

1. Colloïdales Quecksilber entsteht bei der Elektrolyse sehr verdünnter Mercuronitratlösungen an Platin-, Zink-, Eisen-, Blei- und Nickel-Elektroden.

2. Je grösser die Elektrode ist, desto mehr wird *ceteris paribus* die Bildung des Colloïdes begünstigt.

3. Diese Erscheinungen zeigen sich, wenngleich im schwächeren Maasse, auch an Silber.

4. Es gelingt, reines colloïdales Quecksilber zu gewinnen, wenn man die Bredig'sche Zerstäubung mit Amalgamen oder Quecksilberniederschlägen auf Drähten, die nicht selbst zerstäuben, ausführt.

5. Auf dieselbe Weise gelingt es auch, Metalle zu zerstäuben, die theils noch nicht auf diesem Wege, theils überhaupt noch nicht im colloïdalen Zustande dargestellt werden konnten, wie: Kupfer, Nickel, Eisen, Zink und Blei.

6. Alle diese Zerstäubungserscheinungen werden durch lockere Vertheilung und rauhe Oberfläche theils begünstigt theils überhaupt erst ermöglicht.

Wien, April 1902.

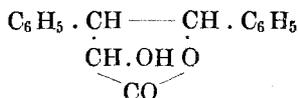
314. E. Erlenmeyer jun.: Ueber *cis-trans*-isomere  $\alpha$ -Oxo- und  $\alpha$ -Hydroxy-Lactone und die Selection bei dem Aufbau von Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen.

(Eingeg. am 12. Mai 1902; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In Gemeinschaft mit Lux habe ich früher<sup>1)</sup> über die Reducionsweisen des  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ , $\gamma$ -Diphenylbutyrolactons berichtet.

Dasselbe hatten wir erhalten durch Condensation von Phenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd. Obwohl dasselbe zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält und demnach in zwei racemischen Modificationen existiren sollte, wird bei der genannten Condensation nur eine Modification gebildet. Wie die Versuche zeigten, verhält sich dies Lacton sehr verschieden, je nachdem man es mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Eisessig reducirt.

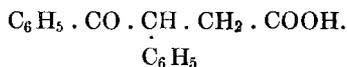
Im ersteren Falle werden zwei stereoisomere Hydroxylactone der Formel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2225 [1898].

gebildet, im letzteren Falle dagegen eine mit den Hydroxylactonen isomere Säure der Formel  $C_{16}H_{14}O_3$ , deren Constitution bisher noch nicht mit Sicherheit bewiesen werden konnte.

Von grösstem Interesse erscheint das Verhalten der beiden Lactone, sowie der Säure beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure. Alle drei Körper gehen dabei über in Desyllessigsäure:

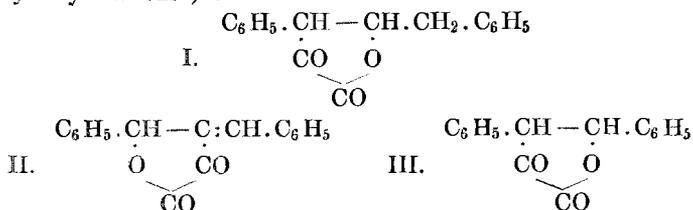


Ein genetischer Zusammenhang zwischen den Lactonen und der Säure war bisher nicht nachzuweisen.

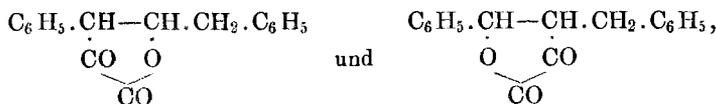
Es erschien deshalb von Wichtigkeit, neues, experimentelles Material auf diesem Gebiete zu sammeln.

Wenn auch durch die neueren Untersuchungen in dem zuletzt genannten Punkte noch keine völlige Klarheit gewonnen werden konnte, so scheinen doch die erhaltenen Resultate in anderer Beziehung so merkwürdig, dass ich nicht länger zögern will, dieselben in Kürze mitzuthemen.

In Gemeinschaft mit Hrn. Reis habe ich die Reduction des  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -Benzylbutyrolactons von der Formel I und mit Hrn. Fedorowsky die Reduction des bei der Condensation von Benzaldehyd mit der Brenztraubensäure entstehenden  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -Benzyliden- $\gamma$ -Phenylbutyrolactons<sup>1)</sup> der Formel II studirt.



