlorbuttersäure als Nebenreaktion. Für die praktische Durchführung empfiehlt sich daher besser die Anwendung von Schwefelsäure, um so mehr als diese aus dem Reaktionsgemisch durch Kalk leicht entfernbar ist.

Experimenteller Teil.

Bei den Versuchen wurde der Fortschritt der Reaktion fortlaufend analytisch verfolgt, indem gleich große Mengen der Re-

---

[6] Linnemann, Ber. D. ch. G. *8*, S. 1095; Erlenmeyer, Ann. *191*, S. 281.

[7] Knorr und Duden, Ber. D. ch. G. *25*, 1892, S. 762; D. R. P. 451.732 (Basel und Kaufler).

[8] Bull. soc. chim. Belgique *34*, S. 341—342.

[9] Curtius und Müller, Ber. D. ch. G. *37*, S. 1277.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lauge nichts mehr entziehen. Der Ätherextrakt wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedunstet und der Rückstand im Vakuum bis 55° bei 20 *mm* abdestilliert. Hiebei werden 12 *g* Essigsäure gewonnen. Der Destillationsrückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Zinkkarbonat fraktioniert gefällt. Zuerst fällt ein schwer lösliches Zinksalz der Chlorhydrinsäure aus, dann ein Gemisch von croton- und chorhydrinsaurem Zink; ungefähr die Hälfte der durch Titration festgestellten Chlorhydrinsäure bleibt in Lösung. Die α-Oxy-β-Chlorbuttersäure existiert in zwei isomeren Formen, die sich durch die Löslichkeit ihrer Zinksalze unterscheiden. Isoliert wurde nur das schwer lösliche Salz. Dieses wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Beim Abdunsten des Äthers bleibt die Säure zurück; sie wird über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet und kristallisiert nach kurzer Zeit. Die Kristallmasse wird aus Benzol unter Zusatz von wenig Tierkohle umkristallisiert. Erhalten werden 12 *g* reine Säure. Sie schmilzt bei 85—86° und gibt beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Soda Aldehyd in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.

4·030 *mg* Substanz gaben 5·180 *mg* CO_2 und 1·940 *mg* H_2O
96·0 *mg* Substanz mit alkoholischem Natriumäthylat gekocht, dann angesäuert, verbr. 6·8 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.
104·0 *mg* Substanz brauchen gegen Phenolphthalein 7·3 cm^3 *n*/10 NaOH.

Ber. für $C_4H_7O_3Cl$: C 34·66, H 5·09, Cl 25·60%, Molekulargewicht 138·5.
Gef.: C 35·06, H 5·38, Cl 25·20%, Molekulargewicht 142·5.

Die Säure liefert mit der berechneten Menge NaOH ein saures Natriumsalz, das sich aus Alkohol gut umkristallisieren läßt. Schmelzpunkt 172° unter Zersetzung.

0·092 *g* Substanz brauchen zur Neutralisation 3·15 cm^3 *n*/10 NaOH
0·128 *g* „ nach vorherigem Kochen mit NaOH 8·2 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$
0·2342 *g* geben 0·0600 *g* Na_2SO_4.

Ber. für $C_8H_{13}O_6Cl_2Na$: Na 7·69, Cl 23·72%, Molekulargewicht 299.
Gef.: Na 8·29, Cl 22·72%, Molekulargewicht 293.

Bei Oxydation von Crotonaldehyd ohne Sodazusatz ist die Isolierung der Oxydobuttersäure nicht gelungen.

2. Über die Anlagerung von Wasser an Crotonsäure.

Bearbeitet mit G. Basel.

