

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

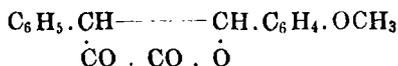
¹⁾ Diese Berichte 36, 919 [1903]; ebenda 36, 2523 [1903]. Ann. d. Chem. 333, 160 [1904].

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

liegt hier ein Weg vor, um beliebig α, β - resp. β, γ -ungesättigte Lactone zu gewinnen. Gleichzeitig lässt sich auf Grund dieser Reactionen sofort ein Schluss auf die Constitution der sich bildenden Lactone ziehen, indem die aus den γ -Ketonsäuren entstehenden Lactone β, γ -, die aus den ungesättigten α -Hydroxysäuren gebildeten Lactone α, β -ungesättigt sein müssen.

Da ich nun in meiner früheren Abhandlung eine Reihe von ungesättigten Lactonen beschrieben habe, ohne mit Bestimmtheit etwas über deren Constitution aussagen zu können, habe ich zusammen mit Hr. Weygandt die genannten Reactionen benutzt, um diese Lücke auszufüllen.

In Gemeinschaft mit Lattermann hatte ich aus dem α -Oxolacton



durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig zwei ungesättigte Lactone erhalten, von welchen das Eine bei 105° schmilzt und labil ist, während das Andere bei 122° schmilzt und stabil ist. Das labile Lacton hatte ich auf Grund bestimmter Ueberlegungen als Δ^2 -Lacton angesprochen. Aus beiden Lactonen erhält man durch Aufspaltung dieselbe γ -Ketonsäure vom Schmp. 148°. Die isomere β, γ -ungesättigte α -Hydroxysäure war damals nicht erhalten worden¹⁾.

Um zu dieser Säure zu gelangen, erhitzen wir das obige α -Oxolacton, in Eisessig gelöst, nur drei Stunden mit Zinkstaub am Rückflusskühler. Die vom Zinkkuchen abgeessene Eisessiglösung enthielt auch diesmal die beiden ungesättigten Lactone, neben einer sehr geringen Menge Säure. Auf Grund der bisherigen Erfahrungen hatte man die ungesättigte Säure im festen Rückstand zu suchen.

Zu ihrer Gewinnung wurde derselbe öfter mit Ammoniak ausgezogen. Die Auszüge gaben bei der Fällung mit Salzsäure die gesuchte Säure, welche aus Chloroform und Ligroin in feinen Nadelchen vom Schmp. 126° erhalten wird. Die Analyse bestätigte die Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Die Säure ist in ihren Eigenschaften verschieden von der isomeren γ -Ketonsäure. Auf Grund ihrer Bildung besitzt sie die Constitution $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

Suspendirt man etwas von dieser Säure in wenig Essigsäureanhydrid und giebt unter Kühlung eine Lösung von 1—2 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, in Essigsäureanhydrid gelöst, hinzu, so geht alles unter geringer Erwärmung in Lösung. Giesst man die Lösung

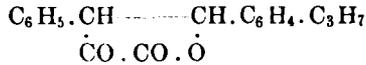
¹⁾ Die geringe Menge Säure, die l. c. für die ungesättigte Säure gehalten wurde, war offenbar unreine γ -Ketonsäure.

nach einiger Zeit in Wasser, so erhält man nach der Zerstörung des Essigsäureanhydrids einen Niederschlag, der nach der Krystallisation aus verdünntem Alkohol die charakteristischen prismatischen Krystalle des labilen Lactons vom Schmp. 105° ergibt.

Die γ -Ketonsäure vom Schmp. 148° dagegen giebt bei der gleichen Behandlung das stabile ungesättigte Lacton vom Schmp. 122°, welches in Blättchen krystallisirt.

Dadurch ist die von mir früher geäußerte Ansicht bewiesen, dass hier, wie bei den Phenylcrotonlactonen das labile Lacton α,β -, das stabile β,γ -ungesättigt ist. Das labile Lacton ist in diesem Falle sehr wenig beständig, und man kann häufig beobachten, dass, wenn es zu lange mit der Mutterlauge stehen bleibt, allmählich und mit dem Auge verfolgbare, die prismatischen Krystalle in die blättrigen Krystalle des stabilen Lactons vom Schmp. 124° übergehen.