Während bei dem Lacton III eine Isomerie durch die reciproke Bindung des zweiwerthigen Radicals  $\cdot CO \cdot CO \cdot O$  nicht hervorgerufen wird, darf man zwei structurisomere Lactone der Formel  $C_{17}H_{14}O_3$  erwarten:



bei denen dieselbe Gruppe  $\cdot CO \cdot CO \cdot O$ . reciprok an das Radical:  $C_6H_5 \cdot \underset{\cdot}{CH} \cdot \underset{\cdot}{CH} \cdot \underset{\cdot}{CH_2} \cdot C_6H_5$  gebunden erscheint.

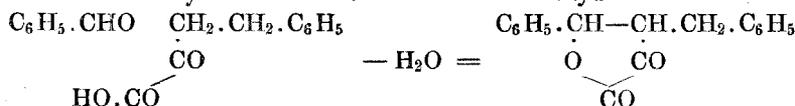
Das erste Lacton entsteht, wie früher gezeigt<sup>2)</sup>, aus der Phenylbrenztraubensäure beim Kochen mit Mineralsäuren unter Abspaltung

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1450 [1899].

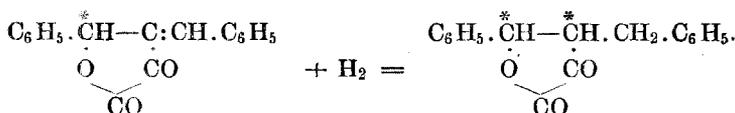
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 2222 [1894].

von Kohlensäure. Obwohl man auch hierbei zwei stereoisomere Lactone erwarten sollte, bildet sich dennoch nur eine Modification.

Für die Bildung des zweiten der obigen Lactone standen zwei Wege zur Verfügung. Dasselbe musste entstehen durch Condensation der Benzylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd.



und andererseits hoffte ich, dasselbe zu erhalten durch Reduction des aus der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd entstehenden gelben Lactons:



Der letztere Weg wurde zuerst in Angriff genommen.

Das ungesättigte Lacton enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist als eine racemische Verbindung eines +- und --Moleküls zu betrachten. Verliefe nun die Reduction in dem angegebenen Sinne, so musste sich durch die Zufuhr von Wasserstoff ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom bilden, und auf Grund meiner früheren Erfahrungen durfte man hier die Bildung zweier stereoisomerer Oxolactone erwarten.

Wird das gelbe Lacton in Eisessiglösung mit Zinkstaub auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist, und die filtrirte Lösung in Wasser gegossen, so erhält man eine krystallinische Ausscheidung. Wird dieselbe in wenig heissem Eisessig gelöst, so krystallisiren beim Erkalten prachtvolle, an Kalkspath erinnernde Krystalle vom Schmp. 137°, die in Wasser unlöslich sind. In der Mutterlauge dagegen befindet sich eine zweite, ganz anders krystallisirende Modification, die nach sehr mühevoller Reinigung aus heissem Wasser in dünnen, farblosen Blättchen vom Schmp. 134° erhalten wird.

Ausser dem total anderen Aussehen sind für die Verschiedenheit die gänzlich abweichenden Löslichkeitsverhältnisse ausschlaggebend.

Die Analyse beider Verbindungen stimmte auf die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , wonach beide Verbindungen durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff aus dem Körper  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$  entstanden sind.

Dass beide Körper  $\alpha$ -Oxolactone darstellen, liess] sich leicht durch Reactionen feststellen.

Weiterhin wollte ich den Beweis der Constitution dieser  $\alpha$ -Oxolactone durch die oben angegebene Synthese aus der Benzylbrenztraubensäure erbringen.

Da aber bei der Darstellung der bisherigen  $\alpha$ -Oxolactone durch Condensation stets nur das eine der denkbaren racemischen  $\alpha$ -Oxolactone erhalten worden war, so konnte ich vermuthen, dass auch hier nur das eine der beiden durch die Reduction entstandenen Lactone gebildet werden würde, und zwar stellte ich auf Grund der Eigenschaften der bisher studirten Lactone die Prognose auf die Entstehung der schwer löslichen Modification.

Die zu dem Versuche nothwendige Benzylbrenztraubensäure wurde nach dem Verfahren von W. Wislicenus<sup>1)</sup> dargestellt und in der üblichen Weise mit Benzaldehyd durch Einleiten von Salzsäure condensirt.

Der hierbei entstehende Körper erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit der schwerer löslichen Modification des  $\alpha$ -Oxolactons. Von der leichter löslichen Modification war nicht die Spur aufzufinden.