Da infolge der Herstellung von Crotonaldehyd im großen Maßstabe die Crotonsäure leicht zugänglich geworden ist, ergab sich der Wunsch, von hier aus in die Reihe der Oxybuttersäure bzw. deren Ester zu gelangen. Beim Kochen von Crotonsäure mit Natronlauge, welche sonst im angegebenen Sinne wirkt, beispiels-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

weise bei der Acrylsäure[6], konnte keine Reaktion festgestellt werden. Ebensowenig wird auch bei lange dauerndem Kochen mit Wasser dieses angelagert. Hingegen zeigte sich, daß bereits verdünnte Säuren imstande sind, die Anlagerung von Wasser an Crotonsäure zu katalysieren. Es bilden sich hiebei, allerdings in ziemlich langsamer Reaktion, Gleichgewichte zwischen β-Oxybuttersäure und Crotonsäure heraus, welche bei geeigneter Wahl der Konzentrationen zu einem 70%igen Umsatz der Crotonsäure zu β-Oxybuttersäure führen. Daß es sich um Gleichgewichte handelt, erkennt man nicht nur aus dem Gang der Reaktion, die bereits vor vollständiger Umsetzung sehr langsam wird, sondern insbesondere daraus, daß bei dem Versuch, aus einem Crotonsäure und Oxybuttersäure enthaltenden Gemisch die Crotonsäure mit Wasserdampf abzublasen, mehr Crotonsäure in das Destillat übergeht, als ursprünglich vorhanden war. Es wird also während der Destillation wieder Crotonsäure rückgebildet und trotz langen Blasens ist der Destillationsrückstand noch immer nicht frei von Crotonsäure. Demgemäß muß bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische zunächst deren Katalysator unwirksam gemacht werden und die Abtrennung der Crotonsäure möglichst bei tiefer Temperatur erfolgen.

Was den Ort des Eintrittes der Hydroxylgruppe betrifft, so war von vornherein zu erwarten, daß das Hydroxyl in die β-Stellung orientiert würde, da auch die sonstigen Anlagerungen an Crotonsäure, beispielsweise jene von Phenylhydrazin[7] quantitativ zu β-Substitutionen führen. Die genaue Übereinstimmung des aus Crotonsäure auf dem Wege über die β-Oxybuttersäure erhaltenen Äthylesters mit dem nunmehr von Dewael[8] auf anderem Wege hergestellten β-Oxybuttersäureester beseitigt alle Zweifel, welche infolge unrichtiger Angaben über den Siedepunkt des genannten Esters in der früheren Literatur[9] diesbezüglich bestehen konnten.

Bei den Versuchen, verdünnte Salzsäure als Katalysator zu benützen, ergab sich eine nicht unbeträchtliche Bildung von Chlorbuttersäure als Nebenreaktion. Für die praktische Durchführung empfiehlt sich daher besser die Anwendung von Schwefelsäure, um so mehr als diese aus dem Reaktionsgemisch durch Kalk leicht entfernbar ist.

Experimenteller Teil.

Bei den Versuchen wurde der Fortschritt der Reaktion fortlaufend analytisch verfolgt, indem gleich große Mengen der Re-

---

[6] Linnemann, Ber. D. ch. G. *8*, S. 1095; Erlenmeyer, Ann. *191*, S. 281.

[7] Knorr und Duden, Ber. D. ch. G. *25*, 1892, S. 762; D. R. P. 451.732 (Basel und Kaufler).

[8] Bull. soc. chim. Belgique *34*, S. 341—342.

[9] Curtius und Müller, Ber. D. ch. G. *37*, S. 1277.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lauge nichts mehr entziehen. Der Ätherextrakt wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedunstet und der Rückstand im Vakuum bis 55° bei 20 *mm* abdestilliert. Hiebei werden 12 *g* Essigsäure gewonnen. Der Destillationsrückstand wird mit Wasser aufgenommen und mit Zinkkarbonat fraktioniert gefällt. Zuerst fällt ein schwer lösliches Zinksalz der Chlorhydrinsäure aus, dann ein Gemisch von croton- und chorhydrinsaurem Zink; ungefähr die Hälfte der durch Titration festgestellten Chlorhydrinsäure bleibt in Lösung. Die α-Oxy-β-Chlorbuttersäure existiert in zwei isomeren Formen, die sich durch die Löslichkeit ihrer Zinksalze unterscheiden. Isoliert wurde nur das schwer lösliche Salz. Dieses wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Beim Abdunsten des Äthers bleibt die Säure zurück; sie wird über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet und kristallisiert nach kurzer Zeit. Die Kristallmasse wird aus Benzol unter Zusatz von wenig Tierkohle umkristallisiert. Erhalten werden 12 *g* reine Säure. Sie schmilzt bei 85—86° und gibt beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Soda Aldehyd in Übereinstimmung mit den Literaturangaben.

