Untersuchungen aus dem chemischen Institut der
Universität Strassburg.

Ueber Lactonsäuren, Lactone und ungesättigte
Säuren ¹⁾;

von *Rudolph Fittig*.

In den folgenden Blättern berichte ich über eine kleine Anzahl von Einzeluntersuchungen, welche im Laufe der letzten zehn Jahre ausgeführt wurden, theils um früher publicirte Arbeiten zu ergänzen oder zu erweitern, theils um einige der gewonnenen Resultate mehr zu präcisiren und zu klären, als es früher möglich war.

In der Abhandlung über die Umlagerung von ungesättigten α -Oxysäuren zu γ - und α -Ketonsäuren ²⁾ habe ich (Seite 7 und 45) mitgetheilt, dass als intermediäres Umwandlungsproduct der α -Oxypentensäure ein Oxyvalerolacton gebildet wird, welches unter dem Einfluss der heissen Salzsäure dann weiter in Lävulinsäure übergeht. Die Constitution dieses Oxyvalerolactons, die Frage, ob das Hydroxyl in α - oder β -Stellung sich befinde, konnte damals nicht entschieden werden. Zur Aufklärung des so überraschenden Umlagerungsprocesses schien mir die Beantwortung dieser Frage eine gewisse Bedeutung zu haben und ich hoffte, diese durch die synthetische Darstellung des α -Oxyvalerolactons zu erhalten.

Wenn es gelang, das Aldol durch Anlagerung von Cyanwasserstoff in das Nitril,

¹⁾ Frühere Abhandlungen: diese Annalen **255**, 1 und 257; **256**, 50; **267**, 186; **268**, 1; **269**, 1.

²⁾ Diese Annalen **299**, 1.

zu verwandeln, so musste diese Verbindung bei vorsichtiger Behandlung mit Salzsäure in das Oxyvalerolacton,

übergehen. Das Aldol aber ist ein wenig beständiger, zur Polymerisirung und Condensation ausserordentlich geneigter Körper und darin liegt die Ursache, dass schon mehrmals erfolglos versucht worden ist, dasselbe mit Cyanwasserstoff zu verbinden. Ich brauche nur an die Versuche von Lobry de Bruyn³⁾ zu erinnern, welche zu so wenig glatten Resultaten führten. Trotzdem hoffte ich, dass die Erfahrungen, welche ich im Laufe meiner Arbeiten über die Bereitung und Zersetzung solcher Nitrile gesammelt hatte, die Schwierigkeiten überwindlich machen würden und in der That konnten wir bei Beobachtung einer Reihe von Vorsichtsmassregeln das gewünschte Nitril ziemlich leicht gewinnen. Allerdings war es nicht möglich, die Polymerisirung des Aldols ganz zu verhindern und es ist uns auch nicht gelungen, das Nitril absolut rein und ganz frei von Umwandlungsproducten des Aldols zu erhalten, aber für die weitere Verarbeitung desselben kamen diese Verunreinigungen wenig in Betracht. Durch Behandlung mit ätherischer Salzsäure bei niederer Temperatur in der früher⁴⁾ beschriebenen Weise liess es sich in das α -Oxyvalerolacton überführen und dieses konnte verhältnissmässig leicht gereinigt werden.

Das so gewonnene Oxlacton glich so sehr dem früher aus der α -Oxypentensäure erhaltenen, dass wir anfangs die Identität nicht bezweifelten. Durch Kochen mit Salzsäure wurde es ebenfalls in Lävulinsäure übergeführt. Bei diesem Versuche aber machten wir die Beobachtung, dass der Uebergang in die γ -Ketonsäure kein directer ist, sondern demselben eine Umwandlung des Oxlactons in ein isomeres Lacton vorausgeht

³⁾ Bull. Soc. chim. **42**, 162.

⁴⁾ Diese Annalen **299**, 37.

und dass bei Anwendung verdünnterer Salzsäure, ohne erhebliche Bildung von Lävulinsäure, fast nur diese Umlagerung stattfindet.

