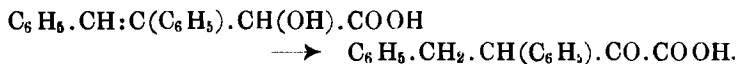
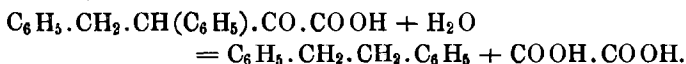


Die analog constituirte Phenyl- α -oxy-isocrotonsäure wird unter denselben Bedingungen in Benzylbrenztraubensäure verwandelt.

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 α - in γ -Stellung.

(Eingegangen am 26. Februar 1903.)

Nachdem in der voranstehenden Abhandlung gezeigt ist, dass der aus dem α -Oxodiphenylbutyrolacton erhaltenen Säure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$, die Constitution: $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CH}(\text{OH}).\text{COOH}$, zukommt, darf man wohl annehmen, dass auch die aus den anderen α -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 γ -Ketonsäuren sind. Alle α -Oxolactone aber, die bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in β, γ -ungesättigte α -Hydroxysäuren übergehen, geben bei der Reduction mit Natriumamalgam α -Hydroxylactone.

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

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

Salzsäure in die γ -Ketonsäure überführbar ist, so war damit der Beweis geliefert, dass bei der Verwandlung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren in die γ -Ketonsäuren die α -Hydroxylactone nicht Zwischenproducte sein können.

Ich habe nun thatsächlich diesen Beweis in Gemeinschaft mit Hrn. Kehren führen können.

Wir gingen dabei aus von dem α -Oxolacton, welches bei der Condensation von Phenylbrenztraubensäure und Cuminol entsteht.

α -Oxolacton. Molekulare Mengen der genannten Körper werden in concentrirter Salzsäure suspendirt und bis zur vollständigen Sättigung Salzsäuregas in die Mischung eingeleitet. Das Reactionsgemisch wird sehr dunkel. Nach 5–6 Tagen, wird die feste Substanz abgesaugt, erst mit kaltem Alkohol ausgewaschen und dann aus heissem absolutem Alkohol krystallisirt. Man erhält so schöne, farblose Täfelchen vom Schmp. 186° und der Zusammensetzung $C_{13}H_{13}O_3$. Die Reaction wurde während des Sommers 9 Mal mit demselben Erfolge ausgeführt und die Ausbeute war gleich der angewandten Säure.

In den Wintermonaten verlief die Reaction sehr viel schlechter, und während vorher nur ein Lacton erhalten wurde, entstanden jetzt 2 stereoisomere Lactone, das eine in Tafeln krystallisirende neben einem anderen, welches bei 198° schmilzt und in centrisch gruppirten Nadeln krystallisirt. Die letztere Modification geht beim Kochen mit Eisessig in die andere Modification über.

Es tritt also hier der merkwürdige Fall auf, dass bei der niedrigeren Zimmertemperatur der Wintermonate die beiden theoretisch möglichen stereoisomeren Oxolactone gebildet werden.

Die folgenden Versuche wurden alle mit der in Tafeln krystallisirenden Modification vorgenommen.

Reduction mit Natriumamalgam: Durch Reduction mit Natriumamalgam (4-proc.) wurde in der früher angegebenen Weise aus dem vorliegenden α -Oxolacton nur ein Hydroxylacton erhalten, welches aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 169° krystallisirt. Ausser der Analyse des Hydroxylactons wurden Analysen des Baryum- und Silber-Salzes der dem Lacton zu Grunde liegenden Säure ausgeführt.

Umwandlungsversuche mit Salzsäure: Zur Umwandlung des Hydroxylactons durch Kochen mit Salzsäure wurden zwei Versuche angestellt. Bei dem einen Versuch wurde das Hydroxylacton 8 Stunden mit Salzsäure von 12 pCt. gekocht, das andere Mal mit 20-procentiger Salzsäure 12 Stunden. Die Substanz schmolz beim Erhitzen. Nach dem Erkalten wurde mit Aether erschöpft. Die ätherische Lösung reagirte neutral, trotzdem wurde dieselbe mit Soda ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt Nadeln vom Schmp. 169° , also unverän-

deres Hydroxylacton. Die Sodalösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Beim Verdunsten des Aethers blieb kein Rückstand.