4·030 *mg* Substanz gaben 5·180 *mg* CO_2 und 1·940 *mg* H_2O
96·0 *mg* Substanz mit alkoholischem Natriumäthylat gekocht, dann angesäuert, verbr. 6·8 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$.
104·0 *mg* Substanz brauchen gegen Phenolphthalein 7·3 cm^3 *n*/10 NaOH.

Ber. für $C_4H_7O_3Cl$: C 34·66, H 5·09, Cl 25·60%, Molekulargewicht 138·5.
Gef.: C 35·06, H 5·38, Cl 25·20%, Molekulargewicht 142·5.

Die Säure liefert mit der berechneten Menge NaOH ein saures Natriumsalz, das sich aus Alkohol gut umkristallisieren läßt. Schmelzpunkt 172° unter Zersetzung.

0·092 *g* Substanz brauchen zur Neutralisation 3·15 cm^3 *n*/10 NaOH
0·128 *g* „ nach vorherigem Kochen mit NaOH 8·2 cm^3 *n*/10 $AgNO_3$
0·2342 *g* geben 0·0600 *g* Na_2SO_4.

Ber. für $C_8H_{13}O_6Cl_2Na$: Na 7·69, Cl 23·72%, Molekulargewicht 299.
Gef.: Na 8·29, Cl 22·72%, Molekulargewicht 293.

Bei Oxydation von Crotonaldehyd ohne Sodazusatz ist die Isolierung der Oxydobuttersäure nicht gelungen.

2. Über die Anlagerung von Wasser an Crotonsäure.

Bearbeitet mit G. Basel.

Da infolge der Herstellung von Crotonaldehyd im großen Maßstabe die Crotonsäure leicht zugänglich geworden ist, ergab sich der Wunsch, von hier aus in die Reihe der Oxybuttersäure bzw. deren Ester zu gelangen. Beim Kochen von Crotonsäure mit Natronlauge, welche sonst im angegebenen Sinne wirkt, beispiels-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

weise bei der Acrylsäure[6], konnte keine Reaktion festgestellt werden. Ebensowenig wird auch bei lange dauerndem Kochen mit Wasser dieses angelagert. Hingegen zeigte sich, daß bereits verdünnte Säuren imstande sind, die Anlagerung von Wasser an Crotonsäure zu katalysieren. Es bilden sich hiebei, allerdings in ziemlich langsamer Reaktion, Gleichgewichte zwischen β-Oxybuttersäure und Crotonsäure heraus, welche bei geeigneter Wahl der Konzentrationen zu einem 70%igen Umsatz der Crotonsäure zu β-Oxybuttersäure führen. Daß es sich um Gleichgewichte handelt, erkennt man nicht nur aus dem Gang der Reaktion, die bereits vor vollständiger Umsetzung sehr langsam wird, sondern insbesondere daraus, daß bei dem Versuch, aus einem Crotonsäure und Oxybuttersäure enthaltenden Gemisch die Crotonsäure mit Wasserdampf abzublasen, mehr Crotonsäure in das Destillat übergeht, als ursprünglich vorhanden war. Es wird also während der Destillation wieder Crotonsäure rückgebildet und trotz langen Blasens ist der Destillationsrückstand noch immer nicht frei von Crotonsäure. Demgemäß muß bei der Aufarbeitung der Reaktionsgemische zunächst deren Katalysator unwirksam gemacht werden und die Abtrennung der Crotonsäure möglichst bei tiefer Temperatur erfolgen.

Was den Ort des Eintrittes der Hydroxylgruppe betrifft, so war von vornherein zu erwarten, daß das Hydroxyl in die β-Stellung orientiert würde, da auch die sonstigen Anlagerungen an Crotonsäure, beispielsweise jene von Phenylhydrazin[7] quantitativ zu β-Substitutionen führen. Die genaue Übereinstimmung des aus Crotonsäure auf dem Wege über die β-Oxybuttersäure erhaltenen Äthylesters mit dem nunmehr von Dewael[8] auf anderem Wege hergestellten β-Oxybuttersäureester beseitigt alle Zweifel, welche infolge unrichtiger Angaben über den Siedepunkt des genannten Esters in der früheren Literatur[9] diesbezüglich bestehen konnten.

