

n-Benzoyl- ψ -tropigenin, $C_7H_{12}ON \cdot CO C_6H_5$.

Die Monobenzoylverbindung wurde ebenso wie das unlängst beschriebene Tropigeninderivat nach der Methode von Schotten unter Anwendung der theoretisch erforderlichen Menge von Benzoylchlorid und zehnprocentiger Natronlauge dargestellt; es schied sich sofort krystallinisch aus und wurde durch Extrahiren mit Chloroform isolirt.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen unterscheidet sich das Benzoylderivat des ψ Tropigenins vollständig von dem des Tropigenins. Während letzteres in warmem Wasser viel schwerer als in kaltem sowie heissem löslich ist, löst sich das Benzoyl- ψ -Tropigenin in Wasser in der Wärme viel leichter als in der Kälte. In heissem Alkohol und Aceton ist es sehr leicht, in kaltem Alkohol und Aceton und auch in heissem Benzol ziemlich schwer, in kaltem Benzol und in Aether sehr schwer löslich, in Ligroin unlöslich. Zum Zweck der Analyse wurde es aus Benzol, dann aus Wasser (stark lichtbrechende, scharf begrenzte Täfelchen von Rhombenform) und schliesslich aus Alkohol (farblose, glänzende Prismen) umkrystallisirt; es schmilzt bei 165—166°. (Benzoyltropigenin bei 125°). Die wässrige Lösung reagirt neutral.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$.

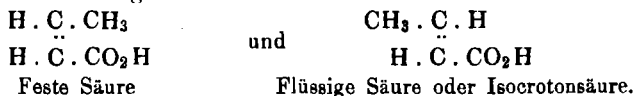
Procente: C 72.73, H 7.36

Gef. » » 73.13, « 7.47

295. W. Autenrieth: Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Crotonsäuren.

(Eingeg. am 17. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. G. Täuber.)

Zu denjenigen Stoffen, deren Isomerie trotz vielfacher Untersuchungen noch nicht mit aller Bestimmtheit aufgeklärt ist, gehören ohne Zweifel die beiden Crotonsäuren. J. Wislicenus¹⁾ zählt bekanntlich diese ungesättigten Säuren zu den stereoisomeren Substanzen und giebt denselben die folgenden Raumformeln:



Mit diesen beiden Säuren ist dann die schon längst bekannte α -Methacrylsäure $H \cdot C \cdot H$ structurisomer; ausser diesen drei $CH_3 \cdot C \cdot CO_2H$

Säuren muss aber nach der Theorie noch eine vierte, mit diesen

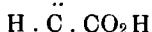
¹⁾ J. Wislicenus, »Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen.« Leipzig 1889.

structurisomere Säure existiren, nämlich $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche bis jetzt noch nicht erhalten worden ist.

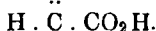
Von den Chlorsubstitutionsproducten der Crotonsäuren haben Geuther und Fröhlich bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester zwei isomere Chlorcrotonsäuren erhalten. Durch diese Bildungsweise ist aber bestimmt nachgewiesen: 1) dass diese beiden Säuren das Chloratom in der β -Stellung im Moleküle haben und 2) dass dieselben keine Derivate der α -Methakrylsäure sein können, somit als β -Chlorcrotonsäuren aufzufassen sind.

R. Friedrich¹⁾ hat ausgedehnte Untersuchungen mit diesen beiden isomeren β -Chlorcrotonsäuren angestellt und hierbei gefunden, dass beide Säuren sowohl mit alkoholischer, als auch mit conc. wässriger Kalilauge dieselben Umsetzungs- und Spaltungsproducte liefern. Friedrich hat hieraus den Schluss gezogen, dass den beiden Geuther'schen Säuren dieselbe Constitutionsformel, nämlich $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zukäme, und dass dieselben nicht im Sinne der Structurlehre isomer sein könnten.

J. Wislicenus (l. c.) rechnet diese beiden Säuren ebenfalls unter die Raumisomeren und hat auch die räumlichen Configurationen derselben angegeben; diese Bestimmung stützt sich besonders auf die Thatsache, dass die Tetrolsäure bei der Addition von Chlorwasserstoff leicht und ausschliesslich die bei 94° schmelzende β -Chlorcrotonsäure liefert. Dieser Säure muss daher nach der stereochemischen Anschauung die Raumformel $\text{Cl} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}_3$ zukommen; hierdurch ist



aber auch die Formel der β -Chlorisocrotonsäure vom Schmp. 59° gegeben, nämlich als $\text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{Cl}$.



Zur weiteren Aufklärung der Isomerieverhältnisse bei den Crotonsäuren habe ich²⁾ seinerzeit verschiedene Substitutionsproducte derselben dargestellt und gefunden, dass sich zwei Reihen von isomeren β -Thiophenyl-, Thioäthyl-, Phenylsulfon- und Aethylsulfoncrotonsäuren aus den entsprechenden β -Halogencrotonsäuren ableiten lassen; ferner dass nur eine β -Phenoxycrotonsäure aus den beiden β -Chlorcrotonsäuren erhalten wird. Ich konnte ferner die aus der β -Chlorcrotonsäure vom Schmp. 94° erhaltene Phenylsulfoncrotonsäure durch 20stündiges Erhitzen auf 180 bis 200° in die niedriger schmelzende isomere Säure überführen.

