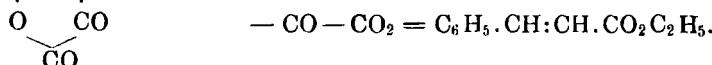
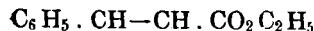


Das nächst höhere homologe Lacton dagegen destillirt zum grössten Theil unverändert über, doch dürfte durch Drucksteigerung bei der Destillation dieselbe Zersetzung erreicht werden.

In derselben Weise wird wohl auch die Bildung von Zimmtester, welche W. Wislicenus¹⁾ bei der Destillation des Kupfersalzes seines Ketophenylparaconsäureesters beobachtet hat, zu verstehen sein:



Die Untersuchung über die α -Oxolactone wird fortgesetzt. Aus der gewöhnlichen Brenztraubensäure habe ich mit Benzaldehyd zwei Lactone erhalten, deren eines die Zusammensetzung $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$ zeigt und sich durch eine prachtvoll gelbe Farbe auszeichnet.

382. E. Erlenmeyer jun. und M. Lux²⁾:
Ein Beispiel der Ueberführung einer $\alpha\gamma$ -Dihydroxysäure in die entsprechende γ -Ketonsäure.

(Eingegangen am 12. August.)

Wie in der vorigen Abhandlung erwähnt, haben wir die Reduction des α -Oxo- $\beta\gamma$ -diphenylbutyrolactons in erster Linie unternommen in der Absicht, durch die Darstellung des Hydroxylactons einen weiteren Beweis für die Constitution des Oxolactons zu erhalten. Da es nur bei der Reduction mit Natriumamalgam gelingt, zu dem gewünschten Hydroxylacton zu gelangen, so möge dieser Versuch zuerst beschrieben werden, obwohl die Reduction mit Zink und Eisessig vor demselben ausgeführt wurde.

Reduction des α -Oxo- $\beta\gamma$ -diphenylbutyrolactons mit Natriumamalgam.

6 g reines Lacton wurden fein pulverisiert, in Wasser suspendirt und mit der zwölffachen der berechneten Menge Natriumamalgam (4 pCt.) unter Abkühlung nach und nach versetzt.

Die überschüssige Natronlauge wurde fortwährend mit Salzsäure abgestumpft, sodass die Lösung immer schwach alkalisch blieb.

Das Ende der Reaction lässt sich erkennen durch das Verschwinden der Grünfärbung mit Eisenchlorid. Zu dem Zwecke werden von Zeit zu Zeit Proben der alkalischen Flüssigkeit mit Salz-

¹⁾ Diese Berichte 26, 2144.

²⁾ cf. Dissertation, Strassburg i. Els. 1898.

säure angesäuert, filtrirt und der Rückstand auf dem Filter in alkoholischer Lösung mit FeCl_3 versetzt, wobei Grünfärbung auftritt, so lange noch nicht Alles reducirt ist.

Nach beendeteter Reduction wurde vom Quecksilber abgegossen, in ein Becherglas filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, einmal aufgekocht und rasch abgekühlt. Als bald schied sich eine syrupöse Substanz ab, zu deren volliger Abscheidung mit einem Glasstab heftig umgerührt wurde. Die Lösung wurde dann abgegossen.

Die syrupöse Substanz wurde in Aether aufgenommen, der Aether verdunstet und der Rückstand im Vacuum getrocknet. Der getrocknete Rückstand wurde mit wenig kaltem Aether angerührt und verwandelte sich dabei in eine weisse, krystallinische, in kaltem Aether schwer lösliche Masse, welche abgesaugt und mit Aether gewaschen wurde. Nach dem Trocknen wurde sie in Chloroform gelöst und die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Ligroin versetzt. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse verzweigte Nadeln aus, die nach öfterem Krystallisiren bei 127° schmolzen. Die abgesaugte ätherische Lösung wurde ebenso behandelt.

Aus der von der syrupösen Substanz abgegossenen salzsäuren Lösung krystallisierten zwei Körper aus, der eine in strauchartig verwachsenen Krystallen, der andere in schönen, farblosen Prismen. Die beiden Körper wurden durch Auslesen getrennt. Ersterer zeigte sich nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform und Ligroin mit dem oben erwähnten Körper identisch und schmolz bei 127° , während der letztere Körper den Schmp. 170° zeigte.

Das salzsäure Filtrat beider Körper wurde zur Untersuchung auf vorhandene Säuren und Lactone mit Soda gesättigt und mit Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen. Der Aether enthielt von dem bei 170° schmelzenden Körper, der aus Alkohol in kurzen, dicken, wohlausgebildeten Krystallen erhalten wurde.

Beide Körper sind schwer löslich in Wasser, Aether und Ligroin, leichter in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform. Mit FeCl_3 geben sie keine Grünfärbung. Sie stellen beide neutrale Körper vor und gaben bei der Analyse die folgenden Zahlen:

a) Körper vom Schmelzpunkt 127° .

Ber. für das Hydroxylacton:

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.76, 75.86, » 6.08, 5.60.

b) Körper vom Schmelzpunkt 170° .

