

257. R. Stoermer und H. Stockmann: Über das Verhalten der Crotonsäure im ultravioletten Licht (I).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. Mai 1914.)

In verschiedenen Abhandlungen hat der eine von uns gezeigt, daß die stabilen stereoisomeren Äthylenkörper sich unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen mehr oder weniger leicht in ihre labilen Formen umlagern lassen, und daß, wenigstens bei den einfachungesättigten Säuren, so gut wie keine Ausnahme von dieser Regel gefunden wurde. Nur bei der Crotonsäure und der Mesaconsäure konnte eine Umlagerung in Isocrotonsäure bzw. Citraconsäure nicht beobachtet werden, und wir haben daher zunächst wenigstens die erstgenannte Säure, die ein weitgehendes Interesse beansprucht, noch einmal einer genauen Untersuchung unterzogen. Auch diesmal ist es uns nicht sicher gelungen, mit Hilfe der Schottischen Uviollampe eine Umlagerung zu erzielen, oder diese findet, falls sie vor sich geht, zu einem so geringen Betrage statt, daß der Nachweis der Isocrotonsäure bei den bisher bekannten Methoden der Trennung von der stabilen Säure nicht mehr möglich ist¹⁾. Um so merkwürdiger ist es, daß die Umlagerung des — jetzt zum ersten Mal rein dargestellten — Crotonsäure-amids in Isocrotonsäureamid mit großer Leichtigkeit erfolgt, und zwar mit Ausbeuten bis zu über 40 %. Bei andren Säuren ist zwar schon ein ähnliches Verhalten beobachtet worden, so z. B. bei dem Amid der *p*-Methoxyzimtsäure²⁾ u. a., doch niemals in so extremer Weise.

Eine bequeme Methode zur Darstellung so schwierig rein zu erhaltender Amide, wie des Crotonsäure-amids, wird weiter unten im experimentellen Teil angegeben werden.

Ganz anders liegen die Verhältnisse für die Crotonsäure, wenn man sie nicht in indifferenten Lösungsmitteln, wie Benzol usw., sondern in Wasser oder Alkoholen den Wirkungen der ultravioletten Strahlen aussetzt. Hierbei findet Anlagerung der betreffenden Lösungsmittel statt, und man erhält β -Oxy-, β -Methoxy- oder β -Äthoxy-buttersäure, und zwar im abnehmenden Verhältnis mit der Zunahme des Molekulargewichts der Addenden. Andeutungen für ein solches Verhalten fanden wir in früheren Beobachtungen, nach

¹⁾ Daß die Umlagerung der Crotonsäure in ihre *allo*-Form an der Quarzlampe in der Tat unschwer zu erreichen ist, hat der eine von uns soeben mit Hrn. E. Robert nachgewiesen, worüber bald berichtet werden soll.

²⁾ B. 44, 657 [1911].

denen *o*-Chlor-zimtsäure im ultravioletten Licht teilweise Essigsäure addiert, Mesaconsäure Methylalkohol aufzunehmen scheint¹⁾. Aber während hier die Anlagerung nur zu einem sehr geringen Betrage stattfindet, erreicht die Anlagerung von Wasser an crotonsäures Natrium den Betrag von etwa 24 % und dürfte sich bei Verwendung einer Quarzlampe noch erheblich steigern lassen. Diese Addition einfacher Verbindungen, auch solcher basischen Charakters, die, wie bald gezeigt werden soll, unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen nahezu quantitativ erfolgt, scheint eine allgemeine Eigenschaft der Säuren der Crotonsäure-Reihe zu sein. Bei negativ substituierten Säuren wie den Zimtsäuren konnte die Addition von Wasser bisher nicht beobachtet werden.

Soweit sich bis jetzt übersehen läßt, erfolgt die Aufnahme des Wasserstoffes stets in α -Stellung, die des andren Radikals in β -Stellung, so daß also die Addition im ultravioletten Licht nicht von den bisher bekannt gewordenen Regeln abweicht.

Belichtung von Crotonsäure in Benzol.