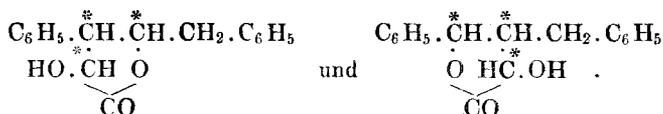
Bei der Bildung stereoisomerer Verbindungen findet also unter bestimmten Bedingungen eine merkwürdige Selection statt unter den nach der van't Hoff'schen Theorie möglichen Modificationen, worauf ich bereits früher hingewiesen habe<sup>2)</sup>.

Nach den bisherigen Erfahrungen kann man als Regel aufstellen: Bei dem Aufbau von Körpern mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Condensation zweier symmetrischer Verbindungen wird vorzugsweise nur eine Modification gebildet, während bei der Bildung von Körpern mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Addition meist alle denkbaren racemischen Modificationen erhalten werden.

Man kennt somit jetzt drei isomere  $\alpha$ -Oxolactone der Formel  $C_{17}H_{14}O_3$ , von denen zwei mit einander stereoisomer, das Dritte aber sich von den beiden durch Structurisomerie unterscheidet.

Von besonderem Interesse erschien nun das Studium der Reduction dieser drei Oxolactone.

Auf Grund der Erfahrungen durfte man bei der Reduction die Bildung von Hydroxylactonen erwarten, welche im Vergleich zu den Oxolactonen ein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr enthielten:

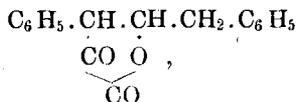


Bestätigte sich auch hier [die oben angeführte Regel, so dürfte man aus jedem Oxolactone zwei stereoisomere Hydroxylactone erwarten.

In der That entstehen aus allen drei Oxolactonen in Uebereinstimmung mit der Theorie je zwei stereoisomere Hydroxylactone.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 3133 [1898].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 307, 106 [1899].

Die Reduction des Oxolactons:



wurde von Hrn. Reis ausgeführt. Nach dem Verbrauch des Zwölffachen der berechneten Menge Natriumamalgam (4-proc.) wurde die vom Quecksilber abgegossene und filtrirte Lösung mit Salzsäure angesäuert, einmal aufgeköcht und dann abgekühlt. Die gebildete Substanz schied sich ölig ab und wurde erst nach  $1\frac{1}{2}$ —2 Tagen krystallinisch. Nach dem Absaugen wurde die Lösung mit Aether erschöpft und der hinterbleibende, feste Rückstand zusammen mit der directen Ausscheidung getrocknet und in heissem Chloroform gelöst. Beim Erkalten schieden sich zweierlei Krystalle aus: die einen stellten derbe Prismen, die anderen feine Nadeln dar.

Die Letzteren sind in viel kaltem Chloroform löslich, sodass es gelingt, dieselben durch Zusatz von Chloroform in Lösung zu bringen und dann durch Filtration die derben Krystalle zu trennen. Die so erhaltenen einheitlichen Krystalle zeigten den Schmp.  $153^{\circ}$ . Die Chloroformlösung ergiebt beim Einengen seidenglänzende Nadelchen, deren Schmelzpunkt bei  $113^{\circ}$  gefunden wurde.

Beide Körper ergaben bei der Analyse auf die Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$  stimmende Zahlen.

Ausserlich betrachtet, entsprechen die beiden Lactone vollständig den von Lux dargestellten Lactonen der Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Wie diese durch Kochen mit Salzsäure in Desylessigsäure übergehen, so sollten die vorliegenden Lactone in die nächst höhere Ketonsäure verwandelt werden.

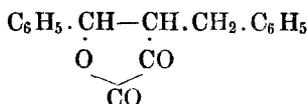
Trotz verschiedener Abänderung in den Versuchsbedingungen, gelang es aber weder durch Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler, noch beim Erhitzen der Substanz mit Salzsäure im geschlossenen Rohr, die beiden Hydroxylactone zu verändern.

Es wurde daher versucht, mit Hilfe von concentrirter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid den Lactonen Wasser zu entziehen, um so, analog wie bei den Lactonen von Lux, zu einem ungesättigten Lacton zu gelangen.

Aus beiden Hydroxylactonen entstand ein und derselbe bei  $142^{\circ}$  schmelzende Körper, welcher sich als eine Acetylverbindung erwies. Durch Abspaltung der Acetylgruppe wird aus derselben das Hydroxylacton vom Schmp.  $153^{\circ}$  gewonnen. Es gelingt also auf diesem Wege, das niedrig schmelzende Lacton in das hochschmelzende umzuwandeln.