Diese beiden Oxylactone gleichen einander äusserlich, aber unterscheiden sich scharf von einander in den aus ihnen gebildeten dioxyvaleriansauren Salzen. Das α -Oxylacton aus Aldol giebt nur zerfliessliche, nicht oder schwer krystallisirende, auch in Alkohol sehr leicht lösliche Salze, während die Salze aus dem durch Umlagerung gebildeten isomeren Lacton gut krystallisiren und in Alkohol ganz unlöslich sind. Mit Hülfe dieser Salze kann man deshalb die beiden isomeren Körper neben einander erkennen und gut von einander trennen.

Ich glaube, dass bei der Bildung des isomeren Lactons eine Wanderung des Hydroxyls stattfindet und dass dieses das β -Oxyvalerolacton,

ist. Es ist mir indess nicht gelungen, das zu beweisen und ich bezeichne deshalb das isomere Lacton einstweilen als Isooxyvalerolacton.

Es war möglich, dass sich bei der Destillation ein Unterschied zeigen und das Isoxyvalerolacton, wenn es wirklich ein β -Oxylacton ist, sich in Wasser und das entsprechende ungesättigte Lacton spalten würde, wie ich es früher⁵⁾ bei derartigen Verbindungen nachgewiesen habe. Der Versuch zeigte, dass beide isomere Oxyvalerolactone sich ohne wesentliche Zersetzung destilliren lassen. Die Bildung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen ungesättigten Lactons war nicht nachweisbar.

Man darf darin aber keineswegs den Beweis sehen, dass das Isoxyvalerolacton keine β -Verbindung ist, denn sogar die früher untersuchten β -Oxylactone mit sieben und acht Kohlenstoffatomen gingen bei rascher Destillation fast ohne Zersetzung über und nur bei sehr langsamer Destillation erfolgte eine

⁵⁾ Diese Annalen **283**, 274 und 293.

theilweise Spaltung. Die Destillation der Oxyvalerolactone konnte überdies nur mit verhältnissmässig kleinen Quantitäten (circa 5 g) ausgeführt werden.

Die Umlagerung des α -Oxyvalerolactons in die isomere Verbindung musste aber starke Zweifel erwecken, ob es wirklich identisch mit dem aus der α -Oxypentensäure gebildeten Lacton sei, denn dieses war durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure erhalten worden und dabei hätte es eine theilweise Umlagerung in das Isoxyvalerolacton erleiden müssen. Bei den früheren Versuchen waren aber niemals die so charakteristischen, in Alkohol unlöslichen, gut krystallisirenden Salze beobachtet worden.

Um Gewissheit zu erlangen, haben wir die früheren Versuche wiederholt und aus der α -Oxypentensäure in der beschriebenen Weise das Oxylacton von Neuem dargestellt. Es lieferte, wie wir es früher beobachtet hatten, nur zerfliessliche, in Alkohol leicht und vollständig lösliche Salze, enthielt also kein Isoxyvalerolacton. Bei sonstiger grosser Aehnlichkeit unterschied es sich gerade darin scharf von dem α -Oxylacton aus Aldol, dass es beim Behandeln mit Salzsäure von der gleichen Concentration, wie sie bei der Umlagerung des α -Oxyvalerolactons angewandt wurde, sehr viel reichlichere Quantitäten von Lävulinsäure, aber keine Spur von Isoxyvalerolacton lieferte. Das bei unvollständiger Umwandlung in Lävulinsäure zurückgewonnene Lacton bestand nur aus dem zum Versuche benutzten.

Bei der Destillation ging auch dieses Lacton nahezu vollständig unzersetzt über.

Es existiren demnach drei isomere Oxyvalerolactone. Nur bei dem direct aus Aldolcyanhydrin gebildeten darf die α -Stellung als sicher angenommen werden. Dass die anderen beiden zwei stereoisomere β -Oxylactone sind, ist durch unsere Versuche wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen.

Eine gelegentliche Beobachtung, dass die Diäthylglycol-säure (Diäthoxalsäure), im Gegensatze zu der Glycolsäure, Milch-

säure und anderen α -Oxysäuren, mit Wasserdämpfen in erheblichem Maasse flüchtig ist, veranlasste mich, eine grössere Quantität der Säure für sich zu destilliren, um zu erfahren, ob sie etwa auch ohne Zersetzung destillirbar sei.