Friedrich (l. c.) hat mit Natriumäthylat aus den beiden Geuther'schen Säuren nur ein β -Aethoxylderivat erhalten. Derselbe stellte

¹⁾ R. Friedrich, Ann. d. Chem. 219, 322.

²⁾ W. Autenrieth, Ann. d. Chem. 254, 222 und ebenda 259, 332.

diese Säure in der Weise dar, dass er die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 135 bis 140° steigerte. Ich nahm die Friedrich'schen Versuche wieder auf und erhielt auch in absolut alkoholischer Lösung — also bei etwa 80° — aus beiden β -Chlorcrotonsäuren nur die eine Aethoxycrotonsäure. Andererseits entstehen zwei isomere Phenylsulfonderivate bei viel höherer Temperatur (150 bis 160°) und zwar unter Druck. Hieraus geht somit deutlich hervor, dass der eintretende Substituent auf das Zustandekommen der Isomerie bei den Crotonsäuren von Einfluss ist. Aehnliches haben später Kopp¹⁾ und Wörner²⁾ bei ihren Versuchen mit geschwefelten Aldehyden gefunden. Während sonst aus den aliphatischen, wie aromatischen Aldehyden mit Schwefelwasserstoff leicht zwei stereoisomere Trithioaldehyde erhalten werden, gelang es Kopp nicht, aus den drei Oxybenzaldehyden je zwei Trithioderivate darzustellen. Wörner hat die Untersuchungen von Kopp weitergeführt und die Gesetzmässigkeit aufgefunden, dass substituirte aromatische Aldehyde zwei stereoisomere Trithioaldehyde nur dann liefern, wenn die Substituenten positiver oder indifferenter Natur sind, während negative Substituenten ein Ausbleiben der α -Form bewirken, so dass von ihnen jeweils nur ein Trithioderivat zu erhalten ist.

Auch meine Untersuchungen haben mich zu dem Schlusse geführt, dass die β -Chlorcrotonsäuren stereoisomer und somit structuridentisch sein müssen.

Inzwischen haben Fittig³⁾ und seine Schüler ausgedehnte Untersuchungen »Ueber Umlagerungen bei ungesättigten Säuren« angestellt, nach welchen es scheinen könnte, als ob Croton- und Isocrotonsäure nebst ihren Halogenderivaten doch structurisomer wären.

Die Untersuchungen, welche Fittig mit einer grösseren Anzahl von ungesättigten Säuren hat ausführen lassen, haben im Wesentlichen ergeben, dass alle einbasischen ($\beta \gamma$) ungesättigten Säuren ausnahmslos beim Kochen mit Natronlauge in neue structurisomere ($\alpha \beta$)-ungesättigte Säuren umgewandelt werden; ferner dass diese Umwandlung niemals eine vollständige ist, und dass dabei gleichzeitig als constant auftretende Nebenproducte gesättigte β -Oxysäuren entstehen.

In Hinblick auf das Ergebniss der Fittig'schen Untersuchungen war aber die eine Hauptthatsache, auf die sich die Stereoisomerie der Crotonsäuren und Chlorcrotonsäuren stützte, nämlich dass identische Reaktionsproducte aus den isomeren Säuren mit alkoholischer

¹⁾ K. Kopp, »Ueber Thioverbindungen von Aldehyden etc.« Inaug.-Diss. Rostock 1893.

²⁾ E. Wörner, »Beiträge zur Beurtheilung der Isomerie der Trithioaldehyde.« Inaug.-Diss. Rostock 1895.

³⁾ Fittig, Ann. d. Chem. 283, 47.

und wässriger Kalilauge entstehen, hinfällig geworden. Es schien somit, als ob diese Säuren als structurisomere ($\alpha\beta$) und ($\beta\gamma$) ungesättigte Säuren aufzufassen wären. Weitere Versuche mit diesen Säuren waren somit nothwendig und habe ich mir die Aufgabe gestellt, durch geeignete Reactionen die Isomerieverhältnisse der Crotonsäuren weiterhin aufzuklären und festzustellen, welche Art der Isomerie hier vorliegt. Ich habe hierbei die β -Chlorcrotonsäuren, bezw. deren Salze, Ester und Chloride in den Kreis der Untersuchungen gezogen, da dieselben weit reactionsfähigere Substanzen sind, als die α -Chlorcrotonsäuren und die Crotonsäuren selbst. Aus dem Isomerieverhältniss der β -Chlorcrotonsäuren lässt sich aber ungezwungen ein directer Schluss auf die Isomerie der Crotonsäuren ziehen, da β -Chlorcrotonsäure mit Natriumamalgam feste Crotonsäure und die β -Chlorisocrotonsäure unter denselben Bedingungen flüssige Isocrotonsäure liefert.