Da nach früheren Versuchen der Betrag der Umlagerung der Crotonsäure sehr klein zu sein schien, so wurden 100 g reine Säure, in Benzol gelöst, fünf Wochen lang den Strahlen der Schottischen Uviolampe ausgesetzt. Zur Trennung der stabilen Säure von etwa entstandener Isocrotonsäure wurde das Verfahren von Michael²⁾ benutzt, das wenigstens für den Nachweis der *allo*-Form hinlänglich genau ist.

Die nach dem Abdestillieren des Benzols zurückbleibende Säure wurde mit der berechneten Menge Natriumäthylat in das Natriumsalz verwandelt und dieses im trocknen Zustande viermal mit je 380 Tln. absoluten Alkohols im Schüttelapparat ausgezogen. Der Auszug hinterließ 5.2 g Natriumsalz, wovon nach der V. Meyerschen Löslichkeitsbestimmung nur 4 g stabiles Crotonat sein konnten. Daher wurde dieser Rückstand mit 100 g absoluten Alkohols nochmals erschöpft; der dabei erhaltene Auszug von 1.2 g Crotonat, der von stabilem Crotonat durch die glatte Löslichkeit in 20 Tln. Alkohol deutlich verschieden war und somit das Salz der Isosäure sein konnte, wurde, da er zur Gewinnung der freien Säure zu gering war, auf Isocrotonsäure-anilid verarbeitet. Dieser von Autenrieth und Pretzell³⁾ dargestellte Körper vom Schmp. 102° eignet sich für die Trennung von Crotonsäure-anilid (Schmp. 118°) jedenfalls sehr viel weniger als das Isocrotonsäure-amid, das vor dem stabilen Amid sich durch viel größere Löslichkeit auszeichnet, aber an diesem Punkte der Arbeit von uns noch nicht aufgefunden war.

¹⁾ R. Stoermer, B. 44, 658, 662 [1911].

²⁾ J. pr. [2] 46, 245 [1892].

³⁾ B. 38, 2543 [1905].

Zur Umwandlung der Natriumsalze in Anilide (und Amide) haben wir ein besonderes Verfahren erdacht, das uns noch sicherer als die bisher bekannt gewordenen Methoden — ohne etwaige Umlagerung in die stabile Säure — zum Ziele führen sollte, und das in seinem ersten Teile — Gewinnung des Säurechlorids — mit einem wenige Monate nach Abschluß dieser Arbeit¹⁾ bekannt gewordenen Verfahren des D. R.-P. 262883 (Juli 1913) zusammenfiel. Die betreffenden Autoren, Kopetschni und Karczag, haben es vor ganz kurzer Zeit als zur Gewinnung von Salicylsäurechlorid besonders geeignet beschrieben²⁾. Jedenfalls empfiehlt es sich sehr zur Herstellung von Säurechloriden selbst sehr labiler Säuren, weil dabei das Auftreten von umlagernd wirkender Salzsäure vermieden wird. Man übergießt das sorgfältig getrocknete Natriumsalz (1 Mol.) in einem Rundkolben mit wasserfreiem Äther und fügt die berechnete Menge (1 Mol.) reinen Thionylchlorids, ebenfalls in trockenem Äther gelöst, hinzu. Sodann erwärmt man die Mischung am Rückflußkühler auf dem Wasserbade noch eine halbe Stunde, nachdem die erste heftige Reaktion beendet ist, zum schwachen Sieden, läßt erkalten und fügt zu der Lösung des Säurechlorides die 3—4-fache berechnete Menge frisch destillierten Anilins sowie etwas Natronlauge. Nach dem Durchschütteln, Ausäthern und Zersetzen des überschüssigen Anilins durch verdünnte Säure erhält man das Anilid, eventuell durch mehrmaliges Ausziehen mit Äther.

