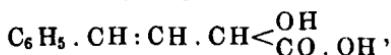


Mittheilungen.

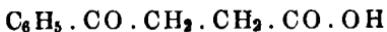
485. Rudolph Fittig: Ueber die Umwandlung ungesättigter α -Oxysäuren in die isomeren γ -Ketonsäuren.

(Eingegangen am 7. November.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass die aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds mit verdünnter Salzsäure bereitete Säure nicht Phenoxyacrytansäure



wie alle Chemiker, die sich damit beschäftigt haben, annahmen, sondern Benzoylpropionsäure



ist. Bei der Fortsetzung dieser Versuche hat sich nun ergeben, dass die von Tiemann u. Biedermann²⁾ beschriebenen Verbindungen sämmtlich Derivate der Benzoylpropionsäure sind. Wir erhielten sie in gleicher Weise auch aus Benzoylpropionsäure, die aus Bernsteinäure-Anhydrid und Benzol mit Aluminiumchlorid dargestellt war. Selbstverständlich aber sind sie ganz anders constituirt, als Tiemann u. Biedermann glaubten. Ich gebe darauf hier nicht näher ein, weil ich schon in der nächsten Zeit über alle diese Versuche in Liebig's Annalen ausführlich berichten werde.

Heute möchte ich nur mittheilen, dass es uns (Hrn. Max Ginsberg und mir) jetzt durch eine geringe Abänderung des Verfahrens gelungen ist, auch die wirkliche Phenoxyacrytansäure darzustellen. Sie bildet sich ausschliesslich, wenn man der ätherischen Lösung des reinen Zimmtaldehyd-Cyanhydrins unter Abkühlung mit Eiswasser so viel concentrirte Salzsäure hinzufügt, als sich beim Umschütteln damit mischt, und das Ganze so lange (einige Tage) bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenem Gefäss stehen lässt, bis sich kein Salmiak mehr abscheidet. Die so gebildete Säure schmilzt constant bei 137°, d. i. 20° höher als die Benzoylpropionsäure, sie ist in ihren Löslichkeitsverhältnissen, allen sonstigen Eigenschaften und auch in ihren Salzen durchaus verschieden von der Benzoylpropionsäure. Beim Kochen mit ganz verdünnter (7 procentiger) Salzsäure geht sie glatt und nahezu quantitativ in Benzoylpropionsäure über.

Um zu erfahren, ob diese in so hohem Grade auffällige Umlagerung auch in andern Fällen stattfindet oder ob etwa der vorhandene Benzolring dabei von irgend welchem Einfluss ist, habe ich gleich-

¹⁾ Diese Berichte 28, 1724.

²⁾ Diese Berichte 24, 4065 und 4074.

zeitig in Verbindung mit Hrn. Milton Schaak die aus dem Cyanhydrin des Crotonaldehyds entstehende Säure eingehend studirt. Vor längerer Zeit¹⁾ hat sich Lobry de Bruyn schon einmal mit diesem Gegenstand beschäftigt, aber er hat weder das Cyanhydrin noch die daraus gebildete Säure rein dargestellt, vielmehr nur aus der Analyse eines Baryumsalzes geschlossen, das letztere nach der Formel C₅H₈O₃ zusammengesetzt sei.

Schon bei unsren ersten Versuchen mit dem rohen Cyanhydrin erhielten wir beim Kochen mit verdünnter Salzsäure ein Säuregemisch, in welchem sich mittels Phenylhydrazin die Gegenwart von Lävulin-säure mit aller Sicherheit nachweisen liess. Wir haben dann, allerdings nicht ohne Mühe und erst nach oft wiederholten und abgeänderten Versuchen das reine Crotonaldehyd-Cyanhydrin bereitet. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche sich leicht, selbst bei der Destillation im Vacuum, theilweise in Crotonaldehyd und Blausäure spaltet. Behandelt man dieses reine Cyanhydrin in der oben beschriebenen Weise in ätherischer Lösung mit Salzsäure in der Kälte, so bildet sich eine durch ihre Salze ausgezeichnet gut charakterisirte Säure C₅H₈O₃, welche wohl zweifellos die α -Oxypentensäure

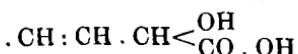


ist. Wir haben diese Säure nicht in krystallisirtem Zustande, sondern nur als dicken farblosen Syrup erhalten. Wie andere α -Oxysäuren spaltet sie schon im Vacuum langsam Wasser ab, verliert beständig an Gewicht, und die anfangs in jedem Verhältniss in Wasser lösliche Säure löst sich nach längerem Stehen im Vacuum nicht mehr klar, sondern scheidet beim Uebergiessen mit Wasser kleine Oeltröpfchen ab. Sie giebt mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, vereinigt sich, in Chloroform gelöst, aber mit 1 Mol. Brom zu einem gut krystallisirenden Additionsproduct. Durch alle diese Eigenschaften ist die Säure wohl als eine ungesättigte Oxysäure gekennzeichnet. Von der Lävulinsäure ist sie fast in allen Eigenschaften verschieden, aber sie lässt sich äusserst leicht in diese umwandeln. Man braucht nur ihr gut krystallisires, in Alkohol ganz unlösliches Calciumsalz mit überschüssiger verdünnter Salzsäure einige Stunden am Rückflussküller zu kochen, nach dem Erkalten mit Aether auszuschütteln und die so gewonnene Säure wieder in das Calciumsalz zu verwandeln, so erhält man jetzt ein in Alkohol vollständig lösliches Salz, welches daraus in Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisiert. So verhält sich bekanntlich das lävulinsaure Calcium. Um jede Täuschung auszuschliessen, haben wir aus diesem Salz aber

¹⁾ Bull. soc. chim. 42, 159; diese Berichte 17, Ref. 478.

auch die Säure isolirt. Sie war so rein, dass sie im Vacuum selbst bei Sommertemperatur krystallinisch erstarrte und nachher bei 33° schmolz. Mit Phenylhydrazin gab sie das charakteristische Hydrazon der Lävulinsäure.

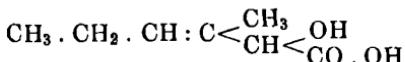
Nach diesen Versuchen scheint es eine allgemein gültige Reaction zu sein, dass α -Oxysäuren, welche die Gruppe



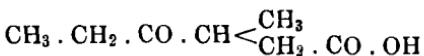
enthalten, sich beim Kochen mit verdünnter Salzsäure durch Umlagerung dieser Gruppe in



in die isomeren γ -Ketonsäuren umwandeln, und es lässt sich mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass auch die von Johanny¹⁾ aus dem Cyanhydrin des Methylätbylacroleïns dargestellte, Oxypropylidenbuttersäure genannte Säure



beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in die isomere Dimethyl-Lävulinsäure



übergehen wird. Es wäre erwünscht, wenn Hr. Johanny diesen Versuch ausführen möchte. Ich habe die Absicht die aus den Cyanhydrinen ungesättigter Ketone entstehenden Säuren auf ihre Umlagerungsfähigkeit zu prüfen.

Ueber den chemischen Vorgang, der bei dieser so sehr überraschenden Umlagerung stattfindet, lässt sich im Augenblick kaum etwas sagen, wenn man sich nicht auf allgemeine Bemerkungen beschränken oder zu vagen Hypothesen seine Zuflucht nehmen will; denn die Umlagerung erfolgt so rasch, so glatt und, wie es scheint, ohne Bildung von einigermaassen beständigen intermediären Producten.

¹⁾ Wiener Monatshefte 11, 399 und 15, 415.