

Vergebliche Spaltungsversuche bei der *cis*-1.2- und 1.1-Cyclopropan-dicarbonensäure, sowie der *cis-trans*-1.2.3-Cyclopropan-tricarbonensäure.

Von der Ersterwähnten dieser Säuren wurden das Chinin- und das Brucin-Salz, von den beiden Letzterwähnten das Chinin- und das Cinchonidin-Salz näher untersucht¹⁾; die daraus wiedergewonnenen Säuren erwiesen sich in allen Fällen als optisch-inactiv. Eine Spaltung war nicht zu erzielen.

548. E. Erlenmeyer jun.:

Ueber die Condensation von α -Ketonsäuren mit Aldehyden durch Salzsäure resp. Natronhydrat.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Claisen und Claparède²⁾, sowie Baeyer und Drewsen³⁾ haben gezeigt, dass bei der Condensation von Brenztraubensäure und aromatischen Aldehyden durch gasförmige Salzsäure β -, γ -ungesättigte Fällen α -Ketonsäuren entstehen.

Ganz anders verhält sich bei derselben Condensationsmethode, wie ich mit einer Reihe von Schülern zeigen konnte, die Phenylbrenztraubensäure⁴⁾, indem dieselbe in allen bisher untersuchten Fällen α -Oxolactone liefert.

Wie ich nun vor kurzem fand⁵⁾, lassen sich aromatische Aldehyde auch durch wässrige Natronlauge mit Brenztraubensäure condensiren; es entstehen hierbei prächtig gelb bis orangegelb gefärbte krystallinische Säuren, welche die Formel:



besitzen.

Die durch alkalische Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd erhaltene Säure unterscheidet sich aber wesentlich von der gleich constituirten Säure von Claisen und Claparède.

Es war daher von Wichtigkeit, auch die Condensation der Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Aldehyden durch Natronlauge zu studiren, um zu sehen, ob auch hier verschiedene Producte entstehen.

Beim Zusammenbringen von 16 g Phenylbrenztraubensäure und 10 g Benzaldehyd mit 60 g einer Natronlauge von 10 pCt. erhält man nach längerem Schütteln eine nur blassgelb gefärbte Lösung, aus

¹⁾ Ausführliche Angaben siehe Inaugural-Dissertation von Richard von der Heide, Berlin 1905.

²⁾ Diese Berichte 14, 2472 [1881]. ³⁾ Diese Berichte 15, 2862 [1882].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 333, 160 [1904]. ⁵⁾ Diese Berichte 36, 2527 [1903].

Schon der erste Reductionsversuch, der unter vollständig anderen Erscheinungen verlief, als die Reduction des α -Oxidiphenylbutyrolactons, zeigte unzweifelhaft, dass die α -Oxo- γ -hydroxysäure einer anderen stereoisomeren Reihe angehört als die isomere Säure, welche dem früher beschriebenen α -Oxo- β , γ -diphenylbutyrolacton zu Grunde liegt. Die bei der Reduction entstehenden Körper weichen vollständig von den von Erlenmeyer und Lux bei der Reduction des α -Oxo-lactons erhaltenen ab.

Man verfährt bei der Reduction am besten wie folgt.

Eine Lösung von 6 g des Natriumsalzes der Säure in 600 ccm Wasser wird allmählich mit dem Zwölffachen der berechneten Menge Natriumamalgam (3 pCt.) in kleinen Portionen unter fortgesetztem Schütteln und Einleiten von Kohlensäure versetzt. Nach 2 Tagen ist die Reduction beendet. Die filtrirte Lösung wird angesäuert und zur Bildung der Lactone einige Zeit erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich neben einem weissen, flockigen Niederschlag ein Oel ab, welches aber nur theilweise fest wird. Der Niederschlag wird durch Decantiren getrennt, filtrirt und getrocknet.

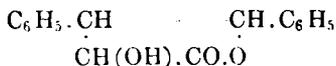
In heissem Chloroform ist er nur theilweise löslich. Der gelöste Theil scheidet sich beim Erkalten oder auf Zusatz von Ligroin als mikrokrySTALLINISCHES Pulver ab, welches bei 127° schmilzt und neutral reagirt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_3$.