Bei den Versuchen, verdünnte Salzsäure als Katalysator zu benützen, ergab sich eine nicht unbeträchtliche Bildung von Chlorbuttersäure als Nebenreaktion. Für die praktische Durchführung empfiehlt sich daher besser die Anwendung von Schwefelsäure, um so mehr als diese aus dem Reaktionsgemisch durch Kalk leicht entfernbar ist.

Experimenteller Teil.

Bei den Versuchen wurde der Fortschritt der Reaktion fortlaufend analytisch verfolgt, indem gleich große Mengen der Re-

---

[6] Linnemann, Ber. D. ch. G. *8*, S. 1095; Erlenmeyer, Ann. *191*, S. 281.

[7] Knorr und Duden, Ber. D. ch. G. *25*, 1892, S. 762; D. R. P. 451.732 (Basel und Kaufler).

[8] Bull. soc. chim. Belgique *34*, S. 341—342.

[9] Curtius und Müller, Ber. D. ch. G. *37*, S. 1277.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

aktionsflüssigkeit mittels Bromid-Bromat-Gemisches auf die Menge der Doppelbindungen titriert wurde und im Falle der Salzsäureverwendung auch durch Silbertitration die verschwundenen Chlorionen bestimmt werden.

Reaktion von Crotonsäure mit Salzsäure.

21·5 *g* Crotonsäure werden mit 100 cm^3 20%iger Salzsäure im Chlorkalziumbad am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Je 1 cm^3 der heißen Lösung ergab bei der Analyse:

nach 0 Stunden	4·5 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$	und	4·4 cm^3 $n/1$ Brom
4	4·2 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		2·7 cm^3 $n/1$
7	3·95 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		1·6 cm^3 $n/1$
11	3·8 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		1·35 cm^3 $n/1$
14	3·7 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		1·15 cm^3 $n/1$
17	3·75 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		1·0 cm^3 n 1
24	3·8 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		0·9 cm^3 $n/1$

Hieraus ist ersichtlich, daß die Crotonsäure zu etwa 80% verschwunden ist, jedoch ergibt sich aus der Abnahme des Chlors, daß teilweise Chlorbuttersäure entstanden ist. Die Lösung wurde nunmehr durch Destillation im Vakuum von Wasser und Salzsäure vollständig und von Crotonsäure weitgehend befreit. Beim Versuch, durch längeres Kochen mit Wasser die Chlorbuttersäure in β-Oxybuttersäure überzuführen, ergab sich keine nennenswerte Abspaltung von Salzsäure.

Durch erneutes Abdestillieren im Vakuum wurde Wasser und Crotonsäure möglichst entfernt, der Rückstand konnte durch Esterifikation mit Butylalkohol in den Butylester der β-Oxybuttersäure übergeführt werden, jedoch war dieser nicht frei von Chlorbuttersäureester.

Reaktion von Crotonsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

Je 43 *g* Crotonsäure wurden mit 200 cm^3 5- bzw. 10%iger Schwefelsäure über freier Flamme im Kolben am Rückflußkühler gekocht.

1 cm^3 der Lösung verbrauchte	5%	10%
nach 0 Stunden	4·4 cm^3 Brom	4·4 cm^3 Brom
13	3·35 cm^3	3·345 cm^3
60	2·85 cm^3	1·75 cm^3
82	2·25 cm^3	1·65 cm^3
118	2·1 cm^3	1·3 cm^3

