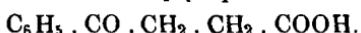


486. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Bildung der Desyl-essigsäure aus Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd.

(Eingeg. am 21. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Fittig¹⁾ hat im vergangenen Jahre die überaus interessante Entdeckung gemacht, dass die aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds durch Kochen mit Salzsäure entstehende Oxysäure, die bis dahin allgemein für Phenoxyacrytansäure angesehen worden war, identisch ist mit Benzoylpropionsäure.

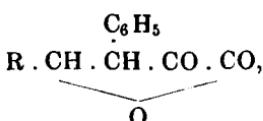
Damit war eine der merkwürdigsten intramolekularen Umlagerungen constatirt; denn da das Cyanhydrin sicher die Formel $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH < \begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix}$ besitzt, musste man annehmen, dass die bei der Zersetzung des Cyanids zuerst entstehende Säure $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$ durch Wanderung von Sauerstoff und Wasserstoff in die isomere Benzoylpropionsäure übergehe:



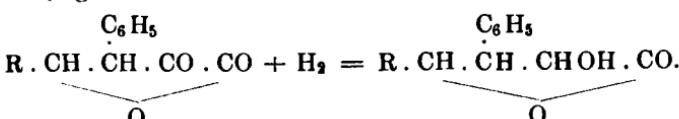
Es erschien mir nun wahrscheinlich, dass sich diese Reaction nicht nur bei den ungesättigten Hydroxysäuren mit der Gruppe $R \cdot CH:CH \cdot CHO \cdot COOH$ nachweisen lassen werde, sondern auch bei den $\alpha\gamma$ -Dihydroxysäuren mit der Gruppe $R \cdot CHO \cdot CH_2 \cdot CHO \cdot COOH$ resp. den daraus abzuleitenden Lactonen:



Damit beschäftigt, die seinerzeit von Knight und mir²⁾ beschriebenen Oxylactone der Formel:



welche bei der Condensation von Phenylbrenztraubensäure und Aldehyden entstehen, in Gemeinschaft mit Hrn. Lux einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, richtete ich mein Hauptaugenmerk auf die Reduction dieser Lactone, in der Hoffnung, die folgende Reaction bewerkstelligen zu können:



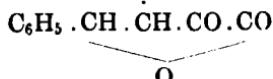
¹⁾ Diese Berichte 28, 1724.

²⁾ Diese Berichte 27, 2222.

Aus den so entstehenden Hydroxylactonen sollten dann γ -Ketonsäuren gebildet werden:



$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ gesetzt ergibt die Formel der Desylessigsäure oder β -Phenylbenzoylpropionsäure. Um zu dieser zu gelangen, musste ich also von dem Lacton:



ausgehen, welches, wie l. c. beschrieben, aus Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd entsteht.

Die Reduction dieses Lactons wurde vorläufig durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig bewerkstelligt, soll aber auch noch mit anderen Reductionsmitteln versucht werden. Wie leicht festzustellen war, findet Reduction statt, führt aber nicht zu dem Lacton, sondern zu dem Zinksalz einer der Analyse nach acetylirten ungesättigten Monohydroxysäure. Als diese Säure nun zur Abspaltung der Acetylgruppe mit Salzsäure gekocht wurde, ergab sie eine Säure, die den Schmelzpunkt 162^0 zeigte und der Analyse nach Desylessigsäure sein musste. Knoevenagel¹⁾ gibt an, dass die Desylessigsäure aus Alkohol in anscheinend regulären Krystallen abgeschieden werde. Ich habe deshalb meine Säure ebenfalls aus Alkohol krystallisiert und erhielt so die schönsten, anscheinend regulären Octaëder.

Hr. Dr. Bruhns, der so freundlich war, die Krystalle zu messen, theilt mir darüber Folgendes mit:

Die untersuchten Krystalle sind tetragonal.

$$a : c = 1 : 0,93742.$$

	gemessen	berechnet
111 : 111	$68^0 42'$	—
111 : 111	$74^0 46'$	$74^0 54'$

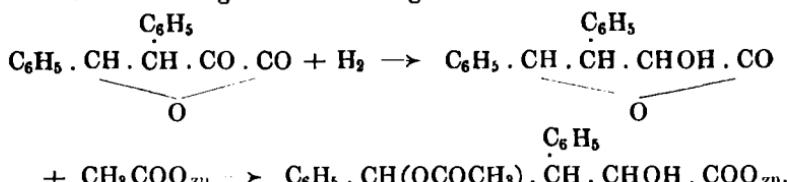
Auftretende Formen: $P\{111\}$, selten und sehr klein $0P\{001\}$.

Hiernach findet also eine grosse Annäherung an das reguläre System statt.

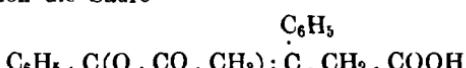
Um nun aber ganz sicher zu gehen, bat ich Hrn. Collegen Knoevenagel, mir eine Probe der von ihm seinerzeit gewonnenen Desylessigsäure zum Vergleiche zu übersenden. Derselbe entsprach meiner Bitte in liebenswürdigster Weise, wofür ich ihm meinen besten Dank sage, und übersandte mir eine Probe Desylessigsäure, welche bei der krystallographischen Untersuchung vollständige Uebereinstimmung mit meiner Säure zeigte.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1351.

