

sie bei der Trennung einer racemischen Verbindung in ihre optisch activen Componenten beobachtet werden.

Nach diesem Verhalten des Zimmtaldehyds drängt sich die Vermuthung auf, dass ungesättigte Verbindungen unter Umständen in räumlichen Isomeren der oben bezeichneten Art existiren können.

Auf Grund der Untersuchungen von Zincke<sup>1)</sup> und Naar<sup>2)</sup> wird es wahrscheinlich, dass der Zimmtaldehyd nicht der gewöhnlichen Zimmtsäure entspricht und es wäre nicht unmöglich, dass er mit der Allozimmtsäure in eine Reihe gehört; alsdann wäre zu versuchen, ob die Allozimmtsäure, von der Liebermann mitgetheilt hat, dass sie in hemiëdrischen Krystallen zu erhalten ist, nicht gleichfalls mit optisch activen Basen zweierlei Salze zu bilden im Stande ist.

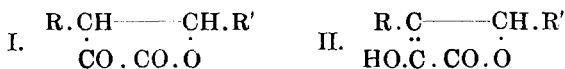
Ich bin damit beschäftigt, die sogenannte  $\beta$ -Bromzimmtsäure, die nach den Untersuchungen von Erlenmeyer sen. in die Allozimmtsäurereihe gehört, sowie andere ungesättigte Verbindungen in dieser Richtung zu untersuchen.

Strassburg i. Els., Chemisches Institut von Erlenmeyer und Kreutz.

#### 406. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Constitution der $\alpha$ -Oxolactone.

(Eingegangen am 29. Juni 1903.)

Auf Grund der bisherigen Erfahrungen auf dem Gebiete der  $\alpha$ -Oxolactone konnte man zweifelhaft sein, ob denselben die Keton- oder Enol-Formel zuzuschreiben sei:



Zu Gunsten der letzteren Formel sprach der Umstand, dass diese Lactone einen ausgesprochen sauren Charakter zeigen, und noch mehr die Erfahrung, dass die Derivate dieser Lactone, welche durch Umsetzung aus den Natriumverbindungen mit Halogenalkylen und Säurechloriden entstehen, tiefer schmelzen als die Ausgangskörper.

Gegen diese Formel spricht die Unfähigkeit der Verbindungen, Brom zu addiren.

Für die Ketonformel spricht der leichte Zerfall des  $\alpha$ -Oxidphenylbutyrolactons unter Abspaltung von Kohlenoxyd und Kohlensäure in Stilben, eine Reaction, welche sich auch bei einer Reihe substi-

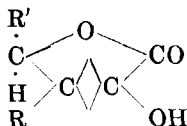
<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 1814 [1884].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 244 [1891].

turter  $\alpha$ -Oxolactone durch Erhitzen bis zum Aufhören der Gasentwicklung ausführen liess und zu einseitig substituirten Stilbenen führte.

Keine der genannten Beobachtungen aber dürfte genügen, eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln zu treffen; doch lässt sich dieselbe auf Grund stereochemischer Erwägungen herbeiführen.

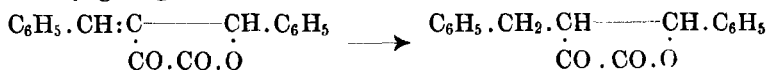
Wie man sieht, enthält die erste Formel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Körper dieser Constitution müssen daher in zwei racemischen Modificationen auftreten können. Die zweite Formel dagegen enthält nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, daneben eine Doppelbindung. Bei einer Combination von einem asymmetrischen Kohlenstoffatom und einer Doppelbindung in offener Kette sind zwei stereoisomere racemische Modificationen denkbar; sobald aber die betreffende Combination in geschlossener Kette auftritt, fällt die Möglichkeit des zweiten Isomeren weg, und es erscheint nun die folgende Configuration in Rechts- und Links-Form denkbar:



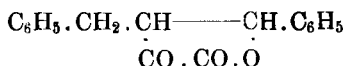
Die Radicale R und OH liegen in der Ebene des Lactonringes, und die Ebene der doppelten Bindung schneidet die Erstere senkrecht.

Wenn es nun gelingt, stereoisomere  $\alpha$ -Oxolactone darzustellen, so müssen diese auf Grund des Gesagten die Constitution I besitzen, d. h. wirkliche Ketolactone sein.