Der Versuch ergab, dass dabei Wasserabspaltung stattfindet und ein flüssiges Destillat erhalten wird, welches neben etwas unveränderter Diäthylglycolsäure zwei ungesättigte Säuren $C_6H_{10}O_2$ enthält, welche sich nicht durch fractionirte Destillation, aber leicht mittelst ihrer Calciumsalze von einander trennen lassen. Die eine dieser Säuren, welche in geringerer Menge gebildet war, erwies sich als die bekannte feste Aethylcrotonsäure, die andere war eine flüssige Isomere derselben.

Als ich diesen Versuch ausführte, war es meinem Gedächtniss entfallen, dass Erlenmeyer schon im Jahre 1879 eine kurze Mittheilung⁶⁾ über das Verhalten der Diäthylglycolsäure bei der Destillation gemacht und auch bereits die flüssige Säure, wenngleich wahrscheinlich nicht rein, unter Händen gehabt hatte.

Mich interessirte diese Säure, besonders weil ich durch ein genaueres Studium derselben Aufschluss zu erhalten hoffte über eine frühere, mir nicht klar gewordene Beobachtung. Aus dem Dibromid der festen Aethylcrotonsäure hatte ich mit Howe⁷⁾ in geringer Menge eine schön krystallisirende Dioxysäure, $C_6H_{12}O_4$, die Hexerinsäure erhalten. Die gleiche Säure sollte sich bei der Oxydation der Aethylcrotonsäure bilden, aber als ich später mit Ruor⁸⁾ diesen Versuch ausführte, erhielten wir keine Spur dieser Hexerinsäure, sondern statt ihrer eine ganz andere Dioxysäure, welche ich als Isohoxerinsäure bezeichnete.

Als die Untersuchung der flüssigen Isomeren der Aethylcrotonsäure schon weiter fortgeschritten war, sah ich zufällig

⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1354 (Corr.).

⁷⁾ Diese Annalen **200**, 38.

⁸⁾ Diese Annalen **268**, 22.

bei einem Blick in ein von Hecht (1890) herausgegebenes Heft des unvollendet gebliebenen Erlenmeyer'schen Lehrbuches, dass noch zwei Dissertationen von Schülern Erlenmeyer's⁹⁾ vorhanden waren, die sich mit dieser Säure beschäftigten. Ueber diese Arbeiten hat Erlenmeyer nichts mehr publicirt, wahrscheinlich, weil er der Meinung war, die durch unsere Untersuchung bestätigt wird, dass seine Schüler die Säure nicht in ganz reinem Zustande unter Händen gehabt haben. Es ist deshalb nichts über sie in die Journalliteratur übergegangen und sie sind ganz unbekannt geblieben. Auch das Handbuch von Beilstein kennt sie nicht und noch heute wird in fast allen Lehrbüchern der organischen Chemie das Dogma aufgestellt, dass nur die β -Oxysäuren beim Erhitzen in Wasser und ungesättigte Säuren zerfallen, während die das gleiche Verhalten zeigende Diäthylglycolsäure doch zweifellos eine α -Oxysäure ist.

Unter diesen Umständen und nachdem die Priorität der Beobachtungen von Erlenmeyer und dessen Schülern gewahrt ist, halte ich es nicht für überflüssig, die Ergebnisse unserer Untersuchung mitzutheilen, die in einigen Punkten mit denen von Herrmann übereinstimmen, in anderen aber davon abweichen, weil die von Herrmann untersuchte Säure noch eine gewisse Menge der festen Aethylcrotonsäure (wie aus den Beobachtungen bei dem Dibromid folgt, etwa 10 pC.) enthielt. Andererseits aber erweitern unsere Beobachtungen wesentlich das Gesichtsfeld über die ganze Erscheinung.