Bei den vorliegenden Untersuchungen habe ich mich besonders von 2 Gesichtspunkten leiten lassen; einmal suchte ich eine Reihe von einfachen Substitutionsproducten der Crotonsäuren darzustellen, welche als Analoga der Chloride anzusehen wären, wobei ich mein Augenmerk darauf richtete, festzustellen, welche Substituenten auf das Zustandekommen der Isomerie von Einfluss sind und welche ein Ausbleiben derselben bedingen. — Zweitens suchte ich solche Reactionen zur Ausführung zu bringen, bei welchen unter Ringschluss der Kohlenstoffkette nach der Theorie identische Reactionsproducte resultiren mussten, falls die Säuren stereoisomer, verschiedene hingegen, wenn sie structurisomer sind. Hierbei konnten natürlich nur solche Reactionen zur Beurtheilung der Isomerieverhältnisse der Crotonsäuren benutzt werden, welche sich bei möglichst niederen Temperaturen vollziehen, wenigstens bei solchen Temperaturen, die weit unterhalb der Umwandlungstemperatur der β -Chlorcrotonsäure in die isomere Säure liegen.

Diese Untersuchungen haben im Wesentlichen zu folgenden Ergebnissen geführt.

Durch Substitution des Halogens in den β -Chlorcrotonsäuren durch die Benzoxylgruppe ($C_6H_5 \cdot CH_2O$) verschwindet die Isomerie, indem man aus den beiden Säuren ein und dieselbe β -Benzoxycrotonsäure, $CH_3 \cdot C(OC_6H_5) : CH \cdot CO_2H$, erhält. Eine vorausgehende Umlagerung der labilen Modification in die stabile β -Chlorisocrotonsäure ist hierbei ausgeschlossen, da das Benzoxylderivat aus den beiden isomeren Säuren schon bei etwa 90° entsteht. Die β -Benzoxycrotonsäure reiht sich somit an die β -Aethoxy- und β -Phenoxycrotonsäure an, welche ebenfalls nur in einer Form auftreten. Es scheint somit die Gesetzmässigkeit zu bestehen, dass sauerstoffhaltige Radicale ein Ausbleiben der Isomerie bei den

Crotonsäuren bewirken, wenigstens wenn dieselben das intraradicale Chlor dieser Säuren substituieren. — Die β -Benzoxycrotonsäure zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und β -Benzoxypropylen, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_7\text{H}_7) : \text{CH}_2$.

Das Benzylchlorid hat sich schon in vielen Fällen, besonders bei den Alkylierungen des Trimethylentrisulfons, nach den Untersuchungen von Camps¹⁾ als ein besseres Alkylierungsmittel erwiesen, als Methyl- und besonders Aethyljodid. Es lag daher die Annahme nahe, dass auch andere Benzylderivate leichter reagiren würden, als die entsprechenden Aethyl- und auch Phenylderivate. Unter dieser Voraussetzung habe ich Natriumbenzylmercaptid auf die Natriumsalze der β -Chlorcrotonsäuren einwirken lassen und auch gefunden, dass sich das Benzylmercaptan vorzüglich eignet zur Einführung des Mercaptanrestes an Stelle von Halogen. Es tritt hierbei schon beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur Reaction ein unter Bildung von zwei isomeren β -Thiobenzylcrotonsäuren, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche hinsichtlich des Schmelzpunktes und der Löslichkeit in Alkohol grosse Unterschiede zeigen. Ich habe bei diesen Versuchen die bemerkenswerthe Thatsache constatiren können, dass beim Stehenlassen in der Kälte aus der β -Chlorcrotonsäure vom Schmp. 94° nur ein Thiobenzylderivat vom Schmp. 192 – 194° entsteht; erhitzt man jedoch die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von β -chlorcrotonsäurem Natrium und Natriumbenzylmercaptid $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang auf dem Wasserbade, so erhält man gleichzeitig beide isomeren β -Thiobenzylcrotonsäuren. Ich habe diesen Versuch mit reiner, hochschmelzender β -Chlorcrotonsäure öfters und zwar stets mit demselben Erfolge wiederholt. — Die β -Chlorisocrotonsäure hingegen liefert unter denselben Bedingungen nur das eine Thiobenzylderivat vom Schmp. 130° .

Beide β -Thiobenzylcrotonsäuren spalten beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlendioxyd ab und liefern dasselbe β -Thiobenzyl-

propylen,
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} : \text{CH}_2 \\ \text{SC}_7\text{H}_7 \end{array}$$

Auf einem zweiten Wege wurde die β -Thiobenzylisocrotonsäure (Schmp. 130°) erhalten, nämlich aus dem β -Dithiobenzylbuttersäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, durch Erhitzen mit verdünnter Kalilauge, wobei der Ester verseift und gleichzeitig 1 Molekül Benzylmercaptan abgespalten wird. Dieser Ester verhält sich somit gegen verdünnte Alkalien genau so, wie der β -Dithiophenylbuttersäureester und weiterhin der β -Diäthylsulfon-²⁾ und der β -Diphenylsulfonbuttersäureester. Aus allen diesen

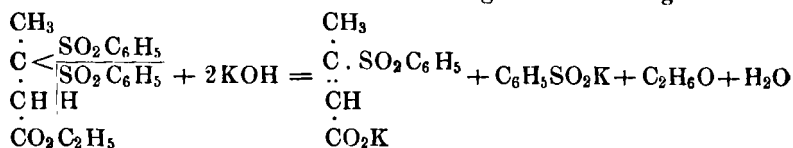
¹⁾ Camps, diese Berichte 29, 639.