Ber. für das Hydroxylacton:

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Ber. C 75.59. H 5.51.
Gef. » 75.44, 75.49, » 5.58, 5.60.

Somit entstehen bei der Reduction zwei isomere Hydroxylactone, deren Verschiedenheit auf stereochemischem Wege zu erklären ist.

Hr. Privatdozent Dr. Brähns hatte die Freundlichkeit, die schönen Krystalle des hochschmelzenden Lactons zu messen und theilte uns darüber Folgendes mit:

Krystalsystem: monoklin.
 $a : b : c = 4.5713 : 1 : 4.8253$
 $\beta = 74^\circ 9'$.

Beobachtete Formen: $0P$ (001); $+P\infty$ (101); $-P\infty$ (101); $\infty P\infty$ (100); $+P$ (111).

Die kleinen nadelförmigen Krystalle sind nach der b -Axe gestreckt. $\infty P\infty$ ist gewöhnlich vorherrschend, manchmal auch $0P$.

	Gemessen	Berechnet
$001 : \bar{1}01$	$* 50^\circ 53'$	
$101 : \bar{1}00$	$* 54^\circ 59'$	
$100 : 101$	$38^\circ 28'$	$38^\circ 14'$
$101 : 001$	$35^\circ 41'$	$35^\circ 54'$
$\bar{1}01 : \bar{1}11$	$* 75^\circ 48'$	
$\bar{1}11 : 111$	$28^\circ 20'$	$28^\circ 24'$
$001 : \bar{1}11$	$80^\circ 39'$	$80^\circ 6'$
$\bar{1}00 : 111$	$81^\circ 46'$	$81^\circ 54'$

Die Krystalle sind farblos durchsichtig. Die Ebene der optischen Axen ist normal zur Symmetrieebene. Auf $0P$ tritt die spitze Bisectrix schief (nach hinten geneigt) aus.

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Spaltbarkeit nach $0P$ ziemlich vollkommen.

Das mit Soda gesättigte und zur Gewinnung der Lactone ausgeätherte Filtrat wurde zur Untersuchung auf Säuren mit Salzsäure wieder angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aether hinterliess einen Rückstand, der, im Vacuum getrocknet, aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin in weissen Nadeln krystallisierte. Die Substanz zeigte den Schmp. 97° , welchen Erlenmeyer sen. für die Phenyl- α -milchsäure angibt.

Bei der Verbrennung wurden die folgenden Werthe erhalten:

$$C_9H_{10}O_3. \quad \text{Ber. C } 65.06, H 6.03. \\ \text{Gef. } \approx 65.16, \approx 6.82.$$

Das Silbersalz ergab 39.23 pCt. Silber statt 39.56 pCt.

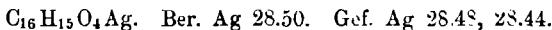
Die Entstehung der Phenyl- α -milchsäure ist auf eine theilweise Zersetzung des Oxolactons in Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd und darauffolgende Reduction der Phenylbrenztraubensäure zurückzuführen.

Die beiden erhaltenen Hydroxylactone werden leicht durch Natriumhydrat oder Barythhydrat in die Salze der zugehörigen $\alpha\gamma$ -Dihydroxysäuren übergeführt. Das Natriumsalz, welches aus dem niedrig schmelzenden Lacton entsteht, ist sehr viel schwerer löslich, als das

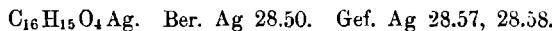
aus dem hochschmelzenden Lacton zu gewinnende Salz. Diese Verschiedenheit in der Löslichkeit der Salze kann zur Trennung beider Substanzen mit Vortheil verwendet werden.

Zur Darstellung der Silbersalze der beiden Dihydroxysäuren wurde wie folgt verfahren.

Je 0.5 g der reinen Lactone wurden, fein gepulvert, in Wasser suspendirt und mit Baryhydrat so lange gekocht, bis alle Substanz in Lösung gegangen war. Das überschüssige Baryhydrat wurde mit Kohlensäure ausgefällt, das kohlensaure Baryum abfiltrirt und das Filtrat zur Vertreibung der gelösten Kohlensäure einige Zeit gekocht und nochmals filtrirt. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des aus dem niedrig schmelzenden Lacton erhaltenen Baryumsalzes fiel das Silbersalz als weisser, käsiger Niederschlag, der vor Licht geschützt, abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird, da er sich sonst rasch färbt.



Das aus dem hochschmelzenden Lacton auf die gleiche Weise zu erhaltende Silbersalz fällt als weisser, flockiger Niederschlag.



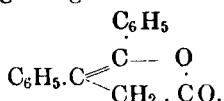
Ueber die Reduction des α -Oxo- $\beta\gamma$ -diphenylbutyrolactons mit Zinkstaub und Eisessig.

Ueber diese Versuche ist bereits kurz berichtet worden¹⁾.

Die Reduction wurde wie folgt ausgeführt:

5 g reines Lacton wurden in 100 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 5 g Zinkstaub einen halben Tag am Rückflusskühler gekocht. Danach wurden wieder 5 g Zinkstaub zugegeben und abermals einen halben Tag gekocht. Diese Operation wurde viermal wiederholt und mit der letzten Portion Zinkstaub einen ganzen Tag gekocht, um möglichst alles Zink aufzubrauchen.