Danach liegt ein α -Hydroxy- β , γ -diphenylbutyrolacton vor, welches aber, wie eine vergleichende Untersuchung ergab, verschieden ist von dem aus Chloroform in schönen Nadelchen krystallisirenden Hydroxylacton desselben Schmelzpunkts und derselben Constitution von Erlenmeyer und Lux.

Wie dieses wird es durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Desylessigsäure verwandelt.

Der in heissem Chloroform unlösliche Theil wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so in sehr kleinen Nadelchen erhalten, welche bei 171° schmelzen und neutral reagiren. Die Analyse stimmt auf die Formel $C_{16}H_{14}O_3$.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wurde auch aus diesem Körper Desylessigsäure erhalten. Danach stellt der Körper gleichfalls ein α -Hydroxylacton der Formel:



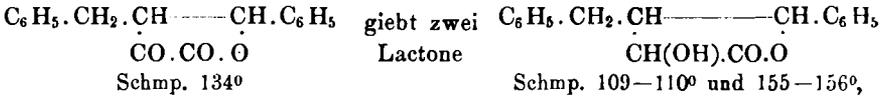
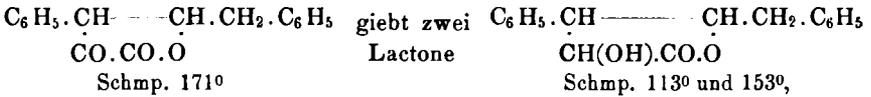
vor.

Der Schmelzpunkt ist fast derselbe, wie der des anderen von Erlenmeyer und Lux aus dem α -Oxidiphenylbutyrolacton gewonnenen Hydroxylactons (Schmp. 170°). Trotzdem sind beide Körper wesentlich von einander verschieden. Das früher erhaltene Hydroxylacton ist in heissem Chloroform leicht löslich und wird aus Alkohol

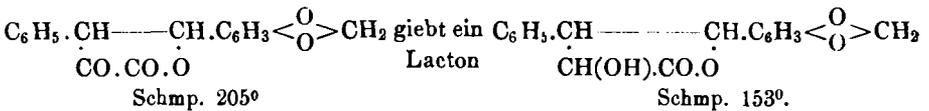
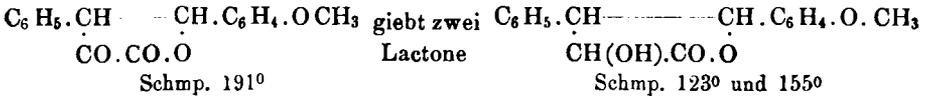
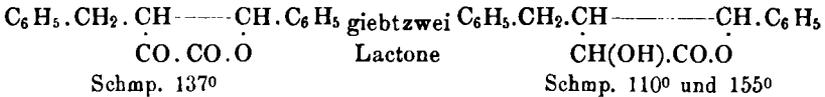
in derben Krystallen erhalten, während das neu erhaltene Lacton in Chloroform so gut wie unlöslich ist und niemals in grösseren Krystallen zu erhalten ist.

Danach sind jetzt alle vier denkbaren racemischen Modificationen des α -Hydroxylactons obiger Formel bekannt.

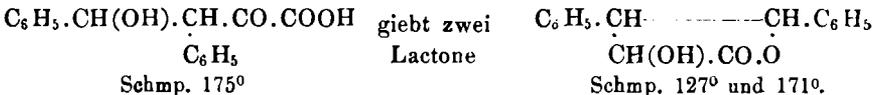
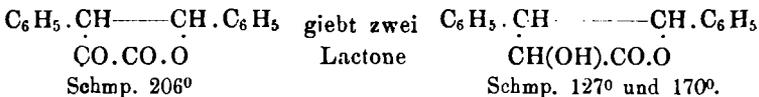
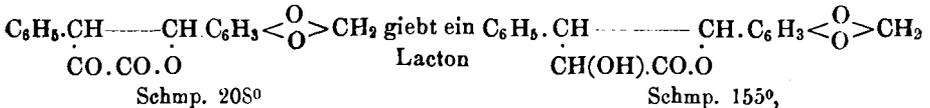
Die Thatsache, dass bei stereoisomeren Lactonen die Schmelzpunkte so nahe übereinstimmen, ist nicht neu, wie die folgende Zusammenstellung zeigt; immerhin ist die Erscheinung ausserordentlich bemerkenswerth.



