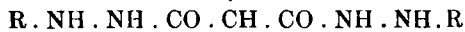
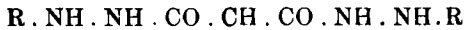


Wir werden daher, besonders auch auf Grund der kürzlich erschienenen Notiz des Hrn. Prof. Curtius in Heft 5 dieser Berichte die Untersuchungen in dieser Richtung ohne dessen besondere Genehmigung nicht fortsetzen.

Schon vor den oben angeführten Versuchen liessen wir allerdings unter anderen Versuchsbedingungen Phenyl- und *p*-Tolylhydrazin auf denselben Acetylentetracarbonsäureester einwirken.

Es wurden Tetrahydrazide von der Form:



erhalten, welche sich ebenfalls nicht umkrystallisiren liessen, aber dennoch nach 6–8 stündigem Extrahiren mit Aether und Aceton hinreichend stimmende Analysenzahlen ergaben.

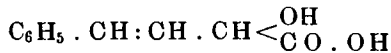
Es soll nun auch noch der Versuch gemacht werden, substituirte Dihydrazide analog dem obigen herzustellen.

Die näheren Angaben über unsere Arbeit behalten wir uns einstweilen noch vor, da noch Untersuchungen im Gange sind.

360. Rudolph Fittig: Umlagerungen bei den ungesättigten Säuren. Ueber die sogenannte Phenyloxycrotonsäure.

(Eingegangen am 18. Juli.)

Die aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds von Matsmoto ¹⁾ zuerst dargestellte Phenyloxycrotonsäure ist vielfach Gegenstand weiterer Untersuchungen gewesen ²⁾ und alle Chemiker haben bisher für sie, trotz ihres bisweilen auffallenden Verhaltens, die aus ihrer Bildung sich ergebende Constitutionsformel:



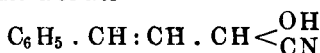
festgehalten. Schon vor Jahren, als ich mehrmals die Benzoylpropionsäure unter Händen bekam, fiel mir auf, dass diese Säure im Schmelzpunkt und allen sonstigen physikalischen Eigenschaften mit der Beschreibung der isomeren Phenyloxycrotonsäure vollkommen übereinstimmte. Ohne eine Identität gerade für wahrscheinlich zu halten, habe ich in der letzten Zeit Herrn Max Ginsberg veranlasst, die Säure aus Zimmtaldehyd nochmals darzustellen und mit der isomeren Benzoylpropionsäure zu vergleichen. Es wurde zunächst das

¹⁾ Diese Berichte 8, 1145.

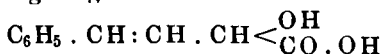
²⁾ Peine, diese Berichte 17, 2113. Tiemann und Biedermann, diese Berichte 24, 4065 u. 4074. Fischer und Stewart, diese Berichte 25, 2555. Pulvermacher, diese Berichte 26, 462.

Nitril rein dargestellt. Dasselbe besass die von den genannten Autoren angegebenen Eigenschaften, ebenso die daraus durch Kochen mit verdünnter Salzsäure bereitete Säure. Beim Vergleich der letzteren mit der Benzoylpropionsäure ergab sich die Identität beider Säuren mit vollkommener Sicherheit. Wir haben die vergleichende Untersuchung nicht bloß auf die Säuren, sondern auch auf deren Salze ausgedehnt und uns auch vergewissert, dass die Säure aus Zimmtaldehyd beim Behandeln mit Natriumamalgam ebenso glatt, wie die Benzoylpropionsäure in Phenylbutyrolacton übergeht.

Nach den Untersuchungen von E. Fischer und Stewart (l. c.) kann es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass dem Nitril aus Zimmtaldehyd noch die Formel



zukommt. Es muss demnach beim Kochen mit der Salzsäure die überraschende Umlagerung von



in



stattgefunden haben. Einstweilen halte ich es für verfrüht, Speculationen über den Verlauf dieses merkwürdigen Vorganges anzustellen. Mit der Annahme von Wasserabspaltung und Wasseranlagerung lassen sich die verschiedenartigsten Umlagerungen auf dem Papier erklären, aber damit kommen wir wenig weiter. Ich werde versuchen, klareres Licht darüber zu erhalten. Einstweilen möchte ich nur bemerken, dass jetzt erst die Beobachtungen von Fischer und Stewart, die diese Chemiker wohl selbst überrascht haben, verständlich sind. Die Benzoylpropionsäure muss sich so verhalten, wie sie fanden, für eine Säure von der Constitution der Phenyloxycrotonsäure aber wäre das sehr auffällig.

Anders verhält es sich mit der Arbeit von Tiemann und Biedermann (l. c.). Diese enthält für mich eine ganze Anzahl von Räthseln und sie ist zweifellos nicht frei von Ungenauigkeiten, welche durch die irrthümliche Auffassung der Säure als Phenyloxycrotonsäure veranlasst sind. Dass das Lacton, welches die Säure mit Natriumamalgam giebt, Phenylbutyrolacton und nicht, wie Tiemann und Biedermann behaupten, Phenyloxybutyrolacton ist, habe ich schon oben erwähnt. Damit stimmen auch die von ihnen angegebenen Eigenschaften, aber freilich nicht die Resultate der Analyse überein. Was die übrigen in ihrer Abhandlung beschriebenen Körper sind, muss die Wiederholung der Versuche zeigen.

Strassburg, den 15. Juli 1895.