

duct hat schon den richtigen Schmp. 124°, und wird durch Umkristallisiren aus Benzol in kleinen, farblosen Nadelbündeln gewonnen.

0.1803 g Sbst.: 0.4825 g CO₂, 0.0898 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₄. Ber. C 65.42, H 5.51.

Gef. » 65.42, » 5.58.

Wie die 1.4-Hydrosäure löst auch diese Säure sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Aceton. In Schwefelkohlenstoff ist sie ebenfalls kaum löslich und in Ligroin unlöslich. Dagegen unterscheidet sie sich von der genannten Säure durch ihre Schwerlöslichkeit in Benzol.

Oxydation der 3.4-Hydrocinnamyliden-malonsäure (Schmp. 124°). 5 g der Säure wurden mit Sodalösung übersättigt, zu 500 ccm verdünnt und bei 3° tropfenweise unter mechanischem Röhren 250 ccm einer 4-prozentigen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt. Das gebildete Mangansperoxyd wurde abfiltrirt und das Filtrat in bekannter Weise behandelt. Erhalten wurden 2.5 g in Ligroin löslicher Substanz, welche aus fast reiner Hydrozimmtsäure bestand (Schmp. 48°).

0.1800 g Sbst.: 0.4734 g CO₂, 0.1095 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 71.95, H 6.73.

Gef. » 71.73, » 6.82.

Ausserdem wurden aus dem Reactionsgemisch reichliche Mengen Oxalsäure isolirt, dagegen war Malonsäure nicht nachweisbar.

Einige dieser Untersuchungen wurden schon vor ein paar Jahren im organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin ausgeführt, und ich will an dieser Stelle nicht verfehlten, für das liebenswürdige Entgegenkommen von seiten des Hrn. Prof. Dr. C. Liebermann während meines dortigen Aufenthaltes meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Die meisten Versuche dieser Arbeit wurden jedoch im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Christiania, Juli 1904.

475. E. Erlenmeyer jun.: Ueber den Reactionsmechanismus bei der Umlagerung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren in die isomeren γ -Ketonsäuren.

(Eingegangen am 8. August 1904.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich den Beweis erbracht, dass bei der Umlagerung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren in die γ -Ketosäuren als erstes Umwandlungsproduct ein α, β -ungesättigtes Lacton anzunehmen ist, welches dann über das β, γ -ungesättigte Lacton in die γ -Ketosäure verwandelt wird.

¹⁾ Diese Berichte 36, 919 [1903]; 36, 2523 [1903]; Ann. d. Chem. 333, 205 [1904].

Der Beweis beruhte auf den folgenden Erwägungen:

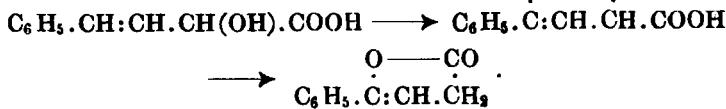
Wenn aus einer β, γ -ungesättigten α -Hydroxsäure eine γ -Ketonsäure entstehen soll, so muss der Sauerstoff in α -Stellung weggenommen werden und in γ -Stellung zugeführt werden. Die Wegnahme, wie die Zufuhr von Sauerstoff konnte nach den bisherigen Anschauungen und unter den angewandten Reactionsbedingungen nur durch Wasserabspaltung resp. Wasserzufuhr erklärt werden.

Es sind nun zwei Fälle denkbar:

Entweder es wird zuerst Wasser abgespalten und dann Wasser zugeführt, oder es wird zuerst Wasser zugeführt und dann Wasser abgespalten.

Da alle Säuren der allgemeinen Formel: $R.CH:C(R').CH(OH).COOH$ der Umlagerung fähig sind, so kann die Ansicht von Fittig¹⁾ nicht richtig sein, wonach in erster Linie eine Wasserabspaltung stattfindet durch Vereinigung von Hydroxyl in α -Stellung mit Wasserstoff in β -Stellung, da die Säuren der obigen Constitution in β -Stellung kein Wasserstoffatom enthalten.

Die Annahme, dass die Wasserabspaltung unter Vereinigung von Hydroxyl in α -Stellung mit Wasserstoff in γ -Stellung erfolge, welche ich auf Grund ihrer Unwahrscheinlichkeit ausschliessen zu dürfen geglaubt hatte, hat neuerdings Michael²⁾ für wahrscheinlich erklärt und durch die folgenden Formeln veranschaulicht:



Unter dieser Voraussetzung wäre also als erstes Umwandlungsproduct ein β, γ -ungesättigtes Lacton zu erwarten.