Nach dem Erkalten wurde filtrirt und das Filtrat über Aetzkali von der Essigsäure befreit, wobei ein geringer Rückstand blieb. Der selbe wurde mit Salzsäure versetzt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde mit Soda durchgeschüttelt, getrennt und verdunstet. Der Rückstand krystallisierte aus Alkohol in prismatischen Krystallen, die den Schmp. 151.5° zeigten und sich als identisch erwiesen mit dem von Klingemann²⁾ durch Erhitzen der Desylessigsäure erhaltenen ungesättigten Lacton von der Formel:



¹⁾ Diese Berichte 29, 2585.

²⁾ Ann. d. Chem. 269, 134.

Die Sodalösung wurde angesäuert und mit Aether extrahirt. Der Aetherrückstand ergab, aus Alkohol krystallisiert, schöne octaëdrische Krystalle vom Schmp. 162°, die sich identisch erwiesen mit der Desylessigsäure.

Da also bei der Reduction mit Zink und Eisessig direct Desylessigsäure auftritt, so hätten wir auch ohne die Bekanntschaft mit der von Fittig¹⁾ beobachteten Umwandlung der Phenyl- α -oxycroton-säure in Benzoylpropionsäure ein Beispiel dieser merkwürdigen Um-lagerung auffinden müssen.

Nach Japp und Miller²⁾ zeichnet sich die Desylessigsäure durch ihre Beständigkeit gegen Reductionsmittel aus, sodass es nicht auf-fällig sein kann, dass sie in der Reductionsflüssigkeit aufgefunden wird.

Der Rückstand von der Filtration der essigsauren Lösung nebst dem im Kolben zurückgebliebenen Klumpen wurde in einem Mörser pulverisiert. Die gepulverte Masse wurde zur Entfernung des essig-sauren Zinks und der Essigsäure mit Wasser ausgezogen.

Die in Wasser unlösliche Substanz bestand aus dem Zinksalz einer Säure und Zinkstaub; dieses Zinksalz ist schwer löslich in Wasser und Eisessig, löslich in heissem Alkohol. Um es von dem Zink zu trennen, wurde mit Natronlauge behandelt und so viel Ueberschuss an Natronlauge zugesetzt, bis das ausgeschiedene Zinkhydroxyd in Lösung gegangen war und dann von dem Zink durch Asbest filtrirt. Das Filtrat wurde angesäuert. Ein Theil der Säure fiel direct aus, während ein anderer Theil erst nach längerem Stehen in feinen Nadeln heraustrat. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und nach dem Trocknen aus Chloroform und Ligroin krystallisiert. Wir erhielten so die Substanz in feinen, weissen Nadeln, welche bei 125° schmolzen. So lange die Substanz nicht ganz rein ist, hat sie Neigung sich in Wärzchen abzuscheiden. Aus dem Zinkrückstand kann noch etwas von der Säure erhalten werden.

Die Verbrennung der bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab die folgenden Resultate³⁾.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.59, H 5.51.
Gef. » 75.30, 75.70, 75.35, 75.51, » 5.89, 5.50, 5.77, 5.91.

Die Analyse des Silbersalzes, welches sich auf Zusatz von Silber-nitrat zur Lösung des Baryumsalzes als weisser, körniger Niederschlag abscheidet, ergab folgendes Resultat:

$C_{16}H_{13}O_3Ag$. Ber. C 53.18, H 3.60, Ag 29.91.
Gef. » 52.82, » 3.70, » 29.87, 29.75.

¹⁾ Diese Berichte 28, 1724.

²⁾ Diese Berichte 18, 186.

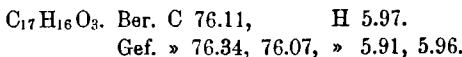
³⁾ Die ersten beiden Analysen hatten zu niedere Zahlen ergeben, welche auf die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ stimmten.

Die Säure ist also isomer mit den zwei bei der Reduction mit Natriumamalgam entstehenden Hydroxylactonen und der Desylessigsäure. Ein Hydroxylacton konnte selbst in den letzten Mutterlaugen nicht aufgefunden werden.

Die Säure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol. Ihr Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Dass die Substanz thatsächlich eine Säure ist, wird ausser durch die saure Reaction, durch die Thatsache bewiesen, dass sie einer ätherischen Lösung mit einer Lösung von Natriumbicarbonat vollständig entzogen wird. Ihre alkoholische Lösung giebt mit FeCl_3 keine Färbung.

Zur weiteren Charakterisirung wurde der Methylester dargestellt, und zwar einmal aus dem Natriumsalz mit Jodmethyl und das andere Mal durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung.

