

addiren die Halogenide, MX_4 ($\text{X} = \text{Cl, Br, J}$), fast nie mehr als zwei Moleküle XM , während wir bei denen mit 3-werthigem Metall sehr häufig dem Typus $\text{MX}_3 \cdot 3\text{XM}$ begegnen, und auch bei 2-werthigen Metallen die Salzform $\text{MX}_2 + 4\text{XM}$ öfters beobachtet worden ist.

Grossmann¹⁾ hatte Ephraim gegenüber mit Recht betont, dass die Cyandoppelsalze vielfach nicht in dessen System passen. Letztere sind aber nach Ephraim, sterisch wenigstens, nicht direct mit den Halogeniden zu vergleichen, da CN aus zwei Atomen besteht und dadurch der Factor, welcher die Zusammensetzung der Doppelsalze regelt, um einen recht complicirten erhöht wird. Trotzdem sind aber die Doppelcyanide im Allgemeinen viel regelmässiger und gleichförmiger zusammengesetzt als die Halogenosalze. Auch liesse sich derselbe Grund gegen die Analogie von Alkali- und Ammonium-Salzen geltend machen.

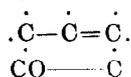
Aus alledem geht meines Erachtens zur Genüge hervor, dass sterischen Verhältnissen im Sinne Ephraim's für die Zusammensetzung der Halogendoppelsalze keine maassgebende Rolle zukommt, und dass die specifische Natur der einzelnen Elemente die Zusammensetzung der Doppelsalze in weitgehendem Maasse beeinflusst.

Zürich, Chem. Universitäts-Laboratorium, im Juli 1903.

431. E. Erlenmeyer jun.: Ueber labile und stabile Crotonlactone.

(Eingegangen am 29. Juni 1903.)

Durch die umfangreichen Untersuchungen von Thiele²⁾ ist gezeigt, dass die γ -Ketonsäuren durch Essigsäureanhydrid und concentrirte Schwefelsäure in β, γ -ungesättigte Lactone mit der Gruppe:



verwandelt werden, welche, wenn stabil, auch beim Erhitzen mit Acetanhydrid bestehen bleiben. Bei einer Reihe von Fällen sind aber die zuerst entstehenden Lactone labil und werden beim Erhitzen mit Acetanhydrid in isomere, stabile Crotonlactone verwandelt, welche nach den genannten Untersuchungen α, β -ungesättigt sind. In Ueber-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1603 [1903].

²⁾ Ann. d. Chem. 306, 87 [1899]; ebenda 319, 144 [1901].

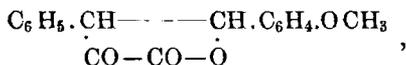
einstimmung mit Thiele¹⁾ lässt sich der Schluss ziehen, dass in den Fällen, wo aus γ -Ketonsäuren hintereinander zwei Crotonlactone entstehen, das zuerst entstehende labile β,γ -, das danach gebildete stabile α,β -ungesättigt ist.

Bei meinen Untersuchungen über α -Oxolactone habe ich nun gleichfalls eine Reihe von solchen ungesättigten Lactonen kennen gelernt und habe in meiner Mittheilung²⁾: »Ueber die directe Wanderung der Hydroxylgruppe von α - in γ -Stellung« gezeigt, dass man bei den von mir untersuchten Umlagerungen annehmen muss, dass in erster Linie ein α,β -ungesättigtes Lacton entsteht, welches, wenn stabil, bestehen bleibt, wenn dagegen labil in das β,γ -ungesättigte stabile Lacton verwandelbar sein wird, also gerade umgekehrt, wie bei der Bildung der Crotonlactone nach der Methode von Thiele.

Bei der Thiele'schen Bildung wird man nur dann beide Lactone erhalten können, wenn das α,β -ungesättigte Lacton stabil ist, während bei meinen Reactionen nur dann beide Lactone entstehen können, wenn das zuerst gebildete α,β -ungesättigte Lacton labil ist; denn wäre es stabil, so läge keine Veranlassung vor, dass es sich in ein anderes labiles Lacton verwandelte.