Nachdem das Verfahren an dem Salz der stabilen Säure ausprobiert war und zu dem von Autenrieth und Pretzell beschriebenen Anilid vom Schmp. 118° geführt hatte, wurde es auf die obige kleine Menge des erhaltenen Natriumsalzes übertragen und ergab eine kleine Menge einer krystallinischen Substanz, die aus verdünntem Alkohol fraktioniert krystallisiert wurde. Aber die reinsten Anteile gingen in ihrem Schmelzpunkt nicht unter 110° herab, so daß eine Umlagerung nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Autenrieth gibt schon an, daß der Schmp. 102° nur bei ganz reiner, von Crotonsäure freier Isocrotonsäure zu erhalten ist, was bei unserem Versuche wohl nicht der Fall war. Wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden wird, läßt sich bei analogen Umlagerungsversuchen mit Hilfe der Amide leicht und glatt eine Trennung der Crotonsäure von ihrer *allo*-Form bewirken.

Die von Morrel und Bellars³⁾ angegebene Trennungsmethode der Crotonsäure und Isocrotonsäure, die auf der verschiedenen Löslichkeit der Chininsalze basiert, muß nach einer Reihe von uns an-

¹⁾ Die Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit verzögerte sich aus äußeren Gründen um über ein Jahr.

²⁾ B. 47, 235 [1914].

³⁾ C. 1904, I, 1067.

gestellter Versuche als unsicher angesehen werden, da es uns nie gelang, aus reiner Crotonsäure und reinem Chinin das von diesen Autoren angegebene stabile Salz vom Schmp. 134° zu erhalten. Vielmehr sinkt der Schmelzpunkt des sich anfangs ausscheidenden Salzes von 125—130° allmählich beim Umkrystallisieren immer weiter bis auf 115°, wobei anscheinend eine Zersetzung des Salzes eintritt.

Crotonsäure-amid.

Dies bisher in reinem Zustande unbekanntes Amid ist schon wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen. Pinner¹⁾ erhielt aus β -Chlor-butyrimidoäther ein Amid vom Schmp. 149—152°, das nach seinen Angaben in Benzol leicht löslich und wahrscheinlich Crotonamid war.²⁾ Reines Crotonamid ist in Benzol indessen nur zu 0.04 % löslich und schmilzt bei 159—160°. Später haben Beilstein und Wiegand²⁾ versucht, das Amid durch Erhitzen von Ammoniumcrotonat, durch Behandeln von Crotonsäurechlorid mit wäßrigem Ammoniak oder durch Erhitzen des Esters mit Ammoniak auf 100—150° darzustellen, ohne dabei ein krystallisiertes Produkt erhalten zu können. Neuerdings hat Brulé³⁾ Angaben über das Amid der Crotonsäure gemacht, wonach es durch Destillation von Ammoniumcrotonat im Ammoniakstrom als ein Körper vom Schmp. 150° zu erhalten sei. Berücksichtigt man die leichte Addition von Ammoniak an die Doppelbindung der Säure bei erhöhter Temperatur⁴⁾, so wird begreiflich, daß auch dieser Forscher reines Crotonsäureamid noch nicht in Händen gehabt hat. Wir haben diesen Stoff aus Crotonsäurechlorid und flüssigem Ammoniak nach einigen vergeblichen Versuchen schließlich leicht in guter Ausbeute erhalten, wenn das Säurechlorid nach der oben angegebenen Methode mittels Thionylchlorids bereitet wird. Das mit Hilfe von Phosphorpentachlorid dargestellte Chlorid liefert so immer ein phosphor- und chlorhaltiges Produkt. Die, wie angegeben, bereitete ätherische Lösung von Crotonsäurechlorid wird mit fester Kohlensäure und Äther stark abgekühlt und allmählich in verflüssigtes Ammoniak eingegossen, wobei die Umsetzung nicht allzu stürmisch, aber doch sehr rasch erfolgt. Man läßt den Äther und das überschüssige Ammoniak sodann in einer Schale verdunsten und zieht den trocknen Rückstand mit Aceton aus, so daß das Amid nicht mit Wasser in Berührung kommt, worin es wesent-

¹⁾ B. 17, 2008 [1884]. ²⁾ B. 18, 483 [1885].

²⁾ Bl. [4] 5, 1019 [1910]; C. 1910, I, 22.