Wie bereits mitgetheilt<sup>1)</sup>, ist es mir in Gemeinschaft mit Fedorowsky gelungen, durch Reduction des Lactons:



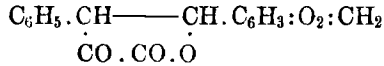
zu zwei stereoisomeren Lactonen, deren Schmelzpunkte nur um 3 Grade auseinander liegen, zu gelangen. Dieselben sind jedoch in ihrer Löslichkeit und der Art ihrer Krystallisation deutlich verschieden. Ich habe bereits damals darauf hingewiesen, dass bei der Bildung von Körpern mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch Condensation in der Regel nur eine der denkbaren Modificationen auftritt, und fand diese Regel auch bestätigt bei der Condensation von Benzylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd, bei der nur das eine der erwähnten Oxolactone:



entsteht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 1935 [1902].

Es war daher von besonderem Interesse, als ich bei der Condensation von Piperonal und Phenylbrenztraubensäure durch Sättigen einer Eisessiglösung der beiden Generatoren mit gasförmiger Salzsäure zwei stereoisomere  $\alpha$ -Oxolactone der Formel:



erhielt. Die Untersuchung dieser Lactone, die ich zusammen mit Hrn. Braun vorgenommen habe, ergab die folgenden Resultate:

Die beiden Lactone geben mit Eisenchlorid eine Grünfärbung, der Unterschied der Löslichkeit in absolutem Alkohol ist recht beträchtlich, sodass dieselben durch Alkohol von einander getrennt werden können. Der Schmelzpunkt des leichter löslichen Lactons liegt bei  $208^\circ$ , der des schwerer löslichen bei  $205^\circ$ . Beide Lactone wurden einer genauen krystallographischen Untersuchung unterworfen, die ihre Verschiedenheit mit Sicherheit feststellte.

Wir begegnen also auch bei diesem Paar von stereoisomeren  $\alpha$ -Oxolactonen wiederum der geringen Schmelzpunktdifferenz von 3 Grad, wodurch die Beobachtungen von Fedorowsky eine willkommene Bestätigung finden.

Ein weiteres Paar stereoisomerer  $\alpha$ -Oxolactone habe ich, wie bereits erwähnt<sup>1)</sup>, in Gemeinschaft mit Hrn. Kehren bei der Condensation von Cuminol mit Phenylbrenztraubensäure aufgefunden. Das eine Lacton entsteht ausschliesslich bei gewöhnlicher Temperatur im Sommer, während bei gewöhnlicher Temperatur in den Herbst- und Winter-Monaten beide Lactone neben einander entstehen. Das zuerst beobachtete Lacton krystallisirt in prächtigen Tafeln und schmilzt bei  $186^\circ$ , das zweite dagegen, welches bei  $198^\circ$  schmilzt, krystallisirt in schönen centrisch gruppirten Nadeln. Da die Löslichkeit beider Verbindungen, nicht sehr verschieden ist, trennt man sie am besten durch Auslesen. Durch anhaltendes Kochen mit Eisessig geht die hochschmelzende Modification in die niedrigschmelzende über. Beide Modificationen geben mit Eisenchlorid Grünfärbung.

Ein Versuch, bei dem die Condensation bei  $30-40^\circ$  vorgenommen wurde, ergab nur Tafeln, wodurch bewiesen erscheint, dass in diesem Falle die Selection unter den beiden denkbaren Formen vorzugsweise durch die Temperatur bedingt wird.

Von besonderem Interesse erscheint nun das Studium der Abkömmlinge dieser  $\alpha$ -Oxolactone.

Wie bereits mitgetheilt, liefern die beiden  $\alpha$ -Oxolactone von Fedorowsky, sowie alle anderen bisher untersuchten  $\alpha$ -Oxolactone

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 919 [1903].

bei der Reduction mit Natriumamalgam je zwei stereoisomere  $\alpha$ -Hydroxylactone. Anders dagegen verhalten sich die  $\alpha$ -Oxolactone von Braun und Kehren.

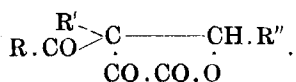
Die Reduction des aus Piperonal erhaltenen  $\alpha$ -Oxolactons vom Schmp. 205° ergab nur ein  $\alpha$ -Hydroxylacton vom Schmp. 153°, ebenso ergab das höher schmelzende Lacton nur ein Hydroxylacton vom Schmp. 155°. Auch die Verschiedenheit dieser Hydroxylactone liess sich durch die krystallographische Untersuchung feststellen.

In derselben Weise entsteht bei der Reduction des aus Cuminal erhaltenen Lactons vom Schmp. 186° nur ein  $\alpha$ -Hydroxylacton vom Schmp. 160°. Die Reduction des isomeren Lactons wurde aus Mangel an Material nicht ausgeführt.