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ein ähnlicher Versuch wurde mit 20% iger Schwefelsäure angestellt. Hiebei ergab sich ein etwas schnelleres Fortschreiten der Reaktion, jedoch war auch nach 133 stündigem Kochen noch immer der Verbrauch an Brom 0·95 cm^3. Infolgedessen wurde in allen Fällen die Schwefelsäure mit so viel Kalk neutralisiert, daß die saure Reaktion gegen Kongopapier aufhörte. Es wurde von Gips abfiltriert und die Lösung aufgearbeitet. Dies kann entweder durch Tiefkühlung der Lösung geschehen, wobei sich die Hauptmenge Crotonsäure ausscheidet. Durch Ausschütteln der Lösung mit geringen Mengen Äther, in welchem Crotonsäure leicht, β-Oxybuttersäure schwer löslich ist, läßt sich die Crotonsäure ebenfalls entfernen. Schließlich kann man auch nach Entfernung des Katalysators durch Eindampfen im Vakuum die Hauptmenge Crotonsäure, welche mit Wasser flüchtig ist, entfernen, so daß eine weitgehend konzentrierte β-Oxybuttersäure als Rückstand hinterbleibt. Da die β-Oxybuttersäure keine Neigung zum Kristallisieren hat, wurde sie dann in die Ester übergeführt.

Herstellung von β-Oxybuttersäureäthylester.

43 g Crotonsäure wurden mit 200 cm^3 5%iger Schwefelsäure 5 Tage erhitzt. Hiebei waren rund 53% in β-Oxybuttersäure übergegangen. Die Lösung wurde mit gelöschtem Kalk gegen Kongopapier neutralisiert, abgesaugt und der Gips nachgewaschen. Er enthielt sodann nur geringe Mengen organischer Substanz. Das erkaltete Filtrat wurde nochmals vom Gips abgesaugt, sodann wurde im Vakuum bei etwa 60° auf ein Viertel eingedampft, wobei sich zeigte, daß 6·5 g Crotonsäure in das Destillat übergegangen waren. Aus dem Rückstand fielen beim Erkalten noch 3 g Crotonsäure aus. Der Rest wurde im Vakuum bei etwa 70° vollständig eingedampft. Das Destillat enthielt abermals 6·6 g Crotonsäure, so daß die überwiegende Menge der noch vorhandenen Crotonsäure hiemit entfernt war. Der sirupöse Rückstand wurde mit 100 cm^3 96%igem Alkohol übergossen, eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt, wobei abermals Gips ausfiel und im Destillierkolben die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, wobei von neuem Alkohol zugegeben wurde. Nach drei Stunden zeigte sich, daß eine Wasserabspaltung nicht mehr stattfand. Die alkalische Esterlösung wurde nunmehr mit Soda neutralisiert und Oxybuttersäureester und Alkohol durch Destillation voneinander getrennt. Aus zwei Esterifikationsansätzen wurde insgesamt erhalten: 40 g Ester, der bei 20 mm Druck bei 82—88° überging. Durch Fraktionierung bei gewöhnlichem Druck konnte schließlich die Hauptmenge mit dem Siedepunkt 179—180·5° bei 720 mm erhalten werden. Die Verseifungszahl ergab sich mit 433.

Ber. für $C_6H_{12}O_3$: C 54·5, H 9·16% Molekulargewicht 132.
Gef.: C 54·04, 9·05% Molekulargewicht 129.
Bei 20° lösen sich in 100 cm^3 Wasser 1·6 g des Esters.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

aktionsflüssigkeit mittels Bromid-Bromat-Gemisches auf die Menge der Doppelbindungen titriert wurde und im Falle der Salzsäureverwendung auch durch Silbertitration die verschwundenen Chlorionen bestimmt werden.

Reaktion von Crotonsäure mit Salzsäure.

21·5 *g* Crotonsäure werden mit 100 cm^3 20%iger Salzsäure im Chlorkalziumbad am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Je 1 cm^3 der heißen Lösung ergab bei der Analyse:

nach 0 Stunden	4·5 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$	und	4·4 cm^3 $n/1$ Brom
4	4·2 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		2·7 cm^3 $n/1$
7	3·95 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		1·6 cm^3 $n/1$
11	3·8 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		1·35 cm^3 $n/1$
14	3·7 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		1·15 cm^3 $n/1$
17	3·75 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		1·0 cm^3 n 1
24	3·8 cm^3 $n/1$ $AgNO_3$		0·9 cm^3 $n/1$

Hieraus ist ersichtlich, daß die Crotonsäure zu etwa 80% verschwunden ist, jedoch ergibt sich aus der Abnahme des Chlors, daß teilweise Chlorbuttersäure entstanden ist. Die Lösung wurde nunmehr durch Destillation im Vakuum von Wasser und Salzsäure vollständig und von Crotonsäure weitgehend befreit. Beim Versuch, durch längeres Kochen mit Wasser die Chlorbuttersäure in β-Oxybuttersäure überzuführen, ergab sich keine nennenswerte Abspaltung von Salzsäure.