Zum Unterschied von den früher beschriebenen, aus dem  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ ,  $\gamma$ -Diphenylbutyrolacton erhaltenen Hydroxylactonen findet also hier keine Verwandlung, weder in ein ungesättigtes Lacton, noch in die zugehörige  $\gamma$ -Ketonsäure statt.

In der gleichen Weise wurden nun die beiden stereoisomeren Oxolactone der Formel:



der Reduction mit Natriumamalgam unterworfen.

Das höher schmelzende Lacton (137°) ergab dabei zwei isomere, in Nadeln krystallisirende Lactone, von denen das eine bei 110°, das andere bei 155° schmilzt.

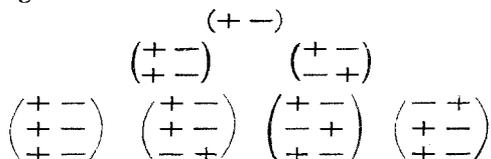
Das andere, in Blättchen krystallisirende Lacton (134°) ergab ebenfalls zwei Lactone, von denen das eine in schönen, concentrisch gruppirten langen Nadeln krystallisirte und bei 109—110° schmolz, während das andere sich in weissen Krystalldrusen, neben den farblosen Nadeln, abschied und einen Schmelzpunkt von 155—156° ergab.

Eines dieser Lactone wurde gleichfalls mit Salzsäure gekocht, ohne dass dabei eine Verwandlung erzielt werden konnte.

Es ergibt sich daraus, dass die Verwandlung der  $\alpha$ -Hydroxylactone in die  $\gamma$ -Ketonsäuren nicht als allgemein gültige Reaction betrachtet werden kann.

Wir haben somit aus den drei Oxalactonen  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$  sechs isomere Hydroxylactone der Formel  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$  kennen gelernt, von denen vier und zwei je unter einander stereoisomerer sind. Auffallend ist die nahe Uebereinstimmung in den Schmelzpunkten bei den sonst so verschiedenen Eigenschaften.

Von besonderem stereochemischem Interesse erscheint die Reduction der gelben  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -Benzyliden- $\gamma$ -Phenylbutyrolactons deshalb, weil hier zum ersten Mal der systematische Aufbau einer Verbindung mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen aus einer Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom gelungen ist und bei diesem Aufbau entsprechend dem folgenden Schema die sämtlichen, von der Theorie verlangten Isomeren auftreten:



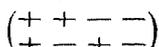
Was nun das Verhalten der bei den einzelnen Reductionen entstehenden Gemische der stereoisomeren Verbindungen anbelangt, so ist dabei Folgendes zu erwähnen:

In allen Fällen, wo ein Gemisch stereoisomerer Verbindungen auftritt, macht sich dies bemerkbar durch eine ausserordentliche Klebrigkeit der Lösungen des Gemisches. Ein ähnliches Verhalten habe ich auch bei der Trennung racemischer Verbindungen mit Hilfe optisch-activer Säuren und Basen beobachtet.

Die zuerst ausgeschiedenen Gemische stereoisomerer, racemischer Verbindungen zeigen oft anfangs eine einheitliche Krystallisation, und es gelingt dann erst nach öfterem Umkrystallisiren, die beiden Modificationen in den für sie charakteristischen Krystallformen zu erhalten.

Einen ähnlichen Fall hat bereits Zincke<sup>1)</sup> beschrieben, welcher bei der Darstellung von Hydro- und Isohydro-Benzoin eine Ausscheidung von einheitlichem Aussehen und Schmelzpunkt erhielt, die erst durch öfteres Krystallisiren in Hydro- und Isohydro-Benzoin zerfiel.

Ich halte es nicht für unmöglich, dass man es hier mit racemischen Verbindungen zu thun hat, welche durch das Symbol:



auszudrücken sind.

Während bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone mit Natriumamalgam je zwei stereoisomere Hydroxylactone entstehen, verläuft die Reduction in vollkommen anderer Weise, wenn man mit Zinkstaub und Eisessig reducirt.

Bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxo-Diphenylbutyrolactons hatten Lux und ich die Entstehung einer Säure der Formel  $C_{16}H_{14}O_3$  nachgewiesen, die also isomer ist mit den Hydroxylactonen und wie diese durch Kochen mit Salzsäure in das von Klingemann<sup>2)</sup> beschriebene Diphenylcrotonlacton und in Desylessigsäure,  $C_{16}H_{14}O_3$ , übergeht.

