

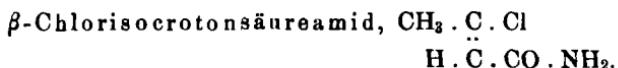
297. W. Autenrieth: Ueber einige neue Säurederivate der beiden isomeren β -Chlorcrotonsäuren.

(Eingeg. am 17. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Bei den bisher dargestellten einfachen Substitutionsderivaten der beiden isomeren Crotonsäuren wurden innerhalb des Säureradicals, nämlich durch Substitution des Chlors in den isomeren β -Chlorcrotonsäuren, gewisse Atomgruppen in das Molekül eingeführt, z. B. der Aethoxyl-, Benzoxyl-, Thiophenyl- und Phenylsulfonrest. Es schien deshalb von einigem Interesse zu sein, solche Substitutionen zur Ausführung zu bringen, bei denen das extraradicale Chlor der beiden isomeren β -Chlorcrotonsäurechloride würde ersetzt werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass diese beiden Säurechloride äusserst reaktionssfähige Substanzen sind, indem man leicht das extraradicale Chlor derselben durch den Ammoniak-, Anilin-, Naphtylaminrest, sowie durch Naphtoxyl, Phenoxyl u. s. w. ersetzen kann. Es wurden dabei zwei Reihen von isomeren Säurederivaten erhalten; ein Verschwinden der Isomerie wurde in keinem Falle beobachtet.

Den beiden β -Chlorcrotonsäuren mussten zwei verschiedene Säurechloride entsprechen; dieselben konnten unmöglich identisch sein, was schon aus der Darstellung der beiden β -Chlorcrotonsäuren aus Acetessigester und Phosphorpentachlorid hervorgeht; hierbei entsteht nämlich zunächst ein Gemisch der beiden Säurechloride, welche dann bei der Verseifung mit Wasser die beiden isomeren Säuren liefern. Für die folgenden Versuche habe ich die Säurechloride aus den reinen β -Chlorcrotonsäuren dargestellt, und zwar durch Mischen äquivalenter Mengen von freier Säure und Phosphorpentachlorid unter guter Eiskühlung; hierbei tritt eine sehr stürmische Reaction ein, indem unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff die Masse zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmilzt. Bei einer Darstellung versuchte ich durch fractionirte Destillation die Säurechloride ganz rein zu erhalten; dieser Versuch hat ergeben, dass das β -Chlorisocrotonsäurechlorid fast unzersetzt überdestillirt; ferner dass das Chlorid der β -Chlorcrotonsäure vom Schmp. 94° bei der Destillation fast vollständig in das Chlorid der isomeren Säure übergeht; aus dem Destillate dieses Chlorids wurde durch Zersetzung mit Wasser die reine β -Chlorisocroton-säure (Schmp. 59°) und keine Spur des Ausgangsmaterials erhalten. Das β -Chlorisocrotonsäurechlorid konnte übrigens auch durch öftere Destillation nicht rein erhalten werden, da sich in dem farblosen, an der Luft stark rauchenden Destillate stets beträchtliche Mengen von Phosphoroxychlorid bezw. -pentachlorid vorgefunden

haben. Die grösste Menge ist zwischen 122 und 140° überdestillirt. Zu den vorliegenden Versuchen habe ich stets die rohen, mit Phosphoroxychlorid gemengten Säurechloride, wie sie aus den freien Chlorcrotonsäuren mit Phosphorpentachlorid unter Abkühlung erhalten wurden, verwendet.



Das β -Chlorisocrotonsäurechlorid reagirt mit conc. wässrigem Ammoniak sehr heftig unter Aufkochen der Flüssigkeit und Ausstossung weisser Dämpfe. Man bringt zur Darstellung des Amids das rohe Säurechlorid in eine geräumige Kochflasche, stellt diese in eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz und lässt tropfenweise unter tüchtigem Umschütteln conc. Ammoniak im Ueberschusse zufließen; auch hierbei erwärmt sich die Reactionsflüssigkeit noch ziemlich stark; oder man lässt umgekehrt das Säurechlorid zu dem abgekühlten conc. Ammoniak zufließen, was zulässig ist, da selbst bei grossem Ueberschuss von Ammoniak das intraradicale Chlor durch den Ammoniakrest hierbei nicht ersetzt wird. Beim Erkalten erstarrt dann das Reactionsproduct meist zu einem Krystallbrei, der mit Aether öfter ausgeschüttelt wird. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein dicker Syrup, der alsbald zu Krystallblättchen erstarrt. Dieser Rückstand wird entweder aus Chloroform oder aus Wasser umkrystallisiert, wobei das Säureamid in weissen, glänzenden Blättchen gewonnen wird.

