

0.0699 g Sbst.: 0.208 g CO<sub>2</sub>, 0.0409 g H<sub>2</sub>O. — 0.1163 g Sbst.: 0.3471 g CO<sub>2</sub>, 0.0809 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O. Ber. C 81.6, H 6.1.

Gef. » 81.2, 81.4, » 6.5, 6.1.

Das *p*-Methoxyphenyl-acetylen riecht anisartig und löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Da dieses Acetylen eine entständige :CH-Gruppe enthält, bildet es leicht Metallsalze.

Das Kupfersalz wurde dargestellt durch Fällen einer alkoholischen Lösung von *p*-Methoxyphenyl-acetylen mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, die mit einem gleichen Volumen Alkohol versetzt war. Frisch gefällt, ist das Salz rein gelb. Nach längerem Aufbewahren färbt es sich braun.

0.1138 g Sbst.: 0.0468 g CuO.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O Cu. Ber. Cu 32.8. Gef. Cu 32.9.

Das Salz verpufft sowohl durch Schlag, als auch beim Erhitzen.

Das *p*-Methoxyphenyl-chlor-acetylen, CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C:C.Cl, erhielten wir durch 12 stündiges Erhitzen von *p*-Methoxy- $\alpha,\beta$ -Dichlorstyrol mit 10-procentiger alkoholischer Kalilauge im geschlossenen Rohr auf 180°. Die rothgefärbte Reactionsmasse wurde mit viel Wasser verdünnt und zum Verdunsten des Alkohols längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei schied sich ein dunkelbraunes Oel ab, das mit Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der Lösung wurde der Aether vertrieben und der Rückstand, weil bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt siedend, im Vacuum destillirt. Bei 20 mm Druck und 133—138° ging das schwach gelb gefärbte Chloracetylen über. Spec. Gewicht 1.180 bei 17°.

0.1735 g Sbst.: 0.1531 g AgCl.

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>OCl. Ber. Cl 21.3. Gef. Cl 21.8.

Rostock, den 10. März 1903.

### 179. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Constitution der bei der Reduction von $\alpha$ -Oxo-diphenyl-butyrolacton entstehenden Säure

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.

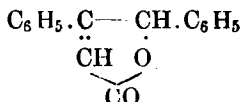
(Eingegangen am 26. Februar 1903).

Wie früher gezeigt<sup>1)</sup>, gehen die  $\alpha$ -Oxolactone bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Säuren über, welche sich von den Oxolactonen um den Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheiden und sich beim Kochen mit Salzsäure in isomere Säuren verwandeln lassen. In einigen Fällen wurden intermediär bei

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2224 [1898]; ebenda 35, 1935 [1902].

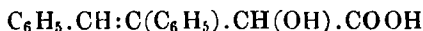
dieser Umwandlung ungesättigte Lactone beobachtet. Andere Zwischenproducte wurden trotz sorgfältiger Untersuchung nie beobachtet.

Den ersten Fall dieser Art habe ich in Gemeinschaft mit Lux<sup>1)</sup> untersucht. Nach unserer Beobachtung entsteht bei der Reduction des  $\alpha$ -Oxidiphenylbutyrolactons eine Säure  $C_{16}H_{14}O_3$ , welche durch Kochen mit Salzsäure in die bekannte  $\gamma$ -Ketonsäure, die Desylessigsäure,  $C_{16}H_{14}O_3$ , übergeht. Als Zwischenproduct bildet sich dabei das Diphenylcrotonlacton, welches nach Thiele<sup>2)</sup> die Formel:



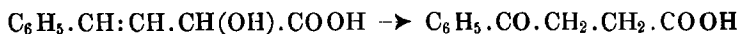
besitzt.

Die Constitution dieser Säure war bisher noch nicht bewiesen; ich habe deshalb das Studium derselben mit Hrn. Arbenz aufgenommen und bin zu dem Resultat gekommen, dass die Säure durch die Formel:

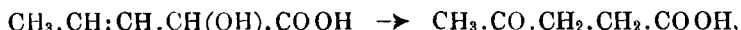


auszudrücken ist.

Hiermit tritt die Umwandlung dieser Säure in Desylessigsäure in volle Uebereinstimmung mit der Umwandlung der Phenylxyisocrotonsäure in Benzoylpropionsäure,



und der  $\alpha$ -Oxypentensäure in Lävulinsäure



welche Reactionen von Fittig, Ginsberg und Schaak<sup>3)</sup> beschrieben wurden.

Da die letztere Säure beim Kochen mit Salzsäure theilweise in ein Hydroxylacton überging, welches man nach dem damaligen Stand unserer Kenntnisse als  $\alpha$ -Hydroxylacton ansprechen musste, während umgekehrt meine Säure aus vorher gebildetem  $\alpha$ -Hydroxylacton entstanden sein musste, so hatte ich die jetzt bewiesene Constitutionsformel für meine Säure nicht annehmen zu dürfen geglaubt.

Seitdem aber die Untersuchung von Lepère<sup>4)</sup> gelehrt hat, dass das von Schaak beobachtete Lacton aller Wahrscheinlichkeit nach ein  $\beta$ -Hydroxylacton ist, erschienen meine früheren Bedenken gegen die obige Formel beseitigt.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 319, 155 [1901].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 299, 1 [1898].

<sup>4)</sup> Inaugural-Dissertation, Strassburg i. Els. 1900.