Durch erneutes Abdestillieren im Vakuum wurde Wasser und Crotonsäure möglichst entfernt, der Rückstand konnte durch Esterifikation mit Butylalkohol in den Butylester der β-Oxybuttersäure übergeführt werden, jedoch war dieser nicht frei von Chlorbuttersäureester.

Reaktion von Crotonsäure mit verdünnter Schwefelsäure.

Je 43 *g* Crotonsäure wurden mit 200 cm^3 5- bzw. 10%iger Schwefelsäure über freier Flamme im Kolben am Rückflußkühler gekocht.

1 cm^3 der Lösung verbrauchte	5%	10%
nach 0 Stunden	4·4 cm^3 Brom	4·4 cm^3 Brom
13	3·35 cm^3	3·345 cm^3
60	2·85 cm^3	1·75 cm^3
82	2·25 cm^3	1·65 cm^3
118	2·1 cm^3	1·3 cm^3

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ein ähnlicher Versuch wurde mit 20% iger Schwefelsäure angestellt. Hiebei ergab sich ein etwas schnelleres Fortschreiten der Reaktion, jedoch war auch nach 133 stündigem Kochen noch immer der Verbrauch an Brom 0·95 cm^3. Infolgedessen wurde in allen Fällen die Schwefelsäure mit so viel Kalk neutralisiert, daß die saure Reaktion gegen Kongopapier aufhörte. Es wurde von Gips abfiltriert und die Lösung aufgearbeitet. Dies kann entweder durch Tiefkühlung der Lösung geschehen, wobei sich die Hauptmenge Crotonsäure ausscheidet. Durch Ausschütteln der Lösung mit geringen Mengen Äther, in welchem Crotonsäure leicht, β-Oxybuttersäure schwer löslich ist, läßt sich die Crotonsäure ebenfalls entfernen. Schließlich kann man auch nach Entfernung des Katalysators durch Eindampfen im Vakuum die Hauptmenge Crotonsäure, welche mit Wasser flüchtig ist, entfernen, so daß eine weitgehend konzentrierte β-Oxybuttersäure als Rückstand hinterbleibt. Da die β-Oxybuttersäure keine Neigung zum Kristallisieren hat, wurde sie dann in die Ester übergeführt.

Herstellung von β-Oxybuttersäureäthylester.

43 *g* Crotonsäure wurden mit 200 cm^3 5%iger Schwefelsäure 5 Tage erhitzt. Hiebei waren rund 53% in β-Oxybuttersäure übergegangen. Die Lösung wurde mit gelöschtem Kalk gegen Kongopapier neutralisiert, abgesaugt und der Gips nachgewaschen. Er enthielt sodann nur geringe Mengen organischer Substanz. Das erkaltete Filtrat wurde nochmals vom Gips abgesaugt, sodann wurde im Vakuum bei etwa 60° auf ein Viertel eingedampft, wobei sich zeigte, daß 6·5 *g* Crotonsäure in das Destillat übergegangen waren. Aus dem Rückstand fielen beim Erkalten noch 3 *g* Crotonsäure aus. Der Rest wurde im Vakuum bei etwa 70° vollständig eingedampft. Das Destillat enthielt abermals 6·6 *g* Crotonsäure, so daß die überwiegende Menge der noch vorhandenen Crotonsäure hiemit entfernt war. Der sirupöse Rückstand wurde mit 100 cm^3 96%igem Alkohol übergossen, eine geringe Menge Schwefelsäure zugesetzt, wobei abermals Gips ausfiel und im Destillierkolben die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, wobei von neuem Alkohol zugegeben wurde. Nach drei Stunden zeigte sich, daß eine Wasserabspaltung nicht mehr stattfand. Die alkalische Esterlösung wurde nunmehr mit Soda neutralisiert und Oxybuttersäureester und Alkohol durch Destillation voneinander getrennt. Aus zwei Esterifikationsansätzen wurde insgesamt erhalten: 40 *g* Ester, der bei 20 *mm* Druck bei 82—88° überging. Durch Fraktionierung bei gewöhnlichem Druck konnte schließlich die Hauptmenge mit dem Siedepunkt 179—180·5° bei 720 *mm* erhalten werden. Die Verseifungszahl ergab sich mit 433.