⁴⁾ Engel, C. r. 106, 1677 [1888]; E. Fischer und Röder, B. 34, 3755 [1901]; Scheibler, B. 45, 2272 [1912].

lich leichter löslich ist (2.8 ‰), als in organischen Extraktionsmitteln, mit denen man es aus Wasser nicht ausschütteln kann.

In Äther beträgt die Löslichkeit bei Zimmertemperatur 0.085 ‰, in Benzol 0.084 ‰. Nach der beschriebenen Methode erhält man aus 8.5 g Natriumcrotonat sofort fast reines Amid, 6.5 g statt 6.7 g, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton, unter Zusatz von etwas Tierkohle, scharf bei 159.5—160° schmilzt und schöne, weiße, glänzende Nadeln bildet. Es ist durch große Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet. Wiederholte Darstellungen nach dieser Methode hatten die gleichen Ergebnisse.

0.0871 g Sbst.: 12.2 ccm N (10°, 743 mm).

C_4H_7ON . Ber. N 16.50. Gef. N 16.54.

Zum Zwecke der Umlagerung in Isocrotonsäure-amid wurden 6 g der reinen Substanz in reinstem Aceton drei Wochen lang den Strahlen der Uviollampe ausgesetzt. Das Aceton wurde danach abdestilliert und der Rückstand mit heißem Benzol ausgezogen; aus der heiß filtrierte Lösung schieden sich sofort Krystalle ab, die bei 113° schmolzen. Entfernt man diese wieder alsbald durch Filtrieren, so scheiden sich beim Erkalten beträchtliche Mengen eines bei 101—102° schmelzenden Amides aus, das beim Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroin seinen Schmelzpunkt nicht mehr wesentlich ändert und immer scharf bei 102° schmilzt. Auch aus der ersten Fraktion (113°) kann man durch Behandeln mit kaltem Benzol und nachheriges Fällen durch Ligroin noch etwas *allo*-Amid erhalten, das fein krystallinische Blättchen bildet. Aus 6 g stabilem Amid erhält man 2.5 g reines Isocrotonsäure-amid, was einer Ausbeute von 41.6 ‰ entspricht.

0.0832 g Sbst.: 0.1723 g CO_2 , 0.0062 g H_2O . — 0.1104 g Sbst.: 15.5 ccm N (15°, 747 mm). — 0.1089 g Sbst.: 14.9 ccm N (8°, 765 mm).

C_4H_7ON . Ber. C 56.40, H 8.2, N 16.50.

Gef. » 56.48, » 8.33, » 16.21, 16.73.

Die Löslichkeit des labilen Amids beträgt in Benzol bei Zimmertemperatur 0.209 ‰. Löst man es in Benzol und belichtet es nach Zusatz von einer Spur Jod an der Uviollampe, so wird es nach ca. 2 Tagen zu einem beträchtlichen Prozentsatz in das stabile Amid zurückverwandelt, wodurch seine Zugehörigkeit zur Isoreihe erwiesen ist.

Belichtung von crotonsaurem Natrium und freier Crotonsäure in Wasser.

75 g Natriumcrotonat wurden in Wasser gelöst, sechs Wochen den Strahlen der Schottischen Quecksilberlampe ausgesetzt¹⁾. Das

¹⁾ Die Belichtung des Salzes und der freien Säure sind wahrscheinlich viel zu lange vorgenommen worden, weil anfangs noch immer mit der Möglichkeit einer Umlagerung gerechnet wurde.

nach dem Verdampfen des Wassers zurückbleibende, bei 100—110° getrocknete Salz wurde zweimal mit je 300 g absoluten Alkohols vier Stunden lang geschüttelt, die alkoholische Lösung abgesogen und auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft. Es hinterblieben 20 g Salz, die, nochmals getrocknet, mit 150 g Alkohol ausgezogen wurden und einen Rückstand von 18.2 g ergaben, der im Gegensatz zu dem stabilen Crotonat an der Luft stark Wasser anzog.