²⁾ W. Autenrieth, Ann. d. Chem. 259, 332.

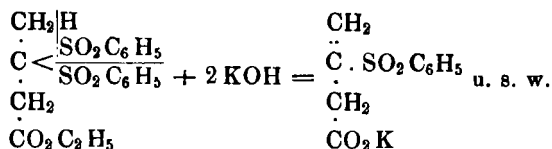
Substanzen werden beim Erhitzen mit einer berechneten Menge Alkali ausschliesslich Derivate der Isocrotonsäure erhalten. Dies berechtigt auf jeden Fall zu der Annahme, dass die Thio- und Sulfonderivate der Isocrotonsäure die stabilen Modificationen darstellen; somit liegt in diesen Säuren eine vollständige Analogie mit der β -Chlorisocrotonsäure vor, welche ebenfalls die stabile Form der beiden isomeren Säuren ist. Es entstehen mit Alkalien aus:

- | | | |
|--|------------------|--|
| 1. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | ausschliesslich: | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{SC}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ |
| β -Dithiophenylbuttersäureester | | β -Thiophenylisocrotonsäure. |
| 2. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | » | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{SC}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ |
| β -Dithiobenzylbuttersäureester | | β -Thiobenzylisocrotonsäure. |
| 3. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | » | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ |
| β -Diphenylsulfonbuttersäureester | | β -Phenylsulfonisocrotonsäure. |
| 4. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ | » | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \cdot \ddot{\text{C}} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$ |
| β -Diäthylsulfonbuttersäureester | | β -Aethylsulfonisocrotonsäure. |

Diese vier Crotonsäureabkömmlinge entstehen nämlich auch aus β -chlorisocrotonsäurem Natrium durch Umsetzung mit dem entsprechenden Natriummercaptid bzw. sulfinsäurem Salz, wodurch sie in unzweideutiger Weise als Derivate der Isocrotonsäure gekennzeichnet sind. Diese Thatsache scheint mir ein wichtiger Beleg zu sein für die Auffassung der β -Chlorcrotonsäuren als stereoisomere Substanzen. — Bekanntlich sind die Methylenwasserstoffatome im Acetessigester viel beweglicher und reactionsfähiger, als die Wasserstoffatome der Methylgruppe. Diese Eigenschaft des Methylenwasserstoffs wird in den oben angeführten Mercaptol- und Disulfonestern, welche aus dem Acetessigester erhalten werden, in mehr oder weniger hohem Grade noch vorhanden sein. Es unterliegt deshalb kaum einem Zweifel, dass der Mercaptan- bzw. Sulfinsäurerest den zur Bildung von Mercaptan bzw. Sulfinsäure notwendigen Wasserstoff von der Methylen- und nicht von der Methylgruppe wegnimmt; z. B. wird die Verseifung des β -Diphenylsulfonbuttersäureesters im Sinne folgender Gleichung eintreten:



und nicht nach folgendem Schema:



Besonders aber die Thatsache, dass der β -Diäthylsulfonbuttersäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, schon beim Stehenlassen mit conc. alkoholischem Ammoniak, wie ich früher schon gezeigt habe (loc. cit.), 1 Molekül Aethylsulfinssäure abspaltet und zwar eher, als die Verseifung der Carboxäthylgruppe erfolgt, scheint mir zu beweisen, dass dem hierbei entstehenden β -Aethylsulfonisocrotonsäureester die Constitution $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ und nicht $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ zukommt. Aus diesem Ester, der ein farbloses, nicht krytallisirendes Oel darstellt, erhält man beim Erhitzen mit 1 Aeq. verdünnter alkoholischer Kalilauge leicht die β -Aethylsulfonisocrotonsäure.

Hierdurch ist aber auch die Constitution der β -Chlorisocrotonsäure vom Schmp. 59° , deren Natriumsalz mit äthylsulfin-säurem Natrium dieselbe β -Aethylsulfonisocrotonsäure (Schmp. 98°) liefert, als ($\alpha\beta$) ungesättigte Säure von der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ erkannt.

Andererseits ist die Constitution der bei 94° schmelzenden β -Chlorcrotonsäure durch die Synthese derselben aus Tetrolsäure und Chlorwasserstoff ebenfalls als $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ gegeben.

Beiden β -Chlorcrotonsäuren muss demnach dieselbe Structurformel gegeben werden; dieselben können nicht structurisomer sein.

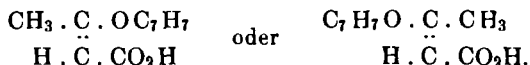
Hieraus folgt weiter, dass auch die Crotonsäuren nicht structurisomer sein können.