Demnach wird das Hydroxylacton beim Kochen mit Salzsäure nicht verändert.

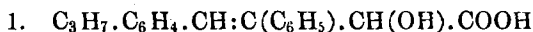
Reduction des α -Oxolactons mit Zinkstaub und Eisessig: 8 g Oxolacton wurden, in 150 ccm Eisessig gelöst, mit 8 g Zinkstaub erhitzt. Dann wurden nochmals 8 g Zinkstaub hinzugefügt und wieder erhitzt. Nach 12 Stunden war die Reduction beendet. Beim Versetzen der essigsäuren Lösung mit Wasser entstand ein dicker, weisser Niederschlag. Derselbe wurde mit Natriumbicarbonat digerirt. Der Rückstand, aus Alkohol krystallisirt, ergab Nadeln vom Schmp. 124° und der Zusammensetzung $C_{19}H_{18}O_2$. Es lag also ein ungesättigtes Lacton vor. Die Bicarbonatlösung gab auf Salzsäurezusatz Abscheidung einer Säure vom Schmp. 111° und der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_3$. Dieselbe Säure entsteht auch durch Aufspaltung des ungesättigten Lactons und stellt daher die γ -Ketonsäure, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOH$, vor. Aus dem Zinkkuchen erhält man nach dem Verfahren von Lux eine Säure vom Schmp. 136° und der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O_3$. Dieselbe addirt Brom; das Bromproduct, mit Alkohol gekocht, giebt die beiden stereoisomeren Lactone zurück. Daraus ergibt sich für die Säure die Formel:



Umwandlung der ungesättigten Säure in das ungesättigte Lacton und die γ -Ketonsäure. 1 g der reinen Säure wurde mit 12-procentiger Salzsäure 3 Stunden gekocht. Die Substanz schmolz beim Erhitzen. Nach dem Erkalten wurde mit Aether extrahirt und der Verdunstungsrückstand mit Bicarbonat ausgezogen. Ungelöst bleibt ungesättigtes Lacton vom Schmp. 124° . Die Bicarbonatlösung ergab angesäuert die Ketonsäure vom Schmp. 111° . Durch besonderen Versuch wurde das ungesättigte Lacton durch Kochen mit Salzsäure in die γ -Ketonsäure übergeführt.

Nachdem durch die vorstehenden Versuche bewiesen ist, dass die Umwandlung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren in ungesättigte Lactone und γ -Ketonsäuren nicht über das Hydroxylacton erfolgt, so fragt es sich jetzt: in welcher Weise ist die Umwandlung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren in γ -Ketonsäuren zu erklären?

Wenn aus einem Molekül der Formel



ein Molekül der Formel

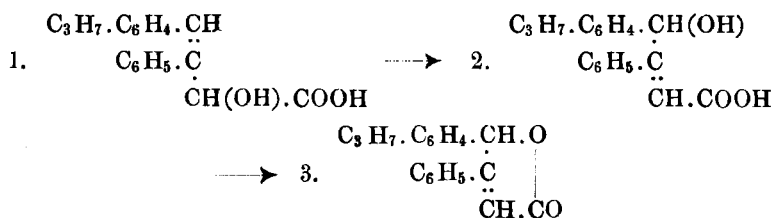


entstehen soll, so muss bei Formel 1 auf irgend welche Weise Sauerstoff in α -Stellung weggenommen und in γ -Stellung zugeführt werden.

Zuführung wie Wegnahme von Sauerstoff ist in diesem Falle nur denkbar durch Addition oder Abspaltung der Bestandtheile des Wassers.

Eine Zuführung von Sauerstoff als Hydroxyl in γ -Stellung bei noch gleichzeitig vorhandenem Hydroxyl in α -Stellung müsste zu einem α -Hydroxylacton führen, eine Möglichkeit, die im Vorstehenden ausgeschaltet wurde. Eine Wegnahme von Hydroxyl in α -Stellung mit Wasserstoff in β -Stellung ist unmöglich, da in β -Stellung kein Wasserstoff vorhanden ist; es bliebe daher nur die Möglichkeit der Wegnahme von Hydroxyl aus der α -Stellung mit Wasserstoff der γ -Stellung