Weiter war es nun von Wichtigkeit, auch die durch Acetylierung und Benzoylierung zu erhaltenden Derivate der genannten  $\alpha$ -Oxolactone zu untersuchen; denn wenn auch den  $\alpha$ -Oxolactonen selbst nach dem Gesagten die Ketonformel zukommt, so war es doch denkbar, dass sich die Acetyl- und Benzoyl-Derivate von der Enolformel ableiteten.

Construirt man diese Derivate mit dem Modell, so sieht man, dass, wenn bei der Acetylierung oder Benzoylierung sich die Keton- in die Enol-Form verwandeln würde, man aus den beiden stereoisomeren  $\alpha$ -Oxolactonen identische Acetyl- resp. Benzoyl-Verbindungen erhalten müsste.

Wie die Versuche aber lehrten, entstehen aus den beiden zuletzt genannten Paaren stereoisomerer  $\alpha$ -Oxolactone je zwei Acetyl- und Benzoyl-Verbindungen, woraus hervorgeht, dass auch diese Derivate Abkömmlinge der Ketonform sind und ausgedrückt werden müssen durch die allgemeine Formel:



Aus den aus Phenylbrenztraubensäure und Piperonal erhaltenen  $\alpha$ -Oxolactonen entstehen beim Erhitzen mit Acetanhydrid die folgenden Acetylverbindungen:

Aus dem Lacton vom Schmp. 208°: feine Nadeln vom Schmp. 135°.

Aus dem Lacton vom Schmp. 205°: dünne Blättchen vom Schmelzpunkt 130°.

Aus denselben Lactonen entstehen bei der Benzoylierung:

Aus Lacton, Schmp. 208°: feines Krystallpulver, Schmp. 177°.

Aus Lacton, Schmp. 205°: feines Krystallpulver, Schmp. 172°.

Nach derselben Methode acetyliert und benzoyliert ergaben die beiden Lactone aus Cuminal:

Das Lacton, Schmp. 186°, eine Acetylverbindung vom Schmp. 120°, in Rhomben krystallisierend.

Das Lacton, Schmp. 198°, eine Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 156°, in Nadeln krystallisirend.

Die Benzoylverbindung des Oxolactons, Schmp. 186° stellt sehr feine Nadeln vom Schmp. 140° dar, während die des Lactons 198° grössere Nadeln vom Schmp. 126° ergab.

Man sieht hieraus, dass man auf Grund der Schmelzpunkte nicht berechtigt ist, einen Schluss auf die Constitution weder der Derivate, noch der  $\alpha$ -Oxolactone selbst zu ziehen und es ist wahrscheinlich, dass auch die anderen früher beschriebenen  $\alpha$ -Oxolactone die Ketonformel besitzen.

Ausführliche Mittheilung erfolgt an anderem Orte.

Strassburg i./Els. Chemisches Institut von Erlenmeyer und Krentz.

407. Arthur Fischer: Quantitative Analyse durch Elektrolyse. [XIII. Mittheil. aus dem elektrochem. Laborat. der techn. Hochschule zu Aachen.]

Zur elektrolytischen Bestimmung des Antimons und  
Trennung desselben von Zinn.

(Eingegangen am 24. Juni 1903.)

Die von M. A. Hollard kürzlich gemachte Mittheilung<sup>1)</sup> über die Anwendung von Cyankalium bei der Fällung von Antimon durch Elektrolyse veranlasst mich zu einer vorläufigen Veröffentlichung von Versuchen, die sich auf denselben Gegenstand beziehen.

Bekanntlich erhält man bei der elektrolytischen Antimonbestimmung aus der Lösung des Sulfosalzes in Schwefelnatrium nach Classen, besonders wenn es sich um die Trennung von Zinn handelt, bei längerer Fortsetzung der Elektrolyse nach erfolgter Ausscheidung des Antimons zu niedere Resultate, indem die Polysulfide lösend auf das ausgeschiedene Metall einwirken<sup>2)</sup>. Dieser Umstand führte mich dazu, während der Elektrolyse dem Elektrolyten Reagentien zuzugeben, die eine Zersetzung der Natriumpolysulfide bewirken. Ich verwandte hierzu Cyankalium, Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid. Das Erste scheint am geeignetsten zu sein.

Schon im Sommer 1900 fand ich gelegentlich einer ausführlichen Untersuchung über die elektrolytische Trennung von Silber und Antimon aus einer Lösung beider Metalle in Cyankalium nach Freuden-

<sup>1)</sup> Bull. soc. chim. 29, 262.

<sup>2)</sup> Zu niedere Resultate werden auch erhalten, wenn man an Stelle des Natriummonosulfids Polysulfide des Natriums anwendet.