Wie wenig reactionsfähig übrigens der Wasserstoff der Methylgruppe ist, zeigt ein Versuch von Friedrich (l. c.) mit der α -Methyl- β -chlorcrotonsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CCl} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, welche selbst bei längerem Erhitzen mit viel concentrirter Kalilauge auf 140 — 160° keine Spur Chlorwasserstoff abspaltet, während die β -Chlorcrotonsäuren, welche noch beweglichen Methinwasserstoff im Molekül enthalten, unter diesen Bedingungen leicht Tetrolsäure liefern. Friedrich ist es überhaupt nicht geglückt, die der Tetrolsäure homologe Säure $\text{CH}_2 : \text{C} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ darzustellen.

Durch die ausgeführten Versuche sind weitere Belege erbracht, welche zu Gunsten der Stereoisomerie bei den isomeren β -Chlorcrotonsäuren und der beiden Crotonsäuren sprechen.

Experimenteller Theil.

I. Versuche mit Natriumbenzylat.

 β -Benzoxycrotonsäure,

Natriumbenzylat reagirt mit dem Natriumsalz der β -Chlorisocrotonsäure ziemlich leicht unter Bildung des Salzes der β -Benzoxycrotonsäure. Zur Darstellung dieser Säure löst man das trockene Natriumsalz aus 12 g β -Chlorisocrotonsäure (1 Mol.) in heissem Benzylalkohol auf; andererseits trägt man 2.3 g fein zerschnittenes Natrium in Benzylalkohol ein, welcher weit träger mit Natrium reagirt, als Methyl- und Aethylalkohol. Die Auflösungen von Natriumbenzylat und β -chlorisocrotonsäurem Natrium in Benzylalkohol werden gemischt, dann in einem Kölbchen so lange im kochenden Wasserbade erhitzt, bis die Masse dicklich geworden ist; dies tritt gewöhnlich nach 2 bis 3 Stunden ein. Man verdünnt hierauf das Reactionsproduct mit Wasser und entzieht demselben mit Aether vollständig den Benzylalkohol. Die wässrige Flüssigkeit übersättigt man alsdann mit verdünnter Schwefelsäure und nimmt die ausgeschiedene β -Benzoxycrotonsäure sofort mit Aether auf, um dieselbe der zersetzenden Einwirkung der Mineralsäure möglichst rasch zu entziehen. Der Aether hinterlässt beim Verdunsten die β -Benzoxycrotonsäure meist farblos und schon ziemlich rein. Ein einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um die Säure ganz rein zu erhalten.

Das Natriumsalz der β -Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) reagirt mit dem Natriumbenzylat gerade so leicht wie das isomere Salz. Man erhält hierbei dieselbe β -Benzoxycrotonsäure vom Schmp. 121—122°. Irgend ein Unterschied in der Reactionsgeschwindigkeit der beiden isomeren β -Chlorcrotonsäuren konnte bei diesen Versuchen nicht beobachtet werden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$.

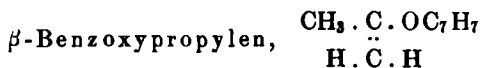
Procente: C 68.75, H 6.25.

Gef. » » 68.46, » 6.68.

Die β -Benzoxycrotonsäure krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln, die scharf bei 121.5—122° schmelzen und wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und β -Benzoxypropylen, $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OC}_7\text{H}_7) \cdot \text{CH}_3$ zerfallen. Die Säure wird von Wasser sehr wenig, von Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich leicht gelöst; sie ist gegen Alkalien beständig, wird aber von verdünnten Mineralsäuren schon bei gelindem Erhitzen vollständig zersetzt. Bei einem Versuche wurde eine kleine Menge der Säure mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen; hierbei trat eine lebhafte Gasentwicklung ein: das sich entwickelnde Gas trübte

stark Barytwasser, bestand somit aus Kohlendioxyd, und das aufgesammelte Destillat gab sowohl mit Jod und Kalilauge Jodoform, als auch färbte es sich mit Nitroprussidnatrium und Kalilauge violettroth. Dasselbe enthielt somit Aceton. Die β -Benzoxycrotonsäure erleidet durch die verdünnte Schwefelsäure ohne Zweifel eine Zersetzung in Aceton, Kohlensäure und Benzylalkohol.

Von den Salzen der β -Benzoxycrotonsäure wurde nur das Kaliumsalz näher untersucht und durch Neutralisiren einer alkoholischen Lösung der Säure mit Kaliumcarbonatlösung dargestellt. Dieses Salz krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen. Die Darstellung des Baryum- und Calciumsalzes misslang, da die beim Kochen der Säure mit Wasser- und Baryum- bezw. Calciumcarbonat erhaltene Salzlösung beim Eindampfen unter Abscheidung der betreffenden Carbonate grösstentheils zersetzt wurde. Welche Raumformel der β -Benzoxycrotonsäure zukommt, lässt sich bis jetzt nicht angeben.



Trockne β -Benzoxycrotonsäure zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt glatt in Kohlendioxyd und β -Benzoxypropylen. Wird die Säure im Fractionirkölbchen im Oelbade erhitzt, so destillirt das reine Propylen zwischen 191—192° über. Es bildet ein dickes farbloses Oel von angenehmem aromatischem Geruch, destillirt fast unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen nur wenig flüchtig; Bromwasser wird beim Schütteln entfärbt unter Abscheidung eines roth gefärbten Oels, das auch in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

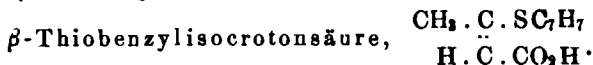
Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$.