2 g der reinen Säure wurden in absolutem Alkohol gelöst und dazu Natriumalkoholat bis zur schwach alkalischen Reaction hinzugegeben. Nach Zusatz von etwas mehr, als der berechneten Menge Jodmethyl wurde längere Zeit auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Hierauf wurden der Alkohol und unverändertes Jodmethyl abdestillirt. Der Rückstand wurde in einem Schüttelzylinder mit Wasser und etwas Soda behandelt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung hinterliess einen alsbald krystallinisch werdenden Rückstand, welcher nach dem vollkommenen Trocknen aus heissem Ligroin umkrystallisiert wurde. Es wurden so weisse, glänzende, concentrisch gruppierte Nadeln erhalten, welche bei 89° schmolzen. Die Substanz wurde bei 60° getrocknet und gab bei der Verbrennung die erwarteten Zahlen:



Der Ester ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroin.

Durch Barytwasser wird er leicht verseift und die Säure regenerirt.

Derselbe Ester wurde erhalten, als man 0.5 g Säure in 10 ccm Methylalkohol gelöst unter Abküblung mit Salzsäuregas sättigte. Nach zwölfständigem Stehen wurde mit Wasser verdünnt und der entstandene Ester in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt, abgehoben, getrocknet und destillirt. Der Rückstand, aus Ligroin krystallisiert, zeigte dieselbe Art der Krystallisation, denselben Schmelzpunkt von 89° und verhielt sich auch sonst wie der auf andere Weise erhaltene Ester.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass es sich um eine wirkliche Carbonsäure handelt und nicht etwa ein Hydroxylacton mit säureähnlichen Eigenschaften vorliegt.

Ferner wurde 1 g Säure in einem mit Tropftrichter und Chlorcalciumrohr versehenen Cylinder in möglichst wenig Chloroform in der Kälte gelöst und aus dem Trichter die berechnete Menge Brom in zehnprozentiger Chloroformlösung langsam zufliessen gelassen. Die einfallenden Tropfen entfärbten sich langsam.

Das entstandene Dibromid blieb nach dem Verdunsten des Chloroforms in einer Schale als weisser Rückstand zurück, welcher die verlangte Gewichtszunahme zeigte.

Bei der Krystallisation aus Chloroform und Ligroin wurden zweierlei Krystalle erhalten: wasserhelle, quadratische Tafeln, die bei $140 - 144^{\circ}$ sich unter Bräunung zersetzen, und filzige, weisse Nadeln, welche bereits bei 90° braun wurden und sich bei 105° zersetzen.

Brombestimmungen ergaben zu niedrigen Bromgehalt. Das Studium der Bromadditionsproducte wird fortgesetzt.

Ueber die Umwandlungen, welche die Säure $C_{16}H_{14}O_3$ und die beiden Hydroxylactone beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Eisessig erfahren.

1. Säure $C_{16}H_{14}O_3$, Schmp. 125° .

Wie bereits oben bei der Reduction des Oxolactons erwähnt wurde, bilden sich stets neben der Säure $C_{16}H_{14}O_3$ wechselnde Mengen von einem indifferenten, bei 151.5° schmelzenden Körper, der sich identisch erwies mit dem von Klingemann¹⁾ zuerst dargestellten Diphenylcrotonlacton und einer Säure, welche identisch ist mit der von Knoevenagel²⁾ aus Desoxybenzoënatrum und Monobromessigester erhaltenen Desylessigsäure.

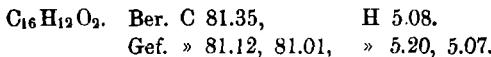
Auf Grund dieser Beobachtung musste ein genetischer Zusammenhang zwischen diesen drei Körpern vermutet werden, eine Vermuthung, die sich leicht bestätigen liess.

Bei einem Reductionsversuch mit Zink und Eisessig wurde das entstandene Zinksalz nebst Zinkacetat und unverändertem Zinkstaub nicht wie oben angegeben behandelt, sondern mit verdünnter Salzsäure übergossen. Hierbei schied sich die Säure als flockiger Niederschlag aus. Die salzaure Flüssigkeit, welche den Niederschlag und zugleich auch die aus dem Zinkacetat gebildete Essigsäure enthielt, wurde ausgeäthert. Nach dem Verjagen des Aethers blieb die Säure $C_{16}H_{14}O_3$ in der mitausgeätherten Essigsäure gelöst. Zur Vertreibung der letzteren wurde auf dem Wasserbad erhitzt, bis schliesslich ein Syrup zurückblieb, der mit Soda behandelt wurde. Es ging nur ein sehr geringer Theil in die Sodalösung, während sich eine grosse Menge eines indifferenten Körpers abschied, welcher, aus absolutem Alkohol krystallisiert, in schönen Prismen vom Schmp. 151.5° erhalten

¹⁾ Ann. d. Chem. 269, 134.

²⁾ Diese Berichte 21, 1350.

wurde. Der Körper erwies sich identisch mit dem Klingemann-schen Diphenylcrotonlacton, wie auch die Analyse ergab:

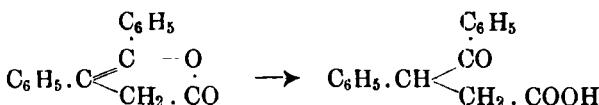


Aus der Sodalösung konnte eine geringe Menge Desylessigsäure erhalten werden.