Ber. für $C_6H_{12}O_3$: C 54·5, H 9·16% Molekulargewicht 132.
Gef.: C 54·04, 9·05% Molekulargewicht 129.
Bei 20° lösen sich in 100 cm^3 Wasser 1·6 *g* des Esters.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Herstellung von β-Oxybuttersäurebutylester.

Die Herstellung der β-Oxybuttersäure und die Abtrennung der Crotonsäure geschah wie im vorstehenden Beispiel. Der sirupartige Rückstand der Vakuumdestillation wurde mit einem Überschuß von *n*-Butanol und einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und in einem Destillierkolben mit aufgesetzter Kolonne verestert. Es ging ein Gemisch von Butanol und Wasser über, das sich in zwei Schichten trennte. Die Alkoholschicht wurde in den Kolben zurückgegeben und dies so lange fortgeführt, bis keine Wasserabspaltung an der Übergangstemperatur des Alkohols bemerkbar war.

Der Rückstand wurde von der Schwefelsäure mit wasserfreier Soda befreit, die anorganischen Salze absitzen gelassen und die Flüssigkeit im Vakuum abdestilliert. Hiebei ging der β-Oxybuttersäurebutylester unter 15—20 *mm* Druck bei 100—110° über. Durch erneute Fraktionierung bei gewöhnlichem Druck wurde er mit dem einheitlichen Siedepunkt von 209—211° bei 720 *mm* erhalten.

Der Ester hat die Verseifungszahl 350, entsprechend einem Molekulargewicht von 160, berechnet für Molekulargewicht $C_8H_{16}O_3$: 160.

Die Ester der β-Oxybuttersäure zeigen als Lösungsmittel für Nitrozellulose sowie als Zusatz zu Lacken ähnliche Eigenschaften wie die ansonsten bekannten Oxysäureester, wie z. B. die Milchsäureester oder Ester der Glykolsäure.

Um größere Mengen von β-Oxybuttersäure zum Zwecke der Herstellung der Ester zu bereiten, wurden in 1000 cm^3 20% iger Schwefelsäure zunächst 215 *g* Crotonsäure eingetragen und am Rückflußkühler gekocht. Nach zwei Tagen war etwa die Hälfte der Crotonsäure umgesetzt. Es wurden weitere 100 *g* Crotonsäure zugegeben. Nach weiteren zwei Tagen wurden 115 *g* Crotonsäure zugegeben usw., bis daß nach zehn Tagen 640 *g* Crotonsäure verwendet worden waren. Es wurde noch vier Tage weitergekocht. Die Titration ergab, daß rund $^2/_3$ der Crotonsäure in Reaktion getreten war. Das Filtrat wurde in einer Kältemischung auf 0° abgekühlt, worauf 185 *g* feuchte, rohe Crotonsäure auskristallisierten, welche nach ihrer Bromzahl 131 *g* reiner Crotonsäure entsprachen. Die in der Lösung verbleibende Crotonsäure konnte durch Ausblasen mit Dampf nicht vollständig entfernt werden, da sich wieder β-Oxybuttersäure nachbildete, wohl aber konnte durch Ausäthern die Hauptmenge Crotonsäure entfernt werden, so daß nach dem Entfernen der Schwefelsäure mit Kalk ein Filtrat hinterblieb, welches in gleicher Weise, wie oben beschrieben, für Esterifikationen verwendbar war.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b_Supp

Autor(en)/Author(s): Kaufler F.

Artikel/Article: Beiträge zur Kenntnis der Crotonsäure. 119-126