Procente: C 81.00, H 8.10.

Gef. " " 80.50, " 8.23.

II. Versuche mit Natriumbenzylmercaptid.

Das Natriumbenzylmercaptid reagirt mit den Natriumsalzen der β -Chlorcrotonsäuren schon in der Kälte unter Bildung von zwei isomeren β -Thiobenzylcrotonsäuren.



A) Darstellung aus β -chlorisocrotonsäurem Natrium.

Man erhitzt äquivalente Mengen von β -chlorisocrotonsäurem Natrium und Natriumbenzylmercaptid in alkoholischer Lösung unter Rückfluss zum Sieden. Es tritt alsbald unter reichlicher Abscheidung von Chlornatrium Reaction ein und nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen ist die Umsetzung beendet. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser

auf und filtrirt von stets gebildetem Benzyl-disulfid ab. Aus dem Filtrate scheidet dann verdünnte Schwefelsäure die β -Thiobenzylisocrotonsäure als weissen, voluminösen Niederschlag ab; durch Umkrystallisiren aus mässig verdünntem Alkohol wird die Säure in schön ausgebildeten Prismen vom Schmp. 130° erhalten. Die Mutterlauge lieferte beim Eindampfen eine 2te Krystallisation von derselben Säure; auch aus der hierbei gewonnenen Mutterlauge konnte keine Spur einer isomeren Säure erhalten werden. Bei der Einwirkung von Natriumbenzylmercaptid auf β -chlorisocrotonsäures Natrium entsteht somit nur das eine Thiobenzyl-derivat vom Schmp. 130° .

B. Darstellung aus dem Benzylmercaptol des Acetessigesters.

Der Acetessigester condensirt sich nach Untersuchungen von E. Baumann¹⁾ und Escales²⁾ mit Mercaptanen zu sogen. Mercaptolestern. Eine Mischung aus 13 g Acetessigester (1 Mol.) und 25 g Benzylmercaptan (2 Mol.) beginnt sich beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff zu trüben und ziemlich stark zu erwärmen. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist die Condensation beendet. Man schüttelt dann das Condensationsproduct mit viel Wasser aus, wobei der Mercaptolester als ein farbloses Oel abgeschieden wird, das auch in einer Kältemischung nicht erstarrt. Die erhaltene Verbindung von der Zusammensetzung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{SC}_7\text{H}_7)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ist als β -Dithiobenzylbuttersäureester oder als Benzylmercaptol des Acetessigesters zu bezeichnen. Bei gemässiger Verseifung dieser Substanz musste eine β -Thiobenzylcrotonsäure erhalten werden. Zu diesem Zweck wurde der Mercaptolester mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge (2 Mol. Kalilauge auf 1 Mol. Ester) so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich mit Wasser nur noch schwach trübte; dies war gewöhnlich schon nach $\frac{1}{4}$ stündlichem Erhitzen der Fall. Nach dem Verdampfen des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen, ausgeschiedenes Benzyl-disulfid abfiltrirt und das Filtrat mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Der hierbei erhaltene, stark mit Benzylmercaptan durchtränkte Niederschlag wurde dann so lange im Dampfstrom destillirt, bis kein Mercaptan mehr überging und der bleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Die gewonnenen prismatischen Krystalle schmolzen scharf bei 130° und die Analyse derselben ergab, dass eine β -Thiobenzylcrotonsäure vorlag. Diese Säure ist somit identisch mit der aus β -chlorisocro-

¹⁾ E. Baumann, Diese Berichte 19, 2810.

²⁾ Escales, Ueber Verbindungen von Phenylmercaptan mit Ketonensäuren. Inaug.-Diss. München 1880.

crotonsaurem Natrium und Natriumbenzylmercaptid dargestellten β -Thiobenzylisocrotonsäure. Aus der Mutterlange der ersten Krystallisation konnte keine Spur einer isomeren Säure erhalten werden.

Eigenschaften. Die β -Thiobenzylisocrotonsäure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schön ausgebildeten Prismen, die bei $130\text{--}131^\circ$ schmelzen; wenige Grade über dem Schmelzpunkt erleidet die Säure eine allmähliche Zerlegung in Kohlendioxyd und β -Thiobenzylpropylen, welche mit steigender Temperatur zunimmt. Die Säure ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol, sowie in Aether und Chloroform ziemlich leicht löslich. Beim Kochen mit Alkalien oder conc. Salzsäure wird Mercaptan abgespalten. Die Löslichkeitsbestimmung in Alkohol hat ergeben, dass 1 Theil β -Thiobenzylisocrotonsäure von 30 Theilen Alkohol bei 15° gelöst wird.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}SO_2$.

Procente: C 63.46, H 5.77, S 15.38.

Gef. » » 63.35, » 5.87, » 15.42.