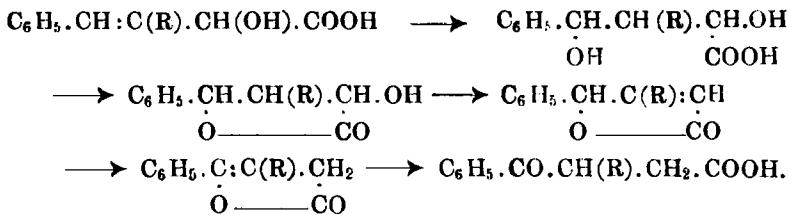
Wie im Folgenden gezeigt wird, entsteht aber als erstes Reactionsproduct ein α, β -ungesättigtes Lacton, sodass dadurch die Annahme von Michael widerlegt erscheint.

Hier nach findet nicht in erster Linie eine Wasserabspaltung statt, und es erübrigत nur noch die Möglichkeit, dass zuerst Wasser an die β, γ -ungesättigten α -Hydroxsäuren addirt würde, zu besprechen.

Unter dieser Voraussetzung konnte die Reaction in der folgenden Weise verlaufen:

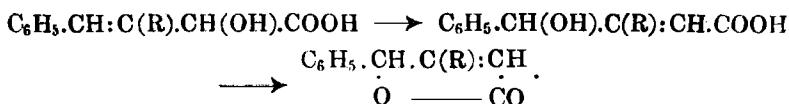
¹⁾ Ann. d. Chem. 299, 1 [1898].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 68, 524 Anm. [1903].



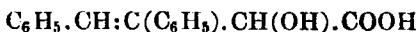
Dass die Reaction auch nicht in dieser Weise erfolgt, geht daraus hervor, dass eine Reihe der untersuchten β, γ -ungesättigten α -Hydroxsäuren glatt in die γ -Ketonsäuren übergeht unter Bedingungen, unter welchen die als Zwischenprodukte angenommenen α -Hydroxylactone vollkommen beständig sind.

Danach bleibt als einzige zulässige Annahme übrig, dass bei der Umwandlung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxsäuren in die γ -Ketonsäuren weder Wasser abgespalten noch addirt wird, dass vielmehr der Sauerstoff als Hydroxyl direct von der α -Stellung in die γ -Stellung übertritt unter gleichzeitiger Wanderung der Doppelbindung:

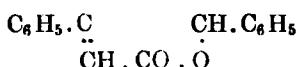


Die Richtigkeit dieser Ansicht konnte ich zusammen mit Hrn. Weygand bei der Umwandlung der Phenyl- α -oxyisocrotonsäure auf's neue beweisen, indem es gelang, als erstes Umwandlungsproduct dieser Säure das von Thiele und Sulzberger¹⁾ auf anderem Wege dargestellte Δ^1 -Phenyl-crotonlacton zu erhalten.

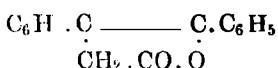
Schon vor längerer Zeit hatte ich beobachtet, dass die Säure:



nicht nur beim Erhitzen mit Salzsäure, sondern auch bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte in das stabile Diphenylcrotonlacton:



übergeht, während bei der Behandlung der Desylessigsäure mit Acetanhydrid und concentrirter Schwefelsäure das labile Lacton²⁾



entsteht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 319, 196 [1901].

²⁾ Thiele und Strauss, Ann. d. Chem. 319, 164 [1901].

Man hat danach in dem Gemisch von Acetanhydrid und concentrirter Schwefelsäure ein Reagens, welches es gestattet, in der Kälte aus den γ -Ketonsäuren die Δ^2 -Crotonlactone, aus den β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren die Δ^1 -Crotonlactone zu gewinnen, vorausgesetzt, dass beide Crotonlactone genügend stabil sind.

Bei den ungesättigten Lactonen der Benzoylpropionsäure sind, wie Thiele gefunden hat, die Stabilitätsverhältnisse umgekehrt wie bei den Crotonlactonen der Desylessigsäure. Man durfte daher erwarten, bei der Behandlung der Phenyl- α -oxyisocrotonsäure mit Acetanhydrid und concentrirter Schwefelsäure das labile Δ^1 -Crotonlacton zu erhalten, während ja die Benzoylpropionsäure bei der gleichen Behandlung nach Thiele das stabile Δ^2 -Lacton ergiebt.