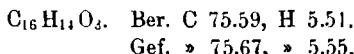
Aus der ursprünglich vorhandenen Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ war also bereits durch die Essigsäure zum grössten Theil das Diphenylcrotonlacton, neben wenig Desylessigsäure, entstanden.

Beim Kochen des Diphenylcrotonlactons mit verdünnter Salzsäure oder Eisessig entsteht glatt Desylessigsäure.

Danach entsteht aus der Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ zuerst das ungesättigte Lacton und daraus die Desylessigsäure¹⁾:



Die gleichen Umwandlungsproducte wurden erhalten nach fünfständigem Kochen der reinen Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler. Anfangs schmilzt die Säure zu einem Oele zusammen, alsbald aber beginnen derbe Krystalle an den Gefäßwänden empor zu steigen. Zugleich zeigte sich auch ein flüchtiger Körper, der jedoch seiner äusserst geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte. Die entstandenen Substanzen wurden mit Aether extrahirt und nach dem Verjagen des Aethers aus Alkohol krystallisiert. Dabei schieden sich, neben schönen Octaëdern vom Schmp. 162° , Nadelchen vom Schmp. 151.5° ab. Die erstere Substanz ist ihrem Schmelzpunkt nach, ihrer sauren Natur nach und auf Grund der schon früher mitgetheilten Krystallmessung und endlich auf Grund der Analyse Desylessigsäure: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.



Die Substanz vom Schmp. 151.5° war Diphenylcrotonlacton.

Um den Einfluss der Concentration der angewandten Säure auf die Umlagerung kennen zu lernen, wurden die beiden folgenden Versuche gemacht.

0.5 g der Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ wurden 3 Stunden mit Salzsäure von 15 pCt. gekocht. Danach waren 85 pCt. der Säure in das Lacton vom Schmp. 151.5° übergegangen und nur wenig Desylessigsäure gebildet.

¹⁾ Diese Beobachtungen wurden früher gemacht, als die analogen Beobachtungen von Ginsberg und Schaak, siehe Ann. d. Chem. 299, 1.

Ein zweiter Versuch mit derselben Menge Säure und Salzsäure von 10 pCt. zeigte, dass nach 2-stündigem Kochen die Hälfte der Säure in das Lacton verwandelt war, während die andere Hälfte unverändert geblieben war.

2. Hydroxylactone.

Beim Kochen der beiden Hydroxylactone mit Salzsäure treten im Grossen und Ganzen dieselben Erscheinungen auf, wie beim Kochen der Säure $C_{16}H_{14}O_3$.

Ein halbes Gramm des Hydroxylactons vom Schmp. 127° war nach 2-tägigem Kochen mit Salzsäure von 20 pCt. in Desylessigsäure verwandelt, nebenher war theilweise Verharzung eingetreten.

0.5 g des Hydroxylactons vom Schmp. 170° war nach 10-stündigem Kochen mit derselben Salzsäure in Desylessigsäure verwandelt.

Zur Untersuchung auf Zwischenproducte wurden je 0.5 g der beiden Lactone mit Eisessig gekocht.

Nach eintägigem Kochen des Lactons Schmp. 127° wurde das Diphenylerotonlacton, neben unverändertem Hydroxylacton, erhalten. Von der Säure $C_{16}H_{14}O_3$, Schmp. 125° , konnte nichts beobachtet werden. Nach zweitägigem Kochen des Lactons Schmp. 170° wurde auch hier, neben unverändertem Lacton Schmp. 170° , das Diphenylerotonlacton erhalten.

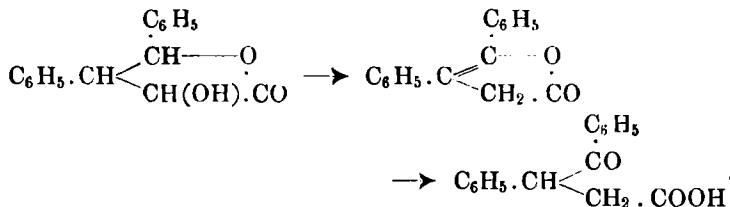
Auch hier konnte weder die Säure $C_{16}H_{14}O_3$, noch eine andere Säure erhalten werden.

Es wurden noch eine Reihe Versuche angestellt, um einen genetischen Zusammenhang zwischen der Säure $C_{16}H_{14}O_3$ und den Hydroxylactonen festzustellen, die aber alle vergeblich waren, sodass man vermuten muss, dass die Säure einer anderen stereochemischen Reihe angehört als die Hydroxylactone.

Theoretische Betrachtungen.

(Mitgetheilt von E. Erlenmeyer jun.)

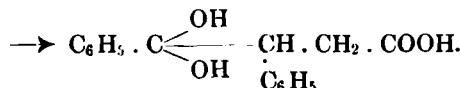
Durch die mitgetheilten Beobachtungen ist gezeigt, dass die Reaction von den Hydroxylactonen aus in der folgenden Weise verläuft:



Da man nicht wohl annehmen kann, dass das Hydroxylacton direct in das ungesättigte Lacton übergeht, so fragt es sich, durch welches oder durch welche Zwischenglieder der Uebergang von dem einen Lacton in das andere vermittelt wird.

