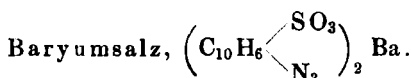
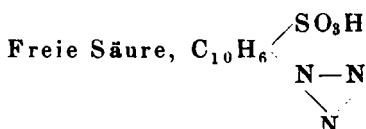


Auch in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften zeigt dasselbe eine grosse Uebereinstimmung mit der entsprechenden Triazobenzolverbindung. Aus heissem Wasser, in welchem es wie diese ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es in langen, schmalen Blättchen, die in der Regel etwas grau oder gelblich gefärbt sind. Von Alkohol wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen aber von Aether und Chloroform ebenfalls fast gar nicht. Beim Erhitzen für sich verpufft es, jedoch nur wenig lebhaft.



Vermischt man eine kochende wässrige, ziemlich verdünnte Lösung der Hydrazinverbindung mit Chlorbaryum, so scheidet sich dieses Salz, da es selbst in kochendem Wasser nur sehr schwer löslich ist, sofort in weissen, silberglänzenden Blättchen aus. Es krystallisirt ohne Wasser.



Sie wird aus ihrem Baryumsalze genau in derselben Weise, wie bei der Para-Triazobenzolsulfosäure angegeben wurde, in Freiheit gesetzt. Sie krystallisirt, wenn vollkommen rein, in ganz weissen Nadeln, die ebenfalls in Wasser und Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich, jedoch an der Luft nicht zerfliesslich sind und einen anfangs sauren und zusammenziehenden, hintennach aber bitteren Geschmack haben. Wie auch die Para-Triazobenzolsulfosäure ist sie eine sehr starke Säure, was sich z. B. daraus ergibt, dass beide aus Chlorbaryum die Salzsäure auszutreiben vermögen.

### 319. W. Autenrieth: Zur Kenntniss der substituirtten Croton-säuren.

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Pinner.

Die von Geuther <sup>1)</sup> aus Acetessigester und Phosphorpentachlorid erhaltenen Chlorcrotonsäuren, die sich hauptsächlich durch ihre physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden, waren in letzter Zeit mehrfach Gegenstand der Untersuchung.

<sup>1)</sup> Jahresber. Chem. 1869, 545 und 1871, 575.

Friedrich <sup>1)</sup>, der das chemische Verhalten dieser beiden Säuren eingehend prüfte, gelangte dabei zu dem Resultate, dass die ursprünglich für chemisch Isomere gehaltenen und als  $\beta$ -Chlorcrotonsäure, beziehungsweise  $\beta$ -Chlorisocrotonsäure bezeichneten Säuren, chemisch identisch und als physikalische Isomere aufzufassen seien, dass also ein Isomerie-Verhältniss vorliege, das durch die Formeln keinen Ausdruck findet. Dieses neuerdings von Brown und Michael <sup>2)</sup> als Allo-Isomerie bezeichnete Verhältniss findet sich nicht nur bei den Crotonsäuren, sondern auch in andern, besonders ungesättigten Verbindungen z. B. in der Fumar- und Maleinsäuren und den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromzimmtsäuren, bei welchen nach der Ansicht von Erlenmeyer <sup>3)</sup> der Grund der Isomerie auf einer Polymerisations-Erscheinung beruht. Ähnliche Verhältnisse könnten nun auch bei den beiden Chlorcrotonsäuren Geuther's vorliegen.

Nach den Arbeiten Friedrich's kommt als einzig möglicher Ausdruck die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$  beiden  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren zu. Beide Säuren geben, wie Friedrich berichtet, mit Natriumäthylat nur ein Substitutionsproduct, eine Aethoxylsäure, ferner mit verdünnter Kalilauge dieselbe Tetrolsäure und mit concentrirter, wässriger Kalilauge zerfallen beide in Aceton und Kohlensäure.

Geuther hatte schon früher beobachtet, dass die eine der Chlorcrotonsäuren (nämlich die vom Schmelzp.  $94^\circ$ ) durch längeres Erhitzen in die andere übergehe, dass also die halogensubstituirten Säuren eine leichte Verschiebbarkeit der Atome zeigen.