Von den Salzen dieser Säure wurden das Kalium-, Baryum-, und Magnesiumsalz dargestellt.

Das Kaliumsalz erhält man am besten durch Auflösen der Säure in heissem Alkohol und Neutralisiren mit Normalkalilauge; beim Erkalten krystallisirt dann das Kaliumsalz in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen aus. Das Baryumsalz wurde durch Neutralisiren der Säure mit heissem Barytwasser erhalten; es krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen. Das Magnesiumsalz, durch Erhitzen der Säure mit Magnesiumoxyd und Wasser erhalten, bildet schön ausgebildete, tafelförmige Krystalle.

β -Thiobenzylcrotonsäure, $C_7H_7S \cdot C \cdot CH_3$

$H \cdot C \cdot CO_2H$

β -Chlorcrotonsaures Natrium reagirt mit Natriumbenzylmercaptid gerade so leicht, wie das isomere Salz. Für diese Versuche wurde eine öfters umkrystallisirte reine β -Chlorcrotonsäure verwendet, welche scharf bei 94° schmolz und somit völlig frei von der isomeren Säure war. Der Versuch wurde zunächst nach dem für die Darstellung der β -Thiobenzylisocrotonsäure angegebenen Verfahren ausgeführt. Irgend ein Unterschied in der Reactionsgeschwindigkeit der beiden isomeren Säuren konnte hierbei nicht constatirt werden. Verdünnte Schwefelsäure fällte aus dem in Wasser aufgenommenen Reactionsproducte einen reichlichen, weissen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol feine Nadeln lieferte, die unscharf zwischen $180\text{--}190^\circ$ schmolzen. Durch nochmaliges Umkrystallisiren dieser Krystalle aus viel Alkohol wurde eine bei $192\text{--}194^\circ$ schmelzende Säure gewonnen, deren Schmelzpunkt sich bei nochmaliger Krystallisation nicht mehr erhöhte. Diese hochschmelzende

Säure ist als die β -Thiobenzylcrotonsäure anzusehen. Aus den alkoholischen Mutterlaugen dieser Säure wurde durch fractionirtes Krystallisirenlassen eine ganz erhebliche Menge der isomeren β -Thiobenzylisocrotonsäure vom Schmp. 130° erhalten. Ich habe diesen Versuch mit reinster β -Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) öfters wiederholt und hierbei stets die Bildung der beiden isomeren Thiobenzylcrotonsäuren constatiren können. Bei einem quantitativen Versuche wurden aus 2.6 g β -Chlorcrotonsäure bei einstündigem Erhitzen der Einwirkungsproducte auf dem Wasserbade erhalten: 1.6 g β -Thiobenzylcrotonsäure vom Schmp. 192° , 0.6 g Säure von unbestimmtem Schmelzpunkt und 1.1 g reine β -Thiobenzylisocrotonsäure vom scharfen Schmp. $130-131^{\circ}$. Die beiden isomeren Säuren lassen sich verhältnissmässig leicht trennen in Folge ihres verschiedenen Löslichkeitsverhaltens in Alkohol. Die hoch schmelzende β -Thiobenzylcrotonsäure ist nämlich in Alkohol bedeutend weniger löslich, als die isomere Säure. Bei einem weiteren Versuche liess ich die conc. alkoholische Lösung des β -chlorcrotonsäuren Natriums mit der berechneten Menge Natriumbenzylmercaptid, ebenfalls in Alkohol gelöst, in der Kälte unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen. Nachdem hierbei eine Vermehrung der Kochsalzausscheidung nicht mehr zu bemerken war, wurde aus dem Reactionsproducte nach dem Verdünnen mit Wasser durch verdünnte Schwefelsäure das Thiobenzylderivat ausgeschieden. Die Säure schmolz bei 192° und war vollkommen frei von der β -Thiobenzylisocrotonsäure. Man erhält somit in der Kälte aus der β -Chlorcrotonsäure ausschliesslich die β -Thiobenzylcrotonsäure vom Schmelzpunkt 192° .

Es lag deshalb die Vermuthung nahe, dass die alkoholische Lösung des Natriumsalzes der β -Thiobenzylcrotonsäure entweder beim Erhitzen für sich, oder mit überschüssigem Natriumbenzylmercaptid theilweise das Salz der isomeren Säuren liefern würde. Verschiedene in dieser Richtung ausgeführte Versuche haben aber bestimmt ergeben, dass diese zuerst von mir aufgestellte Annahme unrichtig ist. Die alkoholische Lösung des Natriumsalzes der bei 192° schmelzenden β -Thiobenzylcrotonsäure wurde sowohl für sich, als auch mit viel Natriumbenzylmercaptid 2 Tage lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, ohne dass dabei auch nur eine Spur des Salzes von der isomeren Säure entstanden wäre. Vielleicht findet diese merkwürdige Reaction in folgender Annahme ihre richtige Erklärung. Wie man in neuerer Zeit mehrfach beobachtet hat, findet bei vielen Reactionen, besonders bei ungesättigten Verbindungen, neben der einfachen Substitution auch gleichzeitig eine Anlagerung von Atomgruppen und eine sich daran schliessende Abspaltung solcher statt. Bei der Reaction zwischen β -chlorcrotonsäurem Natrium

und Natriumbenzylmercaptid wird vielleicht nicht nur das Chlor durch den Mercaptanrest substituirt, sondern auch Natriumbenzylmercaptid addirt unter Bildung einer gesättigten Verbindung. Nach der Theorie von van 't Hoff-Wislicenus ist dann eine freie Rotation des Kohlenstoffsystems möglich; ist diese eingetreten, so wird Natriumchlorid abgespalten und in vollkommener Uebereinstimmung mit der stereochemischen Theorie das Salz der β -Thiobenzylisocrotonsäure gebildet.