Das Auftreten von sauren Zwischenkörpern liess sich nicht beobachten, und ich halte es für am natürlichsten, wenn man annimmt, dass der Uebergang ohne Aufspaltung des Lactonringes von Statten geht.

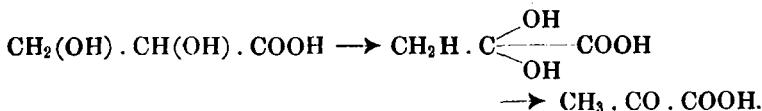
Schematisch betrachtet, beruht die Reaction auf dem Austausch der Hydroxylgruppe in α -Stellung mit dem Wasserstoffatom in γ -Stellung:



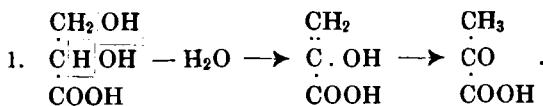
Dieser Austausch kann einmal so stattfinden, dass intermediär der Sauerstoff an das β -Kohlenstoffatom herantritt oder aber so, dass der Austausch direct von dem α - nach dem γ -Kohlenstoffatom von Statten geht.

Da die Untersuchungen für die erstere Annahme gar keinen Anhaltspunkt geliefert haben, halte ich die zweite Annahme für die wahrscheinlichere.

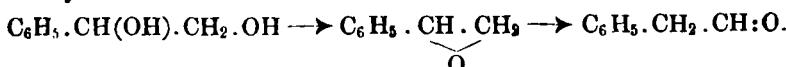
Um die Möglichkeit eines directen Austausches des Hydroxyls in α -Stellung und des Wasserstoffs in γ -Stellung dem Verständniss näher zu bringen, ziehe ich zum Vergleich die Bildung der Brenztraubensäure aus der Glycerinsäure heran, bei welcher Reaction ein Platzwechsel von OH in β -Stellung und H in α -Stellung stattfindet.



Dieser Uebergang der einen Säure in die andere lässt sich in zweierlei Weise interpretiren:

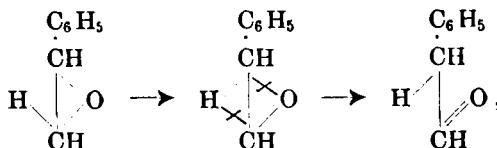


2. Durch die Untersuchungen von Zincke¹⁾ wird gezeigt, dass Phenylglykol mit Schwefelsäure zuerst Phenyläthyleneoxyd giebt, welch' letzteres weiter durch Schwefelsäure überführbar ist in Phenyläthyaldehyd:



¹⁾ Diese Berichte 11, 1402.

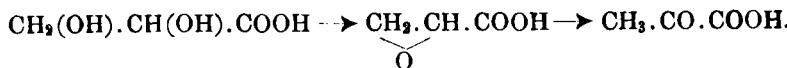
Diese letztere Umlagerung lässt sich durch folgendes Schema ausdrücken:



d. h. es werden, wie es das allgemeine Reactionsschema verlangt:

$\frac{a}{b} + \frac{c}{d} = \frac{a-c}{b-d}$, zwei Bindungen gesprengt und zwei Neubindungen hervorgebracht. Diese Umlagerung ist als intramolekulare Reaction aufzufassen.

Mit Hülfe der Beobachtungen von Zincke würde der Uebergang von Glycerinsäure in Brenztraubensäure wie folgt zu formuliren sein:

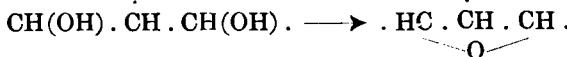


Bei der Bearbeitung der Phenylglycidsäure habe ich Beobachtungen gemacht, welche einen solchen Uebergang in die Ketonsäure sehr wahrscheinlich machen.

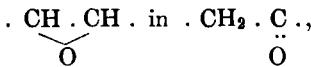
Zieht man nun diese Erfahrungen zur Erklärung des Uebergangs der Gruppe



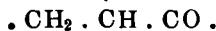
heran, so hat man hier die beiden Möglichkeiten der Wasserabspaltung:



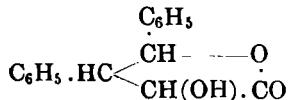
Diese letztere Gruppe müsste sich dann, wie die Gruppe



umlagern in die Gruppe

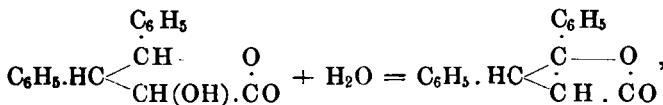


Da aber diese Art der Wasserabspaltung bei dem Lacton:

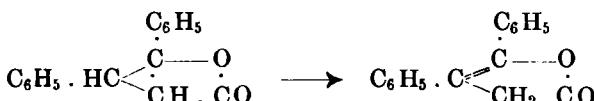


nicht möglich ist, so halte ich diesen Gang der Reaction für ausgeschlossen.