Gelingt es nun bei einer meiner Reactionen, ein labiles und ein stabiles Lacton zu erhalten, so muss sich der Nachweis liefern lassen, dass das Erstere α,β -, das Andere β,γ -ungesättigt ist. Mit diesem Nachweis aber ist ein neuer Beweis erbracht für die Richtigkeit meiner Behauptung, dass bei den von mir studirten Umlagerungen thatsächlich zuerst α,β - und daraus β,γ -ungesättigte Lactone entstehen.

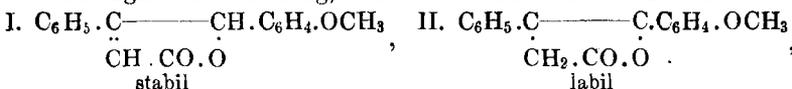
In Gemeinschaft mit Hrn. Lattermann ist es mir gelungen, aus dem sehr leicht durch Condensation von Anisaldehyd und Phenylbrenztraubensäure zu erhaltenden α -Oxolacton der Formel:



bei vorsichtiger Reduction mit Zinkstaub und Eisessig neben wenig ungesättigter Säure zwei ungesättigte Lactone zu erhalten.

Das labile Lacton schmilzt bei 105^o, während das stabile bei 122^o schmilzt. Beide Lactone geben bei der Aufspaltung dieselbe γ -Ketonsäure. Durch anhaltendes Kochen mit Eisessig geht das labile Lacton in das stabile über.

Anfänglich der Meinung, dass die Constitution der Lactone:

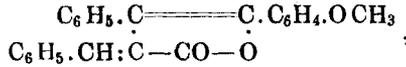


übereinstimmend sein müsse mit der der Diphenylcrotonlactone, haben wir

¹⁾ Ann. d. Chem. 306, 178 [1899].

²⁾ Diese Berichte 36, 919 [1903].

zuerst versucht, durch Erwärmen mit Anilin das labile Lacton, dem die Formel II zukommen sollte, mit Benzaldehyd zu condensiren. Dabei fand jedoch Umlagerung statt in das stabile Lacton. Als dieses nun weiter mit Benzaldehyd durch Anilin condensirt wurde, erhielten wir leicht das gewünschte Condensationsproduct:



in prachtvollen, orangegelben Nadeln vom Schmp. 195°. Rascher erfolgt die Condensation mit Piperidin.

Für das stabile Lacton folgt daraus, dass dasselbe β,γ -ungesättigt ist, während das zuerst gebildete labile Lacton α,β -ungesättigt sein muss, wodurch der von mir angenommene Reactionsverlauf auf's Neue bestätigt wird.

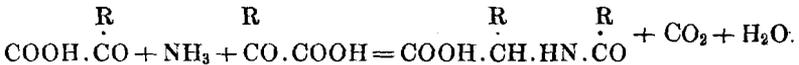
Aus dieser Untersuchung ergibt sich, wie ausserordentlich gross der Einfluss selbst weit entfernt stehender Radicale auf die Stabilität der ungesättigten Lactone ist und wie vorsichtig man bei der Beurtheilung der Constitution derselben zu Werke gehen muss.

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

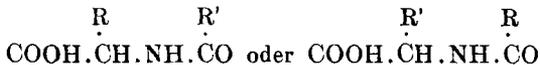
432. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf ein Gemisch zweier α -Oxosäuren.

(Eingegangen am 15. Juli 1903.)

Wie ich in Gemeinschaft mit Kunlin¹⁾ gezeigt habe, reagiren α -Ketonsäuren mit Ammoniak in der folgenden Weise:



Es war nun von Interesse zu versuchen, ob nicht bei der Einwirkung von Ammoniak auf 2 verschiedene Oxosäuren Körper der folgenden Art:



zu erhalten waren.

Durch Einwirkung von Glyoxylsäure und Ammoniak hatten wir Formylglykocoll²⁾, welches wir jetzt in Form seines Baryumsalzes abscheiden konnten, erhalten.

¹⁾ Ann. d. Chem. 307, 146 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 35, 2438 [1902].