Stereoisomeres α -Oxolacton,

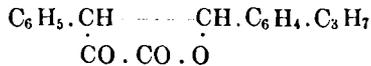


Stereoisomeres α -Oxolacton:



In allen Fällen treten sehr deutliche Unterschiede in der Löslichkeit und in den Krystallen auf. Besonders auffallend ist es, dass auch die aus den beiden, zuerst angeführten, structurverschiedenen α -Oxolactonen durch Reduction gebildeten stereoisomeren Hydroxylactone beinahe dieselben Schmelzpunkte zeigen.

Der verschiedene Reduktionsverlauf bei dem Diphenyl- α -oxobutyrolacton und der α -Oxo- γ -hydroxysäure zeigte, dass beide Körper verschiedenen stereoisomeren Reihen angehören, und wir versuchten daher, nochmals aus der α -Oxo- γ -hydroxysäure mit Salzsäure ein stereoisomeres α -Oxolacton zu gewinnen. Es ergab sich jedoch, dass sowohl Schmelzpunkt und Krystallform, als Löslichkeit des entstehenden Lactons genau dieselben sind, wie bei dem früher untersuchten Lacton, sodass man annehmen muss, dass durch die Salzsäure ein Uebergang von der einen in die andere stereoisomere Reihe bewerkstelligt wird, wie dies auch von Erlenmeyer und Kehren bei den beiden stereoisomeren Lactonen der Formel



beim Erhitzen mit Eisessig beobachtet wurde.

Umgekehrt gelang es nun auch, bei mehrtägigem Stehen einer stark alkalischen Lösung des Diphenyl- α -oxobutyrolactons seine Umwandlung in die α -Oxo- γ -hydroxysäure vom Schmp. 175° nachzuweisen.

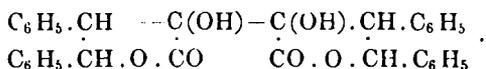
Ausser durch die verschiedenen Eigenschaften der durch die Reduction gebildeten α -Hydroxylactone, liess sich die Zugehörigkeit der α -Oxo- γ -hydroxysäure zu einer anderen stereoisomeren Reihe auch dadurch beweisen, dass es gelang, bei der Reduction noch zwei andere Producte zu erhalten, die bei der Reduction des α -Oxolactons nie beobachtet werden konnten.

Sie entstehen vorwiegend, wenn man in concentrirter Lösung reducirt, lassen sich aber auch bei der Innehaltung obiger Verdünnung nicht vermeiden. Sie verdanken ihre Entstehung einer Pinakonreduction.

Zu ihrer Gewinnung wird das Filtrat der beiden beschriebenen Lactone zusammen mit dem halbfesten Producte mit Aether ausgeschüttelt. Die sauer reagirende Aetherlösung wird mit einer Lösung von Natriumbicarbonat durchgeschüttelt zur Aufnahme der sauren Bestandtheile.

Der beim Abdestilliren der neutralen, ätherischen Lösung hinterbleibende Rückstand wurde mit Baryhydratlösung erwärmt, wobei sich ein schwer lösliches Baryumsalz abschied. Der aus dem Baryumsalz mit Salzsäure in Freiheit gesetzte Körper wurde mit Aether extrahirt und hinterblieb beim Abdestilliren in Form schöner, wasserheller

Prismen, welche, noch als aus Chloroform und Ligroin krystallisirt, bei 236° schmolzen. Sie reagiren neutral. Auf Grund der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung besitzt der Körper die Formel: $C_{32}H_{26}O_6$. Er ist also ein Dilacton von der Constitution:



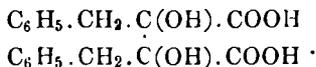
Aus den löslichen Baryumsalzen liessen sich noch geringe Mengen der beiden obigen Hydroxylactone gewinnen.

Die oben erwähnte Bicarbonatlösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Der Rückstand wurde gleichfalls mit Baryhydratlösung behandelt, wobei sich ein schwer lösliches Baryumsalz abschied. Aus der Lösung konnte Phenyl- α -milchsäure erhalten werden.

Das schwer lösliche Baryumsalz, mit Salzsäure zersetzt, gab an Aether einen Körper ab, welcher sich bereits beim Abdestilliren in kleinen Kryställchen ausschied. Nach der Krystallisation aus Chloroform schmolzen sie bei 212° und gaben bei der Verbrennung auf die Formel $C_{18}H_{18}O_8$ stimmende Werthe.