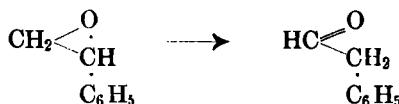
Die zweite Möglichkeit der Wasserabspaltung ist die folgende:



und wenn man nun die Erfahrungen, welche aus den Beobachtungen Zincke's hervorgehen, von dem 3-gliedrigen Glycidring auf den analog constituirten Trimethylenring überträgt, so darf man die folgende Umlagerung erwarten:



analog zu



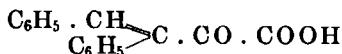
Auf diesem Wege gelingt es, die gemachten Beobachtungen auf bekannte Thatsachen zurückzuführen. Ich glaube, dass sich ähnliche Umlagerungen auch bei anderen 3-gliedrigen Ringsystemen nachweisen lassen werden. Dass auch das Trimethylen selbst, wenn auch schwerer als die hier in Betracht kommenden Abkömmlinge, dieser Umlagerung fähig ist, hat kürzlich Tanatar¹⁾ gezeigt.

Ueber die Constitution der Säure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (Schmp. 125°).

Für eine Säure der Formel $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$, welche leicht in die isomere Desylessigsäure übergeht und die Fähigkeit zeigt Brom zu addieren, kommen wesentlich die beiden Constitutionsformeln in Betracht:



Die Entstehung einer Säure der Formel 1 wäre denkbar unter der Voraussetzung, dass bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig durch die Wirkung von Zinkacetat und Eisessig in erster Linie aus dem α -Oxolacton die Säure:

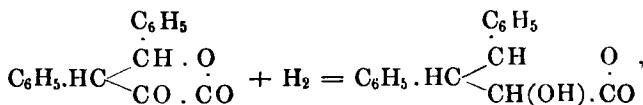


entstände, die dann weiter reducirt werden könnte zu einer Säure von der Formel 1.

Dieser Verlauf der Reaction findet nicht statt, denn das Oxolacton bleibt bei längerem Erhitzen mit Zinkacetat oder auch Zink-

¹⁾ Diese Berichte 29, 1297.

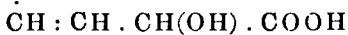
oxyd und Eisessig unverändert. Somit bleibt nur die Möglichkeit, dass auch mit Zinkstaub und Eisessig zuerst ein Hydroxylacton entsteht:



und dies letztere dann weiter in das Zinksalz der Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ übergeht.

Aus dem aufgespaltenen Lacton, d. h. der Dihydroxysäure, könnte unter Wasseraustritt eine Säure von Formel 1 gebildet werden.

Dieser Process ist aber desshalb sehr unwahrscheinlich, weil Schaak¹⁾ umgekehrt zeigen konnte, dass aus der analog Formel 1 constituirten Säure: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{COOH}$ als erstes Umwandlungsproduct ein Hydroxylacton entsteht. Damit ist nachgewiesen, dass die Umlagerung von Säuren mit der Gruppe:



über das Hydroxylacton erfolgt, und es ist nicht gut anzunehmen, dass in unserem Falle die Reaction umgekehrt von dem Hydroxylacton über die $\beta\gamma$ -ungesättigte α -Hydroxysäure stattfindet. Aus diesen Gründen muss ich die Formel 1 für unwahrscheinlich halten und nehme unter Vorbehalt für die Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ die Formel 2 an²⁾.

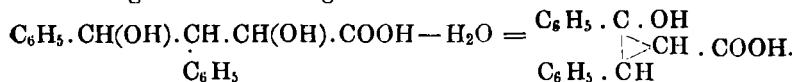
Das durch Reduction aus dem α -Oxolacton entstehende Hydroxylacton enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome und muss somit in vier inaktiven, stereoisomeren Modificationen erhalten werden können. Zwei derselben sind die oben beschriebenen Hydroxylactone (Schmp. 127 und 170°). Bei Annahme meiner Ansicht über die intramolekulare Wasserabspaltung von α - nach γ -Stellung müssen diese beiden Hydroxylactone die in Action tretenden Theile: Wasserstoff und Hydroxyl auf derselben Seite des Lactonringes enthalten, da die Umwandlung bei geschlossenem Ring stattfindet. Die anderen zwei Modificationen des Hydroxylactons müssen dagegen dieselben Theile auf verschiedenen Seiten des Lactonringes enthalten und können daher die angenommene Wasserabspaltung nur nach Aufspaltung des Lactonringes zeigen.

Da ein Zusammenhang zwischen den aufgefundenen Hydroxylactonen und der Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ nicht nachgewiesen werden konnte, bleibt nur die Annahme, dass die Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ und das Hydroxylacton, aus dem sie entstanden gedacht werden muss, einer anderen stereochemischen Reihe angehören. D. h. das als Zwischenproduct

¹⁾ Dissertation, Ann. d. Chem. 299, 1.