Die nicht gelösten 1.8 g, die nicht hygroskopisch waren, lieferten bei der Zerlegung durch Salzsäure reine, bei 72° schmelzende, feste Crotonsäure.

Die auftauchende Vermutung, daß das hygroskopische Salz β -oxy-buttersaures Natrium wäre, wurde bestätigt durch die Bestimmung des Natriumgehaltes und durch Silberbestimmungen des durch Umsetzung mit Silbernitrat nach Wislicenus¹⁾ dargestellten Silbersalzes.

0.4222 g Natriumsalz: 0.2347 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Na}$. Ber. Na 18.25. Gef. Na 18.00.

(Crotonat) $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$. » » 21.3.

0.2111 g Silbersalz: 0.0999 g Ag. — 0.1821 g: 0.0863 g Ag.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_3\text{Ag}$. Ber. Ag 51.18. Gef. Ag 51.08, 51.15.

$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Ag}$. » » 55.93.

Die Umwandlung der Crotonsäure in β -Oxy-buttersäure war zu 24 % vor sich gegangen. Viel geringer ist sie bei der Belichtung freier Crotonsäure in Wasser, da letztere selbst nach mehrwöchiger Bestrahlung nur 10 % der Oxysäure ergab, deren Isolierung ebenso wie oben in Form ihres Natriumsalzes geschah.

Belichtung von Crotonsäure in Methylalkohol.

90 g Crotonsäure wurden in Methylalkohol gelöst, vier Wochen lang den Strahlen der Uviolampe ausgesetzt. Danach wurde das Lösungsmittel vorsichtig verdunstet, die Säure genau mit Soda neutralisiert und die zur Trockne verdampfte Masse wiederholt mit absolutem Alkohol ausgezogen. Es lösten sich darin 12 g eines Natriumsalzes, das ebenfalls an der Luft zerfließlich war und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wurde. Nach Ausziehen mit Äther konnten 8 g einer Säure erhalten werden, die im Vakuum bei 20 mm Druck bei 117—118°, unter gewöhnlichem Druck bei 212—214° siedete.

Bei einem zweiten Versuch wurde bei nur dreiwöchiger Belichtung genau dieselbe Menge der gleichen Säure erhalten, die schon ihres hohen Siedepunktes und ihrer Unveränderlichkeit wegen beim Destillieren nicht Isocrotonsäure sein konnte.

¹⁾ A. 149, 211 [1869].

Während sich für Crotonsäure berechnet C = 55.8 % und H = 7 %, wurde als Mittel dreier Verbrennungen gefunden C = 50.53 % und H = 8.63, Zahlen, die sehr gut auf Methoxy-buttersäure passen.

0.1287 g Sbst.: 0.2384 g CO₂, 0.0992 g H₂O. — 0.1473 g Sbst.: 0.2730 g CO₂, 0.1138 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 0.2850 g CO₂, 0.1185 g H₂O.

C₅H₁₀O₃. Ber. C 50.85, H 8.48.
Gef. » 50.52, 50.54, 50.54, » 8.62, 8.64, 8.62.

Zur genauen Charakterisierung versuchten wir zuerst ein Bariumsalz herzustellen, doch hinterblieb es als zähe, nicht krystallinisch werdende Masse. Sodann wurde dies Bariumsalz mit Silbersulfat in das Silbersalz übergeführt, das nach dem Trocknen bei der Analyse ebenfalls auf β -Methoxy-buttersäure stimmende Zahlen ergab:

0.1691 g Silbersalz: 0.0754 g Ag.
C₅H₉O₃Ag. Ber. Ag 48.02. Gef. Ag 48.12.
C₄H₇O₂Ag. • • 55.98.