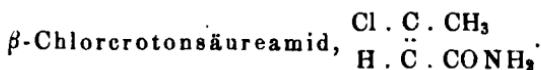
Analyse: Ber. für $\text{C}_4\text{H}_6\text{ClNO}$.

Procente: C 40.12, H 5.03, Cl 29.69, N 11.72.

Gef. > > 40.04, > 5.37, > 29.28, > 11.65.

Das β -Chlorisocrotonsäureamid krystallisiert aus Chloroform oder Wasser in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 109—110° schmelzen und die von kaltem Wasser wenig, von heissem Wasser, sowie von Alkohol, Aether und Chloroform ziemlich reichlich gelöst werden. Das Amid ist gegen verdünnte Mineralsäuren beständig und kann selbst mit Salzsäure längere Zeit erhitzt werden, ohne dass Verseifung eintritt. Durch kochende Alkalien wird es bingegen zerlegt und zwar wurde beim Erhitzen mit der berechneten Menge Normalkalilauge reichlich Chlorwasserstoff abgespalten; erhebliche Mengen des Amids blieben aber hierbei unverseift. Es erfolgt somit früher Abspaltung von Chlorwasserstoff als Verseifung des Amids. Wird dasselbe mit Wasser im geschlossenen Rohre 6—8 Stunden auf 120—140° erhitzt, so tritt theilweise Zerlegung in β -Chlorisocroton-säure und Ammoniak ein. — Bei der Darstellung des Amids aus dem β -Chlorisocrotonsäurechlorid und Ammoniak wurde nur dieses eine Derivat vom Schmp. 109—110° erhalten. Die Löslichkeits-

bestimmung in Wasser hat ergeben, dass 1 Th. β -Chlorisocroton-säureamid bei 15° von 86 Th. Wasser gelöst wird.



Das Chlorid der β -Chlorcrotonsäure (Schmp. 94°) reagiert mit conc. wässrigem Ammoniak gerade so leicht wie das isomere Säurechlorid. Aus der ätherischen Lösung hinterbleibt das Säureamid in feinen, wenig glänzenden Nadeln; das isomere Amid krystallisiert hierbei in glänzenden Blättchen. Zur Reindarstellung des β -Chlorcrotonsäureamids wird der Aetherrückstand aus Chloroform oder wenig Wasser umkrystallisiert.

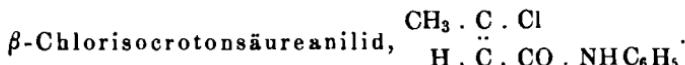
Analyse: Ber. für C_6H_4ClNO .

Procente: N 11.72.

Gef. » » 11.70.

Das β -Chlorcrotonsäureamid krystallisiert aus Wasser entweder in klaren, durchsichtigen, schön ausgebildeten Prismen oder in weissen, nicht glänzenden Nadeln; es schmilzt auch nach öfterem Umkristallisieren bei $99-101^{\circ}$ und wird von Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform reichlich gelöst. — Die Löslichkeitsbestimmung in Wasser hat ergeben, dass 1 Th. β -Chlorcrotonsäureamid von 22 Th. Wasser von 15° C. gelöst wird.