In derselben Weise wurde nun aus dem  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -Benzylbutyrolacton eine Säure erzeugt von der Zusammensetzung  $C_{17}H_{16}O_3$  und dem Schmp.  $161^\circ$ , welche sich durch Kochen mit Salzsäure in eine Säure derselben Zusammensetzung und dem Schmp.  $128^\circ$  umwandeln lässt. Neben der Säure vom Schmp.  $161^\circ$  liess sich hier eine nicht unbedeutende Menge des Hydroxylactons vom Schmp.  $153^\circ$  erhalten, dagegen keine Spur des niedrig schmelzenden Lactons.

Reducirt man das gelbe  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -Benzyliden- $\gamma$ -Phenylbutyrolacton statt auf dem Wasserbade auf dem freien Feuer mit einem Ueberschuss von Zinkstaub, so erhält man kein Oxolacton, sondern das Zinksalz einer bei  $143^\circ$  schmelzenden Säure der Formel  $C_{17}H_{16}O_3$ , welche sich durch Kochen mit Salzsäure in eine isomere Säure vom Schmp.  $97^\circ$  verwandeln lässt.

Ob bei der Bildung der Säuren die Hydroxylactone als Zwischenproducte aufzufassen sind, erscheint sehr zweifelhaft, da es in keinem Falle gelang, die Hydroxylactone durch anhaltendes Kochen mit Zinkacetat und Eisessig in die Säuren zu verwandeln.

Nach dem Vorstehenden kennen wir jetzt vier isomere Verbindungen der Formel  $C_{16}H_{14}O_3$ , zwei Lactone und zwei Säuren, und zehn isomere Verbindungen der Formel  $C_{17}H_{16}O_3$ , von denen sechs Lactone und vier Säuren darstellen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 198, 152 [1879].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 269, 134 [1892].



Es ist momentan eine Reihe von Untersuchungen im Gange, um den Zusammenhang zwischen den Lactonen und den Säuren aufzuklären, sowie die Constitution der Säuren zu ermitteln.

Die ausführliche Beschreibung erfolgt an anderem Orte.

Strassburg i. Els., Chem. Inst. von Erlenmeyer und Krenz.

### 315. Hugo Voswinckel: Ueber nitrosirte Acylphenylhydrazine.

(Eingegangen am 15. Mai 1902.)

Am Schlusse der Abhandlung auf S. 2349 des letzten Jahrganges dieser Berichte habe ich zwei neue nitrosirte Acylphenylhydrazine: das Benzoylphenylnitrosohydrazin,  $C_6H_5.N(NO).NH.CO.C_6H_5$ , und das phenylnitrosohydrazinsulfonsaure Kalium,  $C_6H_5.N(NO).NH.SO_3K$ , beschrieben.

In Nachfolgendem sollen nun noch einige Derivate, zunächst des Benzoylphenylnitrosohydrazins, abgehandelt werden, mit Hülfe deren sich die bisher aus Wahrscheinlichkeitsgründen angenommene  $\alpha$ -Stellung der Nitrosogruppe zum Phenylrest hat beweisen lassen.

Schon in der erwähnten Abhandlung wurde die Löslichkeit des Benzoylphenylnitrosohydrazins in verdünnter Alkalilauge constatirt. Bald darauf gelang es, das Natriumsalz in krytallinischer Form darzustellen und dasselbe in den entsprechenden *N*-Methyläther überzuführen.

Durch Abspaltung der Nitrosogruppe aus dem so erhältlichen Benzoylphenylmethylnitrosohydrazin resultirt ein neues, von dem von Tafel<sup>1)</sup> beschriebenen, durch Abbau zu  $\alpha$ -Methylphenylhydrazin als  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -methylphenylhydrazin,  $C_6H_5.N(CH_3).NH.CO.C_6H_5$ , erwiesenen, verschiedenes Benzoylphenylmethylhydrazin, welches somit als  $\beta$ -Benzoyl- $\beta'$ -methylphenylhydrazin,  $C_6H_5.NH.N(CH_3).CO.C_6H_5$ , aufzufassen ist.

Ein weiterer Beweis für diese Auffassung hat sich durch die Ueberführung der Verbindung mittels Benzoylchlorids in eine Dibenzoylverbindung erbringen lassen, welche sich als identisch mit dem von J. Tafel<sup>2)</sup> durch Methylieren des bekannten  $\alpha$ ,  $\beta$ -Dibenzoylphenylhydrazins<sup>3)</sup> erhaltenen Dibenzoylphenylmethylhydrazin,  $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$ , erwies.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1743 [1885].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 1740 [1885].

<sup>3)</sup> E. Fischer, Ann. d. Chem. 190, 128.