Die Substanz reagirt stark sauer und giebt ein schwer lösliches, saures Kaliumsalz von der Zusammensetzung $C_{18}H_{17}O_8K$. Auch das Silbersalz wurde analysirt.

Auf Grund dieser Befunde hat man die Säure als Dibenzyltraubensäure anzusprechen:



Da dieselbe Säure bei der gleichen Reductionsmethode aus Phenylbrenztraubensäure nur in sehr geringer Menge entsteht, in grösserer Menge jedoch bei der Reduction derselben Säure mit Zink und Salzsäure, so ist es wahrscheinlich, dass sie bei der Reduction der α -Oxo- γ -hydroxysäure, bei der sie in nicht unbeträchtlicher Menge auftritt, nicht aus vorher gebildeter Phenylbrenztraubensäure entsteht, sondern erst aus einem Reductionsproduct der α -Oxo- γ -hydroxysäure durch Zersetzung gebildet wird.

Aus dieser Untersuchung ergibt sich mit Sicherheit, dass die Condensation von Benzaldehyd mit Phenylbrenztraubensäure stereochemisch verschieden verläuft, je nachdem man mit Natronhydrat oder Salzsäure condensirt, und es wurde deshalb in gleicher Richtung die durch saure Condensation von Benzaldehyd und Brenztraubensäure entstehende ölige Cinnamoyl-ameisensäure von Claisen und Claparède, welche ihrem ganzen Verhalten nach verschieden ist von der von Erlenmeyer und Stirn untersuchten festen Säure derselben Zusammensetzung etwas genauer untersucht.

Zunächst wurde die ölige Säure analysirt und die Formel von Claisen und Claparède bestätigt gefunden.

Sodann wurden beide Säuren mit Phenylhydrazin in die Phenylhydrazone verwandelt. Während das Hydrazon der festen Säure krystallinisch ist und bei 162° schmilzt, ist das Hydrazon der öligen Säure amorph und schmilzt bei 94°. Beide Hydrazone haben auf Grund der Analyse die gleiche Formel: $C_{16}H_{14}N_2O_2$.

Ferner wurde die ölige Säure reducirt und dabei eine amorphe Phenyl- α -oxyisocrotonsäure erhalten. Die Analyse der Säure, wie ihrer Salze bestätigte die Formel $C_{16}H_{10}O_3$. Auch die amorphe Säure lässt sich durch Kochen mit Salzsäure in Benzoylpropionsäure umlagern.

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass auch die Brenztraubensäure sich mit Benzaldehyd zu zwei stereoisomeren Cinnamoylameisensäuren verbindet, je nachdem man sauer oder alkalisch condensirt.

Interessant ist es, dass, wie bereits zusammen mit Stirn festgestellt wurde, auch in diesem Falle die beiden Säuren in einander überführbar sind. Die ölige Säure giebt, in Natronhydrat gelöst, nach längerem Stehen das Natriumsalz der festen Säure, während diese beim Stehen mit starker Salzsäure in die ölige Säure übergeht, also ebenso, wie dies bei den Condensationsproducten von Benzaldehyd und Phenylbrenztraubensäure beobachtet wurde.

Die ausführliche Mittheilung erfolgt an anderer Stelle.

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

549. E. Erlenmeyer jun.: Ueber die Darstellung α , β - und β , γ -ungesättigter Lactone.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Auf Grund früherer Untersuchungen¹⁾ hatte ich den Schluss gezogen, dass bei der Umlagerung β , γ -ungesättigter α -Hydroxysäuren in γ -Ketonsäuren als erste Umwandlungsproducte α , β -ungesättigte Lactone entstehen, und konnte neulich in Gemeinschaft mit Hrn. Weygandt²⁾ die Richtigkeit dieses Schlusses beweisen, indem es gelang, aus der Phenyl- α -oxyisocrotonsäure mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte das labile Δ^1 -Phenylcrotonlacton zu erhalten.

Da nun nach Thiele²⁾ aus der Benzoylpropionsäure mit demselben Reagens in der Kälte das Δ^2 -Phenylcrotonlacton entsteht, so

¹⁾ Diese Berichte 36, 919 [1903]; ebenda 36, 2523 [1903]. Ann. d. Chem. 333, 160 [1904].

²⁾ Diese Berichte 37, 3124 [1904]. ³⁾ Ann. d. Chem. 303, 219 [1898].