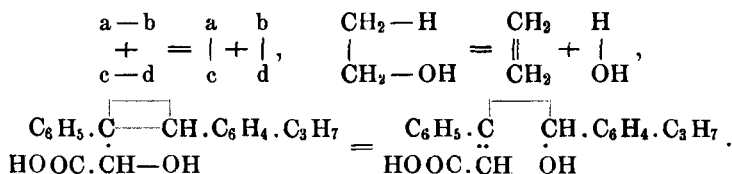
Die letztere Möglichkeit erscheint aber ganz ausgeschlossen, da man von einem so entstehenden Körper nicht zu einem α, β -ungesättigten Lacton gelangen könnte. Damit bleibt als einzige Möglichkeit die, dass das Hydroxyl aus der α -Stellung direct unter gleichzeitiger Verschiebung der Doppelbindung in die γ -Stellung übertritt, ein Vorgang, der durch die folgenden Formeln wiedergegeben wird:



Die zuerst gebildete Säure 2 geht sofort, den Thatsachen entsprechend, in das α, β -ungesättigte Lacton über, welches dann durch weiteres Kochen in das β, γ -ungesättigte Lacton und die γ -Ketonsäure verwandelt wird.

Der Vorgang der Wanderung einer Hydroxylgruppe ist bisher noch nicht bekannt gewesen; bei genauerer Ueberlegung erscheint ein solcher Vorgang jedoch ganz natürlich und nicht wunderbarer als die Bildung von Aethylen aus Alkohol.

Beide Reactionen verlaufen nach dem Schema:

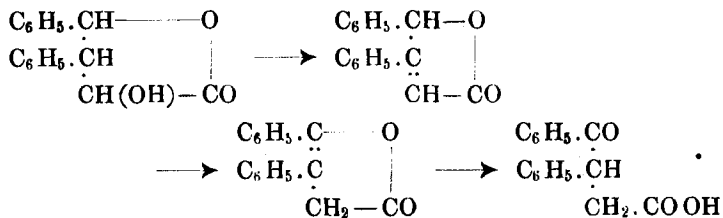


Noch leichter verständlich werden die beiden Prozesse unter Zuhilfenahme der von mir früher¹⁾ angegebenen stereochemischen Formeln.

¹⁾ Ann. d. Chem. 316, 75 [1901].

Durch die vorstehende Untersuchung erscheint die zuerst von Fittig aufgefundene Umlagerung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren in ungesättigte Lactone und γ -Ketonsäuren völlig aufgeklärt.

Unabhängig von dieser Umlagerung ist die zuerst von mir beobachtete Umwandlung von α -Hydroxylactonen in ungesättigte Lactone und γ -Ketonsäuren zu betrachten, welche in Uebereinstimmung mit den Untersuchungen von Thiele in der folgenden Weise erklärt werden dürfte:



Die ausführliche Mittheilung erfolgt an anderem Orte.

Strassburg i/E., Chem. Inst. von Erlenmeyer & Krenz.

181. Walther Dilthey: Ueber Siliciumverbindungen.

[1. Mittheilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium Zürich.]

(Eingegangen am 12. März 1903.)

Die Einführung organischer Reste an Stelle von Halogen in den Halogeniden des Siliciums ist bisher nur nach folgenden Methoden ausgeführt worden: Alkylreste mit Silicium-Kohlenstoff-Bindung vermittelt Metallalkylverbindungen¹⁾ oder analog der Würtz'schen Synthese mittels Bromalkylen und Natrium²⁾; Alkoholradicale mit Silicium-Sauerstoff-Bindung durch Einwirkung der Alkohole besonders auf Siliciumchlorid, wobei glatt Salzsäure austritt und sich Ester der Orthokieselsäure bilden³⁾; Säureradicalc durch die Säuren selbst oder ihre Anhydride, in letzterem Falle unter gleichzeitiger Bildung von Säurechloriden⁴⁾, und schliesslich basische Reste mit Silicium-Stick-

¹⁾ Vergl. u. A. Friedel und Crafts, *Ann. chim. phys.* [4] 19, 359; Ladenburg, diese Berichte 7, 389 [1874].

²⁾ Polis, diese Berichte 18, 1540 [1885]; 19, 1015 [1884]; Michaelis, diese Berichte 22, 142 [1889].

³⁾ Ebelmen, *Ann. chim. phys.* [3] 16, 157; Friedel und Crafts, *Ann. chim. phys.* [4] 9, 11.

⁴⁾ Friedel und Ladenburg, *Ann. d. Chem.* 145, 175.