Die Bildung der Desylessigsäure aus dem angegebenen Oxylacton dürfte durch die folgenden Zwischenglieder erklärt werden:



Durch das Kochen mit Eisessig findet dann wahrscheinlich gleich die Wasserabspaltung und die intramolekulare Verschiebung statt, deren Endstation die Säure



ist, welche in leicht verständlicher Weise durch Zersetzung mit Salzsäure übergeht in die ungesättigte γ -Hydroxysäure, die dann endlich der sogenannten Erlenmeyer'schen Regel folgend die Desylessigsäure ergibt.

Mit der Verwirklichung dieser Reaction ist nun ein Weg ange deutet, um von α -Ketonsäuren zu γ -Ketonsäuren bestimmter Constitution zu gelangen, und ich habe die Absicht, diese Reaction noch bei einigen anderen Oxylactonen zu untersuchen.

Vor der angegebenen Untersuchung von Knight und mir haben bereits Claisen¹⁾ und W. Wislicenus²⁾ den unseren analogen Oxylactone unter Händen gehabt. Letzterer beschreibt auch die Reduction seines Oxylactons aus Oxalessigester und Benzaldehyd, wobei er das Lacton einer $\alpha\gamma$ -Hydroxysäure erhalten hat. Diese letztere Substanz möchte ich ebenfalls darstellen und versuchen, sie durch Kochen mit Salzsäure eventuell in Benzoylpropionsäure zu verwandeln.

Ferner sei erwähnt, dass ich die von Claisen u. Claparède³⁾ ausgeführte Condensation von Brenztraubensäure und Benzaldehyd aufs Neue in Angriff genommen habe, um zu sehen, ob hierbei kein Oxylacton gebildet wird, wie bei der phenylierten Säure. Wie ich bereits gefunden, werden neben der syrupösen Säure zwei krystallische Producte erhalten, deren eines man wohl als das gesuchte Oxylacton auffassen könnte. In welcher Weise sich diese Substanz sowie die Cinnamylameisensäure bei der Reduction verhalten, müssen weitere Versuche ergeben.

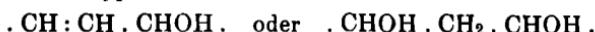
Bei der Betrachtung dieser Fittig'schen Umlagerung hat sich mir endlich die Frage aufgedrängt, ob die Carboxylgruppe für das Zustandekommen der Reaction nothwendig sei, oder ob sich vielleicht

¹⁾ Diese Berichte 24, 116.

²⁾ Diese Berichte 26, 2144.

³⁾ Diese Berichte 14, 2472.

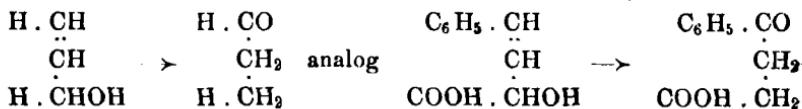
auch Fälle aufzufinden lassen würden, wo Körper ohne Carboxylgruppe aber mit der Gruppe



analog zu reagiren vermöchten.

Der einfachste Körper mit ersterer Gruppe ist der Allylalkohol:
 $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \text{OH}$.

Wie nun Salomon¹⁾ gefunden hat, giebt der Allylalkohol beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren neben Propionaldehyd Methyläthylacrolein. Die Entstehung dieser Körper lässt sich mit Hilfe der Fittig'schen Umlagerung ohne Schwierigkeit wie folgt verstehen:



Der primär gebildete Propionaldehyd aber condensirt sich zum Theil weiter zu Methyläthylacrolein.

Hieraus scheint mir hervorzugehen, dass diese Umlagerung einer ziemlichen Verallgemeinerung fähig ist.

Strassburg i. E., October 1896.

487. H. v. Pechmann und A. Nold: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf Phenylsenföl.

(4. Mittheilung über Diazomethan.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 29. October.)

Die Neigung der Aethylengruppe, Diazoessigester unter Bildung ringförmiger Complexen zu addiren (Curtius, Buchner), erstreckt sich, wie der Eine von uns gezeigt hat, auch auf das Diazomethan, welches nur mit viel grösserer Leichtigkeit reagirt. Dass dieser Vorgang nicht auf die Aetylbenzylbindung beschränkt ist, sondern auch bei anderen doppelt gebundenen Atompaaren stattfinden kann, war von vornherein wahrscheinlich. Ueber das Verhalten der Gruppe C:S gegen Diazomethan soll in den folgenden Zeilen berichtet werden.

Vor einiger Zeit wurde mitgetheilt²⁾ und durch vorläufige Analysen belegt, dass Phenylsenföl und Diazomethan sich mit einander verbinden. Die Reaction dürfte für Senföle eine allgemeine sein; da Phenylsenföl am leichtesten krystallisirende Producte liefert, wurde die Untersuchung an diesem ausgeführt.

¹⁾ Diese Berichte 20, Ref. 699.

²⁾ Diese Berichte 28, 861.