Es ist anzunehmen, dass dem β -Chlorcrotonsäureamid die labile Configuration der beiden isomeren Säureamide zukommt, nämlich mit der Fernstellung von Chlor und Amid im Molekül; das negative Chlor dürfte nämlich einen orientirenden Einfluss auf die positive Amidgruppe ausüben, sodass das β -Chlorisocroton-säureamid mit Cl und NH₂ in der Nahestellung die begünstigte, stabile Modification darstellen wird. Wenn diese Annahme richtig ist, so sollte das β -Chlorcrotonsäureamid vom Schmp. 99° unter dem Einflusse der richtenden Kräfte beim Erhitzen in das isomere Amid umgewandelt werden. Das Experiment hat dieser Voraussetzung nicht entsprochen; erhitzt man das β -Chlorcrotonsäureamid im geschlossenen Rohr 6 Stunden lang auf $180-200^{\circ}$, so tritt vollständige Zersetzung des Amids ein; erhitzt man auf nur $150-160^{\circ}$, so erfolgt ebenfalls unter starker Verkohlung weitgehende Zersetzung; man kann aber dann geringe Mengen des Ausgangsmaterials wieder gewinnen. Somit scheint es, dass das β -Chlorcrotonsäureamid (Schmp. 99°) schon unterhalb der Temperatur, bei der es vielleicht in das Isomere übergeführt wird, eine Zersetzung erleidet.



Die Säurechloride der β -Chlorcrotonsäuren reagiren bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge mit Anilin, Naphtylamin

und Phenolen gerade so leicht wie Benzoylchlorid. — Bei der Darstellung dieses Anilids wie der im Folgenden beschriebenen Verbindungen habe ich daher stets nach der Baumann-Schotten'schen Benzoylierungsmethode gearbeitet und dabei gefunden, dass die betreffenden Crotonsäurederivate in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Zur Darstellung des Anilids versetzt man Anilin mit viel Wasser und Natronlauge und lässt unter tüchtigem Umschütteln und Abkühlen das β -Chlorisocrotonsäurechlorid tropfenweise zufiessen. Das Anilid scheidet sich hierbei als eine krümelige Masse aus, welche ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkristallisiert wird.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}ClO$.

Procente: C 61.41, H 5.12, N 7.22, Cl 18.09.

Gef. " " 61.02, " 5.50, " 7.50, " 17.66.

Das β -Chlorisocrotonsäureanilid krystallisiert aus Alkohol in stark glänzenden, flachen Nadeln, die scharf bei 106° schmelzen und die von Wasser nicht, von Alkohol und Aether aber ziemlich leicht gelöst werden. Das Anilid hat schwach basische Eigenschaften; es wird von kalter conc. Schwefelsäure aufgelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert gefällt.



Das Chlorid der hoch schmelzenden β -Chlorcrotonsäure reagiert mit Anilin bei Gegenwart von überschüssiger Natronlauge gerade so leicht wie das isomere Chlorid; das Reactionsproduct wird am besten aus Alkohol umkristallisiert.

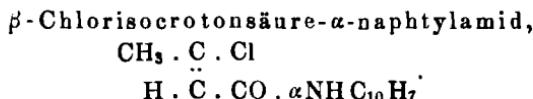
Man erhält hierbei nur ein Anilid, das bestimmt verschieden ist von dem β -Chlorisocrotonsäureanilid.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_{10}ClNO$.

Procente: C 61.35, H 5.20, N 7.22.

Gef. " " 60.98, " 5.60, " 7.20.

Das β -Chlorcrotonsäureanilid krystallisiert aus Alkohol in feinen Prismen, die bei $123-124^{\circ}$ schmelzen; dieser Schmelzpunkt bleibt auch bei öfterem Umkristallisiren constant. Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie das isomere Anilid.



Entsteht in quantitativer Ausbeute beim Schütteln von α -Naphtylamin, überschüssiger Natronlauge und β -Chlorisocrotonsäurechlorid. Ein öfterses Umkristallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle ist meistens nothwendig, um das Naphtylamin ganz farblos zu erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NClO$.

Procente: C 68.45, H 4.89, N 5.70.

Gef. » » 68.31, » 5.09, • 5.74.

Das β -Chlorisocrotonsäure- α -naphtylamid krystallisiert aus Alkohol in flachen, glänzenden Nadeln, die scharf bei 155° schmelzen. In Wasser unlöslich, wird es von Alkohol und Aether ziemlich leicht gelöst.

β -Chlorcrotonsäure- α -naphtylamid, $Cl \cdot C \cdot CH_3$
 $H \cdot C \cdot CO \cdot \alpha NH C_{10}H_7$.