Es konnte somit scheinen, als ob bei den Substitutionsproducten der Geuther'schen Chlorcrotonsäuren Isomerie nicht bestände. Es gelingt indessen leicht, wie ich gefunden habe, das Chlor der isomeren Chlorcrotonsäuren durch Mercaptanreste zu ersetzen, wobei man zu Körpern gelangt, welche sich scharf von einander unterscheiden lassen. Da es wahrscheinlich ist, dass auch aus andern sogenannten physikalisch isomeren Halogenderivaten die Substitution des Halogens durch Mercaptanreste zu wohl definirten Unterscheidungen derartigen Isomeren führen wird, möchte ich über einige meiner Resultate im Folgenden kurz berichten.

Wie Baumann und Escales <sup>4)</sup> kürzlich gezeigt haben, entsteht aus dem Dithiophenylbuttersäureester eine Thiophenylcrotonsäure nach einer ähnlichen Reaction wie die Bildung der beiden  $\beta$ -Chlorcrotonsäuren aus dem Acetessigester. Dieselbe bei  $176^\circ$  bis  $177^\circ$  schmelzende Säure konnte aus der bei  $59^\circ$  schmelzenden Chlorcrotonsäure durch

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 219, 363.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1384.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1936.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIX, 1791.

Einwirkung von Natriumphenylmercaptid gewonnen werden. Ich bekam nun aus der bei  $94^{\circ}$  schmelzenden Chlorcrotonsäure eine isomere Thiophenylcrotonsäure, die den Schmelzpunkt  $158^{\circ}$  zeigte und dabei unter Kohlensäureentwicklung zerfällt, während die erstgenannte Säure bis  $176^{\circ}$  ohne Zersetzung zu erhitzen werden kann. Diese zweite Thiophenylcrotonsäure erhält man aus alkoholischer Lösung in schön ausgebildeten Krystallen, deren Form eine andere ist, als die der isomeren Säure vom Schmelzpunkt  $176^{\circ}$ . — Auch in den Löslichkeitsverhältnissen der beiden Säuren ist ein beträchtlicher Unterschied bemerkbar; während sich die bei  $176^{\circ}$  schmelzende Säure im Verhältnisse 1:50 in kaltem Alkohol löst, geht bei der isomeren Säure 1 Theil schon in 12 Theilen Alkohol in Lösung. Weiteren Unterschied zeigen die Baryumsalze: Das Salz aus der Säure vom Schmelzpunkt  $176^{\circ}$  krystallisirt nach den Angaben von Baumann und Escales mit 2 Molekülen Wasser, während die von mir isolirte Säure ein Baryum Salz mit nur 1 Molekül Wasser lieferte. Wichtig ist ferner, dass aus beiden Baryumsalzen durch Salzsäure wieder die ursprüngliche Säure ausgeschieden wird, dass somit keine Umwandlung der einen Säure in die andere stattfindet.

Es ist somit kein Zweifel darüber möglich, dass hier zwei verschiedene, gut von einander unterscheidbare Säuren vorliegen.

Ob bei der Abspaltung von Kohlensäure aus beiden Säuren physikalisch isomere Thiophenylpropylene gebildet werden, oder ob hier ein und dasselbe Product aus beiden Säuren gewonnen wird, werden weitere Versuche entscheiden.

Den beiden Thiophenylcrotonsäuren entsprechen zwei Thioäthylcrotonsäuren, von welchen die eine bei  $91^{\circ}$  bis  $92^{\circ}$  schmilzt, aus der bei  $59^{\circ}$  schmelzenden Chlorcrotonsäure erhalten, während die andere isomere den Schmelzpunkt  $113^{\circ}$ — $115^{\circ}$  zeigt. Die Verschiedenheiten dieser beiden Säuren treten indessen in ihrem übrigen Verhalten nicht so deutlich zu Tage, wie die der Thiophenylcrotonsäuren.

Die Thioäthylcrotonsäuren sind gleichfalls schön krystallisirende Körper; die Baryumsalze verhalten sich ähnlich; aus denselben wird auch durch Salzsäure wieder die unveränderte ursprüngliche Säure gefällt. Die Thioäthylcrotonsäuren sind leichter zersetzlich, als die früher erwähnten Säuren, wobei Mercaptan abgespalten wird.

Sie sind ausgezeichnet durch eine eigenthümliche Condensation welche sie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid erfahren, über welche ich später mit der eingehenden Beschreibung der neuen Crotonsäurederivate berichten werde.

Freiburg i. B., Laboratorium des Professor Baumann.