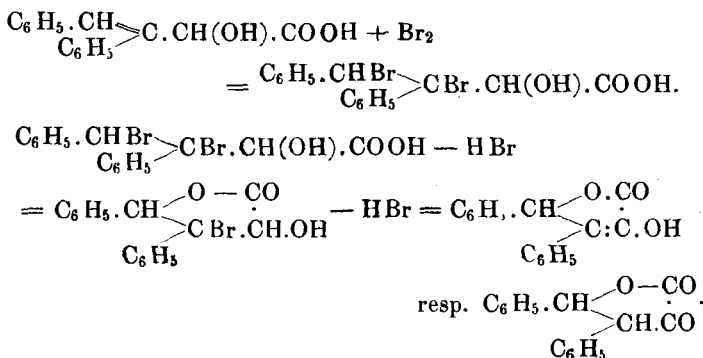
Der Constitutionsbeweis für die Säure  $C_{16}H_{14}O_3$  gründet sich auf das Verhalten derselben gegen Brom einerseits und Natronlauge andererseits.

Eine Chloroformlösung der Säure entfärbt Brom. Nach Zusatz von 1 Mol.-Gew. Brom wird die Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Dabei tritt reichlich Bromwasserstoff auf.

Der Verdunstungsrückstand besteht aus zweierlei Krystallen, die nach vorsichtiger Krystallisation aus Chloroform mit der Lupe so gut wie möglich getrennt werden. Die einen stellen asbestähnliche Nadeln dar, die anderen farblose Krystalle. Die erstere Substanz reagiert neutral und enthält 1 Atom Brom, die andere reagiert sauer und enthält 2 Atome Brom.

Sehr merkwürdig ist es, dass beide Bromide beim Kochen mit Alkohol, auch mit Wasser, ja sogar schon bei unvorsichtiger Krystallisation aus Chloroform, alles Brom abspalten und übergehen in das  $\alpha$ -Oxo-diphenyl-butylolacton.

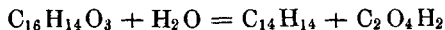
Dieses Verhalten lässt sich ungezwungen nur mit obiger Formel und zwar in der folgenden Weise verstehen:



Das Verhalten der Säure gegenüber Brom ist übereinstimmend mit dem Verhalten der Phenyl- $\alpha$ -Oxyisocrotonsäure gegen Brom.

Auch die Reaction der Säure mit kochender Natronlauge lässt sich nur mit obiger Formel verstehen.

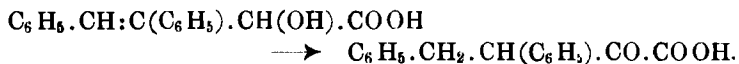
Bei anhaltendem Kochen der Säure mit Natronlauge tritt Abscheidung eines Oels ein. Wenn die Menge desselben nicht mehr zunimmt, wird dasselbe mit Wasserdampf abdestillirt. In der Vorlage scheiden sich Krystalle ab vom Schmp.  $52^0$ , welche sich identisch erweisen mit Dibenzyl. Die alkalische Lösung enthält grosse Mengen von Oxalsäure. Die Säure  $C_{16}H_{14}O_3$  zerfällt also gemäss der Gleichung:



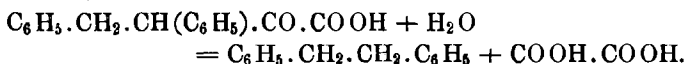
in Dibenzyl und Oxalsäure.

Die analog constituirte Phenyl- $\alpha$ -oxy-isocrotonsäure wird unter denselben Bedingungen in Benzylbrenztraubensäure verwandelt.

Dieselbe Umlagerung ist auch hier anzunehmen.



Die letztere Säure aber wird, wie viele Phenylbrenztraubensäure-derivate, weiter wie folgt gespalten:



Da keine der anderen denkbaren Constitutionsformeln diese beiden Reactionen zu erklären im Stande ist, so halte ich die obige Formel für bewiesen.

Die ausführliche Abhandlung folgt an anderem Orte.

Strassburg i. Els., Chem. Institut von Erlenmeyer & Kreutz.

### 180. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die directe Wanderung der Hydroxylgruppe von $\alpha$ - in $\gamma$ -Stellung.

(Eingegangen am 26. Februar 1903.)

Nachdem in der voranstehenden Abhandlung gezeigt ist, dass der aus dem  $\alpha$ -Oxodiphenylbutyrolacton erhaltenen Säure,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , die Constitution:  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{COOH}$ , zukommt, darf man wohl annehmen, dass auch die aus den anderen  $\alpha$ -Oxolactonen auf demselben Wege erhaltenen Säuren die analoge Constitution besitzen, umso mehr als dieselben alle in der gleichen Weise Brom addiren.

Alle bisher beobachteten Säuren dieser Kategorie lassen sich durch Kochen mit Salzsäure in isomere Säuren umwandeln, von denen in 3 Fällen mit Sicherheit nachgewiesen ist, dass dieselben  $\gamma$ -Ketonsäuren sind. Alle  $\alpha$ -Oxolactone aber, die bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in  $\beta, \gamma$ -ungesättigte  $\alpha$ -Hydroxysäuren übergehen, geben bei der Reduction mit Natriumamalgam  $\alpha$ -Hydroxylactone.

Während nun alle bisher untersuchten ungesättigten Säuren durch Salzsäure in isomere Säuren, die der Analogie nach  $\gamma$ -Ketonsäuren sein mussten, umgelagert werden, liessen sich bereits in drei Fällen die  $\alpha$  Hydroxylactone durch Salzsäure nicht in  $\gamma$ -Ketonsäuren verwandeln.

Wenn es nun gelang, aus einem  $\alpha$ -Oxolacton ein  $\alpha$ -Hydroxylacton zu gewinnen, welches gegen Salzsäure beständig ist, und wenn es weiter gelang, aus demselben  $\alpha$ -Oxolacton durch Zinkstaub und Eisessig eine  $\beta, \gamma$ -ungesättigte  $\alpha$ -Hydroxysäure zu erhalten und von dieser in einwurfsfreier Weise zu zeigen, dass dieselbe durch Kochen mit