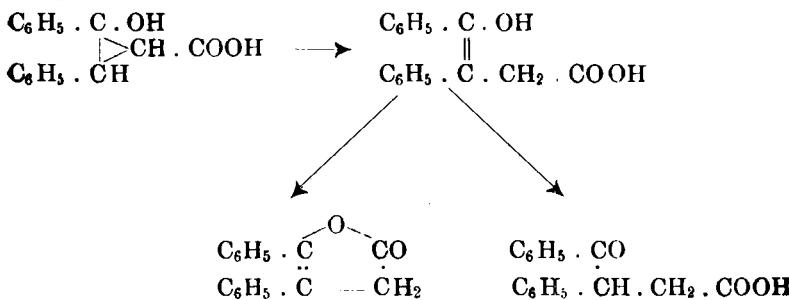
²⁾ In der Dissertation von Hrn. Lux waren wir nicht in der Lage, auf eine Besprechung der Formel 2 einzugehen.

angenommene, durch Zink und Eisessig entstehende Lacton muss in Bezug auf Wasserstoff und Hydroxyl die *cis-trans*-Configuration zeigen. Durch die Aufspaltung des Lactonringes und Ueberführung in das Zinksalz der Dihydroxysäure wird dann die Wasserabspaltung in dem folgenden Sinne möglich:

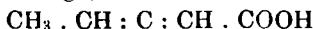


Dass die Entstehung stereoisomerer Körper durch die Art der Reduction beeinflusst wird, ist bekannt.

Bei einer Säure der Formel 2 lässt sich die Beobachtung, dass sie bei kurzem Erwärmen mit Salzsäure zum Theil unverändert bleibt, zum anderen Theil in das ungesättigte Lacton und die Desylessigsäure übergeht, leicht verstehen:



Ich denke mir, dass die von Schaak¹⁾ beobachtete flüchtige Säure, welche nach Fittig²⁾ die Formel



haben soll, in ihrer Constitution unserer Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ entspricht und ebenfalls aus der stereoisomeren Modification der Dihydroxysäure entstanden ist. Eine Säure der obigen Constitution als Zwischenglied bei der Umlagerung anzunehmen, halte ich für ausgeschlossen, da eine derartige, doppelt ungesättigte Säure in unserem Falle wegen der in β -Stellung befindlichen Phenylgruppe nicht möglich ist.

Besonders möchte ich darauf hinweisen, dass nach der Beobachtung von Schaak, wonach aus seiner ungesättigten Säure in erster Phase ein Hydroxylacton entsteht, anzunehmen ist, dass die für die Umlagerung wichtige Gruppe nicht

- . $\text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH}$, sondern die Gruppe
- . $\text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot$ ist, Welch letztere Gruppe
- OH H OH

aus ersterer entsteht.

¹⁾ loc. cit.

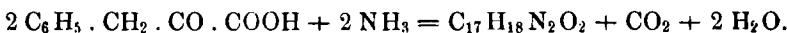
²⁾ Ann. d. Chem. 299, 8.

Ich bin nicht der Ansicht, dass durch die vorstehenden Betrachtungen eine definitive Erklärung für die merkwürdige Umlagerung gefunden ist, wohl aber glaube ich, dass durch dieselben neue Gesichtspunkte gewonnen sind, die der experimentellen Prüfung zugänglich sind, und ich hoffe, bald weiteres Material zur Lösung dieser Frage beibringen zu können.

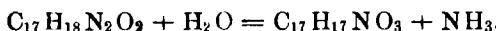
383. E. Erlenmeyer jun.: Ueber eine merkwürdige Umwandlung einer α -Ketonsäure in die zugehörige α -Amidosäure.

(Eingegangen am 12. August.)

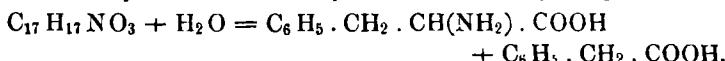
Durch die Einwirkung von Ammoniak auf Phenylbrenztraubensäure entsteht, wie ich bereits mitgetheilt¹⁾ habe, ein indifferenter Körper von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2O_2$. Für die Bildung dieses Körpers hat man die Gleichung aufzustellen:



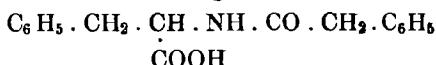
Dieser Körper geht durch Erwärmen mit Natronlauge quantitativ in eine Säure $C_{17}H_{17}NO_3$ über:



Diese Säure endlich zerfällt mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr quantitativ in Phenylalanin und Phenylessigsäure:



Auf Grund dieses Verhaltens, welches meinen Erfahrungen nach genau mit dem Verhalten des von mir auf synthetischem Wege gewonnenen Benzoylphenylalanins übereinstimmt, stellte ich für die Säure, welche sich durch ein in Wasser sehr schwer lösliches Natriumsalz auszeichnet und entgegen einer früheren Angabe²⁾ nicht bei 131° , sondern bei 126° schmilzt, die folgende Constitutionsformel auf:



und sprach den Körper $C_{17}H_{18}N_2O_2$ als deren Amid an, da er aus dem Ester der Säure durch Ammoniak entsteht.

Die Bildung des Phenylacetylphenylalanins aus der Phenylbrenztraubensäure und Ammoniak erscheint auf den ersten Blick wenig verständlich, und es war daher wünschenswerth, diese Säure auf einem anderen, leicht verständlichen Wege synthetisch zu gewinnen

¹⁾ Diese Berichte 30, 2976.

²⁾ Diese Berichte 17, 1616.