Gegen einen derartigen Erklärungsversuch dieser Reaction spricht freilich die Thatsache, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, das angenommene intermediäre Additionsproduct zu isoliren.

Die β -Thiobenzylcrotonsäure krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Nadeln, die bei $192-194^{\circ}$ unter Zersetzung schmelzen. Bei langsamem Erhitzen erfolgt schon bei 188° ein theilweises Schmelzen. Die Säure ist in Wasser unlöslich und wird von Alkohol und Aether weniger leicht gelöst, als die isomere Säure. Eine Löslichkeitsbestimmung hat ergeben, dass 1 Theil β -Thiobenzylcrotonsäure von 131 Theilen Alkohol bei 15° C. gelöst wird.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{12}SO_2$.

Proc.: C 63.46, H 5.77.

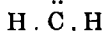
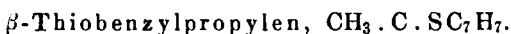
Gef. » » 63.35, » 5.68.

Die Salze der β -Thiobenzylcrotonsäure zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus; es wurden das Kalium-, Baryum- und Zinksalz dargestellt. Die letzteren beiden Salze werden durch Kochen der Säure mit Wasser und Aetzbaryt bzw. Zinkoxyd erhalten und krystallisiren in perlmutterglänzenden Blättchen. Die Unterschiede der beiden stereoisomeren β -Thiobenzylcrotonsäuren erstrecken sich nach den bis jetzt ausgeführten Untersuchungen auf folgende Punkte:

	β -Thiobenzylcrotonsäure.	β -Thiobenzylisocrotonsäure.
Configuration:	$C_7H_7 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3$ $H \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CO_2H$	$CH_3 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot SC_7H_7$ $H \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CO_2H$
Darstellung aus	β -Chlorcrotonsäure. (neben d. Isomeren)	I. β -Chlorisocrotonsäure (ausschliesslich). II. β -Chlorcrotonsäure (neben dem Isomeren). III. β -Dithiobenzylbuttersäureester mit Alkalien (ausschliesslich).
Schmelzpunkt:	$192-194^{\circ}$ unter CO_2 - Entwicklung	$130-131^{\circ}$ bei 134° beginnt die CO_2 -Entwicklung.
Löslichkeit in Alkohol:	1 : 131	1 : 30.

Umwandlung der β -Thiobenzylcrotonsäure (192—194°) in die isomere Säure.

Dass stereoisomere Verbindungen in einander übergeführt werden können, ist eigentlich unmittelbar in der Auffassung der Stereoisomerie begründet. Dieses Postulat der stereochemischen Theorie ist meines Wissens nirgends ausdrücklich betont worden, weil dasselbe eine Folgerung der stereochemischen Theorie ist, welche zwar in einer grossen Anzahl von Fällen, aber nicht in allen durch das Experiment bestätigt werden kann. Es ist mir z. B. seiner Zeit nicht geglückt, die Thiophenyl- und Thioäthylcrotonsäure in die entsprechenden Isomeren überzuführen, wahrscheinlich deshalb nicht, weil diese Säuren eine Zerlegung in das zugehörige Propylen und Kohlendioxyd erleiden, bevor sie in die stereoisomeren Säuren umgewandelt werden. Anders verhielt es sich mit der beständigeren β -Phenylsulfoncrotonsäure, welche keine so grosse Neigung zur Kohlendioxydabspaltung zeigt und bei 20stündigem Erhitzen auf 200—210° in ihr Stereomeres übergeführt wird. Es ist mir nun auch geglückt, die hoch schmelzende β -Thiobenzylcrotonsäure durch längeres Erhitzen im geschlossenen Rohr auf etwa 130—160° theilweise in die niedriger schmelzende Isomere umzuwandeln. Hierbei geht freilich der grösste Theil der Säure in das β -Thiobenzylpropylen über.



Beide β -Thiobenzylcrotonsäuren zerfallen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlendioxyd und β -Thiobenzylpropylen. In Uebereinstimmung mit der Theorie erhält man aus beiden isomeren Säuren ein und dasselbe Propylen. Dieses Verhalten ist freilich keineswegs beweisend für die Stereoisomerie der beiden Säuren, denn auch structurisomere β -Thiobenzylcrotonsäuren müssen sich gleich verhalten.

Das β -Thiobenzylpropylen wird als ein farbloses, unangenehm riechendes Oel erhalten, das unscharf bei etwa 225° siedet. Es ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether aber in jedem Verhältnisse mischbar.