In zweiter Linie stellten wir uns die von Erlenmeyer jun. und Kehren aus dem Lacton



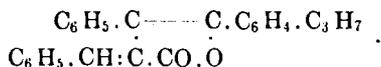
zu erhaltenden Säuren der Constitution $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ und $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ dar. Bereits früher war beobachtet worden, dass die ungesättigte Säure sowohl beim Kochen mit Salzsäure, als bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure in ein ungesättigtes Lacton übergeht, welches, auf Grund der letzteren Bildungsweise und unter der Voraussetzung, dass es nicht aus vorher gebildetem labilem Lacton entstanden war, das α,β -ungesättigte Lacton vorstellen sollte.

Der Beweis dafür wurde erbracht durch die Umwandlung der γ -Ketonsäure in ein neues isomeres, ungesättigtes Lacton, welches auf Grund seiner Entstehung aus dieser Säure nur β,γ -ungesättigt sein konnte.

Zu dem Zweck wurde die γ -Ketonsäure vom Schmp. 111°, genau wie vorhin beschrieben, mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure in der Kälte behandelt. Der nach dem Zusatz von Wasser abgeschiedene Niederschlag ergab, aus Alkohol krystallisirt, prächtige, derbe Krystalle, welche bei 122° schmolzen und deren Analyse auf die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ stimmende Werthe lieferte.

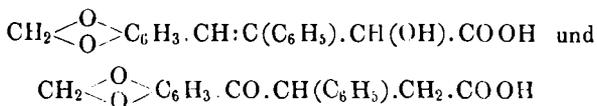
Das so erhaltene β,γ -ungesättigte Lacton ist labil, denn es lässt sich sehr leicht durch verschiedene Reagentien in das stabile, in langen Nadeln krystallisirende β -Lacton vom Schmp. 124° verwandeln. Beide Lactone gaben bei der Condensation mit Benzaldehyd durch Piperi-

din ein und dasselbe gelb gefärbte, doppelt ungesättigte Lacton vom Schmp. 143°:



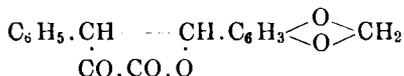
Wenn auch die Condensation des α, β -ungesättigten Lactons ein wenig langsamer als die des β^2 -Lactons verläuft, so ergibt sich doch hieraus, dass die Condensation mit Aldehyden allein nicht hinreicht zur Unterscheidung von α, β - und β, γ -ungesättigten Lactonen.

Endlich wurden noch die beiden, in Gemeinschaft mit Braun erhaltenen Säuren:



auf ihre Umwandlung in die ungesättigten Lactone geprüft.

Die obige γ -Ketonsäure wurde durch Aufspaltung des früher beschriebenen, ungesättigten Lactons vom Schmp. 183° erhalten, welches in kleinen Blättchen krystallisirt, während die β, γ -ungesättigte α -Hydroxysäure aus dem bei der Reduction des α -Oxolactons



mit Zinkstaub und Eisessig erhaltenen festen Rückstand in der gewöhnlichen Weise abgeschieden wurde.

Auch in diesem Falle ist das stabile Lacton, welches identisch mit dem früher beschriebenen, bei 183° schmelzenden Lacton ist, α, β -ungesättigt, denn es entsteht aus der ungesättigten Hydroxysäure bei der Behandlung mit dem Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure-Gemisch, während die γ -Ketonsäure bei derselben Behandlung ein neues, ungesättigtes Lacton in grossen, derben Krystallen vom Schmp. 143° ergibt, welches hiernach β, γ -ungesättigt ist.

Dasselbe ist labil und lässt sich durch Piperidin in alkoholischer Lösung in das stabile Lacton verwandeln.

Beide Lactone lassen sich, wenn auch mit verschiedener Leichtigkeit zu einem identischen, doppelt ungesättigten Lacton von rothgelber Farbe (Schmp. 196°) mit Benzaldehyd condensiren.

Auf Grund dieser Beobachtungsreihe ist also die von mir geäusserte Ansicht, dass bei der Umlagerung der β, γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren in γ -Ketonsäuren in erster Phase α, β -ungesättigte Lactone entstehen, bewiesen.

Es könnte sich jetzt nur noch um die Frage handeln, in welcher Weise sie sich bilden. Auf Grund meiner Erfahrungen halte ich un-