Zur weiteren Identifizierung stellten wir nach den Angaben von Purdie und Marshall¹⁾ β -Methoxy-buttersäureester dar, der bei 146—148° siedete und verseiften ihn mit methylalkoholischem Kali und etwas Wasser. Die erhaltene Säure siedete bei 214—216°, und genau denselben Siedepunkt zeigte nach sorgfältigem Trocknen und zweimaligem Destillieren unsere durch Belichtung gewonnene Substanz. Purdie und Marshall haben den Siedepunkt der freien Säure nicht angegeben, sondern nur Analysen ihrer Salze ausgeführt, vielleicht weil sie der Meinung waren, daß β -Methoxy-buttersäure überhaupt nicht unter gewöhnlichem Druck destillierbar sei. Das Verhalten der Methoxysäure ist ja auch auffallend, da β -Oxy-buttersäure nicht unter gewöhnlichem Druck, sondern nur im Hochvakuum destillierbar ist²⁾.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Säuren wurden sodann mit Methylalkohol und Schwefelsäure in die Methylester verwandelt, die beide wieder bei 146—148° siedeten.

Belichtung von Crotonsäure in Äthylalkohol.

Ebenso wie Methylalkohol lagert sich auch Äthylalkohol an Crotonsäure an, doch in noch geringerem Betrage. Die Isolierung geschah genau in derselben Weise, wie bei der Methoxy-buttersäure angegeben, aber die Ausbeute an β -Äthoxy-buttersäure betrug bei mehrwöchiger Belichtung nur 6.8 %. Die freie Säure läßt sich im Gegensatz zu dem niedrigeren Homologen nicht mehr unter gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destillieren, sondern zerfällt dabei in

¹⁾ Soc. 59, 476 [1891].

²⁾ E. Fischer und Scheibler, B. 42, 1221 [1909].

Crotonsäure und Äthylalkohol. Bei 14 mm Druck siedet sie unzersetzt bei 113°, und denselben Siedepunkt zeigt die synthetisch nach Purdie und Marshall¹⁾ dargestellte β -Äthoxy-buttersäure.

0.1437 g Sbst.: 0.2867 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₆H₁₂O₃. Ber. C 54.50, H 9.1.

Gef. » 54.41, » 9.2.

Aus der durch Belichtung gewonnenen Säure wurde durch Schwefelsäure und Alkohol der Äthylester hergestellt, der bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung bei 170° siedet. Genau denselben Siedepunkt zeigte der Ester der synthetischen Säure.

Rostock, April 1914.

258. R. Stoermer und H. Stockmann: Zur Kenntnis der Umlagerung β, γ -ungesättigter Säuren durch ultraviolettes Licht.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 14. Mai 1914.)

Zu den durch ultraviolettes Licht bewirkbaren Umlagerungen ungesättigter Säuren in ihre *allo*-Formen waren bisher β, γ -ungesättigte Säuren noch nicht herangezogen worden. Da deren Verhalten unter diesen Bedingungen von Interesse war, so wählten wir zu orientierenden Versuchen in dieser Gruppe die leicht zugängliche Phenyl-isocrotonsäure (Phenyl-vinyl-essigsäure), die, wie die Versuche lehrten, ihrer Umlagerung keinen wesentlich größeren Widerstand entgegensetzt als α, β -ungesättigte Säuren. Wenn uns auch die Isolierung der reinen *allo*-Säure in fester Form nicht gelungen ist, da die durch Belichtung gewonnene Säure ein zähes Öl bildet, so war es doch unschwer möglich, diese Säure in ihr krystallisierendes Amid zu verwandeln, das durch Rückumlagerung in das Amid der stabilen Säure übergeführt werden konnte. Damit war bewiesen, daß es sich bei der Belichtung nicht etwa um eine Verschiebung der Doppelbindung in die α, β -Stellung handelte, sondern daß wirklich die stereoisomere Phenyl-vinyl-essigsäure gebildet war. Es ist dies auch schon aus dem Grunde wahrscheinlich, weil nach den Untersuchungen von Fichter und Probst²⁾ die α, β -ungesättigten Säuren in allen Fällen eine niedrigere Dissoziationskonstante besitzen als die $\Delta^{\beta, \gamma}$ -Säuren und somit, wie Roth und Stoermer³⁾ gezeigt haben, auch stets die energie-

¹⁾ loc. cit.

²⁾ A. 348, 256 [1906].

³⁾ B. 46, 260 [1913]