Die Versuche haben diese Vermuthung vollkommen bestätigt

Uebergiesst man reine Phenyl- α -oxyisocrotonsäure, welche man nach der kürzlich von mir mitgetheilten Methode¹⁾ durch Reduction der Cinnamoylameisensäure in beliebiger Menge leicht erhalten kann, mit Essigsäureanhydrid in der Kälte, so findet weder vollständige Lösung der Säure statt, noch lässt sich sonst irgend welche Einwirkung beobachten. Setzt man aber zu diesem Gemisch eine Mischung von etwas Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so tritt unter gelinder Erwärmung vollständige Lösung ein. Gleichzeitig färbt sich die Lösung gelb bis roth. Nach mehrstündigem Stehen giesst man das Reactionsgemisch in Wasser. Bei gut geleiteten Operationen erhält man eine nur schwach getrübte Flüssigkeit, welche zur Gewinnung des Reactionsproductes mit Aether erschöpft wird. Die gelbroth gefärbte, ätherische Lösung wird bis zur neutralen Reaction mit einer concentrirten Lösung von Natriumbicarbonat durchgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Glaubersalz abdestillirt. Es hinterbleibt ein gelbroth gefärbtes, neutral reagirendes Oel. Dasselbe zeigte in allen Eigenschaften vollständige Uebereinstimmung mit einem Präparat von Δ^1 -Phenylcrotonlacton, welches nach den Angaben von Thiele und Sulzberger dargestellt worden war. Zur weiteren Identificirung wurden beide Oele nach der Methode von Thiele der Oxydation unterworfen, und in beiden Fällen wurde das von E. Fischer und Stewart²⁾ zuerst dargestellte Phenyl-dioxy-butyrolacton vom Schmp. 116–117° erhalten, auch die Mischprobe schmolz bei derselben Temperatur.

Bei kurzem Kochen des Oels mit verdünnter Salzsäure erhält man Benzoylpropionsäure. Danach ist nicht daran zu zweifeln, dass das so erhaltene Oel das labile Δ^1 -Phenylcrotonlacton vorstellt.

¹⁾ Diese Berichte 36, 2527 [1903]. ²⁾ Diese Berichte 25, 2557 [1892].

Da ich nun vorher in Gemeinschaft mit Giloy¹⁾ gefunden hatte, dass das bei der Reduction der Benzoylbrenztraubensäure entstehende α -Hydroxyphenylbutyrolacton, selbst bei Wasserbadtemperatur mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure behandelt, nicht die Spur ungesättigten Lactons, sondern lediglich eine Acetylverbindung liefert, so ist damit der sichere Beweis geliefert, dass dieses Hydroxylacton nicht Zwischenproduct sein kann bei der Umwandlung der Phenyl- α -oxyisocrotonsäure in das Δ^1 -Phenylcrotonlacton, vielmehr muss das Δ^1 -Phenylcrotonlacton, welches labil ist und deshalb nicht aus vorher gebildetem stabilen Δ^2 -Crotonlacton entstanden sein kann, das erste Umlagerungsproduct bei der Verwandlung der Phenyl- α -oxyisocrotonsäure in Benzoylpropionsäure sein, was aber nur unter der Annahme der directen Wanderung der OH-Gruppe von α - nach γ -Stellung zu verstehen ist.

Nach diesem Befund erscheint ein Zweifel an der Richtigkeit der von mir gemachten Annahme über die Umlagerung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren nicht mehr möglich.

Sehr merkwürdig ist es, dass die Phenyl- α -oxyisocrotonsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid allein nicht die Spur des ungesättigten Lactons ergiebt, sondern die von Thiele und Sulzberger²⁾ beschriebene acetylirte Säure.

Die hier mitgetheilte Reaction soll noch bei anderen Fällen untersucht werden.

Strassburg i. Els. Chem. Inst. von Erlenmeyer & Kreutz.

576. F. W. Bauer: Zur Kenntniss der Indopheninreaction.

(Eingegangen am 9. August 1904.)

Zu meiner Beobachtung³⁾ über das Ausbleiben bezw. den anomalen Verlauf der Indopheninreaction bei Verwendung chemisch reiner Schwefelsäure sind Mittheilungen von den Hrn. Liebermann und Pleus⁴⁾, sowie von Hrn. Storch⁵⁾ erschienen.

Die Ersteren bestreiten die Richtigkeit meiner Beobachtung, der Letztere bestätigt sie, giebt aber eine unrichtige Erklärung für die Erscheinung.

¹⁾ Diese Berichte 35, 8767 [1902]; Ann. d. Chem. 333, 224 [1904].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte 37, 1244 [1904]. ⁴⁾ Diese Berichte 37, 2461 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte 37, 1961 [1904].