Entsteht aus dem β -Chlorcrotonylchlorid in der gleichen Weise wie das isomere Naphtylamid.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{14}NOCl$.

Procente: C 68.45, H 4.89, N 5.70.

Gef. » » 68.68, » 5.05, » 6.01.

Dieses Crotonsäurederivat krystallisiert aus Alkohol in feinen Prismen, die auch nach öfterem Umkrystallisiren constant bei 169 bis 170° schmelzen.

β -Chlorisocrotonsäure- β -naphtolester,
 $CH_3 \cdot C \cdot Cl$
 $H \cdot C \cdot CO \cdot OC_{10}H_7 (\beta)$.

Wird beim Schütteln einer Auflösung von β -Naphtol in überschüssiger Natronlauge mit β -Chlorisocrotonylchlorid erhalten und am besten aus Alkohol umkrystallisiert.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}ClO_2$.

Procente: C 68.18, H 4.46, Cl 14.36.

Gef. » » 68.45, » 4.48, » 14.28.

Der β -Chlorcrotonsäure- β -naphtolester krystallisiert aus Alkohol in weissen, silberglänzenden Blättchen, die bei 67° schmelzen und die von Wasser nicht, von Alkohol und Aether aber leicht gelöst werden.

β -Chlorcrotonsäure- β -naphtolester, $Cl \cdot C \cdot CH_3$
 $H \cdot C \cdot CO \cdot OC_{10}H_7 (\beta)$.

Entsteht aus dem Chlorid der β -Chlorcrotonsäure in der gleichen Weise wie der isomere Naphtolester.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}O_2Cl$.

Procente: C 68.18, H 4.46.

Gef. » » 68.45, » 4.35.

Wird aus Alkohol als weisse, undeutlich krystallinische, nicht glänzende Masse erhalten, die bei $99-100^{\circ}$ schmilzt. Dieser Ester ist ganz verschieden von dem isomeren β -Chlorisocrotonsäure- β -naphtolester, der in glänzenden Blättchen krystallisiert.

Durch diese Versuche ist die Thatsache constatirt, dass bei den β -Chlorcrotonsäuren durch Substitution des extraradicaleu

Chlors der beiden isomeren Säurechloride durch β -Naphtoxy (OC₁₀H₇) zwei isomere β -Naphtoester entstehen, während durch Substitution des intradicalen Chlors aus den beiden Säuren höchst wahrscheinlich nur eine β -Naphtoxycrotonsäure resultieren wird; diese Annahme ist wenigstens berechtigt im Hinblick auf die β -Benzoxy-, β -Phenoxy- und β -Aethoxycrotonsäure, welche nur in einer Form bekannt sind, so dass die Isomerie der Crotonsäuren bei denselben zum Verschwinden kommt.

Die bis jetzt von mir mit Hilfe der isomeren β -Chlorcroton-säurechloride dargestellten und in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Crotonsäureabkömmlinge sind die folgenden:

Derivate der: β -Chlorcrotonsäure; β -Chlorisocrotonsäure.

Amide:

Configuration:	Cl . C . CH ₃	CH ₃ . C . Cl
	H . C . CO . NH ₂	H . C . CO . NH ₂
Schmelzpunkt:	99—100°	109—110°

Anilide:

Configuration:	Cl . C . CH ₃	CH ₃ . C . Cl
	H . C . CO . NH C ₆ H ₅	H . C . CO . NH C ₆ H ₅
Schmelzpunkt:	124°	105—106°

α -Naphtylamide:

Configuration:	Cl . C . CH ₃	CH ₃ . C . Cl
	H . C . CO . α NHC ₁₀ H ₇	H . C . CO . α NHC ₁₀ H ₇
Schmelzpunkt:	169°	155°

β -Naphtoester:

Configuration:	Cl . C . CH ₃	CH ₃ . C . Cl
	H . C . CO . OC ₁₀ H ₇ (β)	H . C . CO . OC ₁₀ H ₇ (β)
Schmelzpunkt:	99—100°	67°

Freiburg i/Br. Chem. Universitäts-Laboratorium.

(Prof. E. Baumann.)