Die flüssige Säure, welche ich als Aethylisocrotonsäure bezeichne, steht zu der festen Aethylcrotonsäure augenscheinlich in der gleichen Beziehung, wie die Angelicasäure zur Tiglinsäure. Auch die Trennung der beiden Säuren lässt sich in ähnlicher Weise ausführen, wie die der Angelica- und Tiglin-

⁹⁾ P. Silber, über Diäthylglycolsäure und deren Abkömmlinge, München 1877; und A. Herrmann, über sogenannte ungesättigte Säuren, Zürich 1883.

säure, denn ihre Calciumsalze zeigen die gleiche Verschiedenheit in den Löslichkeitsverhältnissen. Das Salz der flüssigen Aethylisocrotonsäure ist, wie das Salz der Angelicasäure, in heissem Wasser viel weniger löslich, als in kaltem, während das der festen Aethylcrotonsäure, wie das der Tiglinsäure umgekehrt in heissem Wasser viel leichter löslich ist, als in kaltem.

Auch die Siedepunktsdifferenz ist bei beiden Säurepaaren eine ähnliche, bei den beiden Aethylcrotonsäuren 10° , bei der Angelicasäure und Tiglinsäure 13° . Bei der Temperatur ihres Siedepunktes geht die flüssige Aethylisocrotonsäure langsam aber wahrscheinlich vollständig in die isomere feste Säure über.

Ein Unterschied aber zeigt sich bei der Einwirkung von Brom im zerstreuten Tageslichte. Während die Angelicasäure dabei zunächst in Tiglinsäure umgewandelt wird und deshalb als Hauptproduct das Dibromid dieser Säure giebt, liefert die flüssige Aethylisocrotonsäure ein ganz einheitliches, von dem der festen Aethylcrotonsäure völlig verschiedenes Dibromid.

Auch bei der Oxydation geben die beiden isomeren Säuren einheitliche, aber von einander verschiedene Dioxysäuren. Die flüssige Aethylisocrotonsäure giebt die von mir und Howe beschriebene Hexerinsäure und die feste Aethylcrotonsäure, wie ich früher mit Ruer schon nachgewiesen habe, die als Isohexerinsäure bezeichnete Säure.

Es dürfte jetzt sachgemäss sein, die Namen dieser beiden Dioxysäuren umzuändern. Ich nenne fortan die der festen Aethylcrotonsäure entsprechende, bei 96° schmelzende Dioxysäure: Hexerinsäure und die der Aethylisocrotonsäure entsprechende, bei $144\text{--}145^{\circ}$ schmelzende: Isohexerinsäure.

Das Dibromid der Aethylisocrotonsäure liefert bei der Zersetzung mit Wasser oder in alkalischer Lösung, neben gebromtem Amylen u. s. w., ebenfalls die höher schmelzende Isohexerinsäure in geringer Menge. Das war zu erwarten, aber unerklärlich war es jetzt, dass wir früher, als wir diese Säure entdeckten, sie aus dem isomeren Dibromid der festen Aethylcrotonsäure bei der gleichen Zersetzung erhalten hatten. Fast

schien es, als ob hier irgend ein Irrthum unterlaufen wäre. Wir haben deshalb die früheren Versuche mit ziemlich grossen Quantitäten des ganz reinen Dibromids der festen Säure wiederholt. Die früheren Beobachtungen erwiesen sich als vollständig richtig und neben der Isohexerinsäure wurde nicht die geringste Menge der isomeren Dioxysäure gebildet.

Die beiden so verschiedenen Dibromide geben die gleiche Dioxysäure.

Während also bei dem Dibromid der Aethylisocrotonsäure der Austausch der beiden Bromatome gegen Hydroxyl in normaler Weise erfolgt, findet bei dem der festen Aethylcrotonsäure gleichzeitig eine Umlagerung statt. Ich habe schon früher in einzelnen Fällen beobachtet, dass bei der Oxydation und der Zersetzung der Dibromide der gleichen ungesättigten Säuren nicht dieselben, sondern isomere Verbindungen entstehen. Ich erinnere nur an das Verhalten der Phenylisocrotonsäure¹⁰⁾, auf welches ich nachher noch zurückkommen werde und an das der Hydrosorbinsäure¹¹⁾. Nach den obigen Beobachtungen ist man wohl berechtigt, in allen solchen Fällen die durch Oxydation bei niedriger Temperatur gebildeten Körper als die normal und ohne Umlagerung entstandenen anzusehen.

Nachdem ich durch diese Untersuchung das Verhalten der α -Aethyl- α -oxybuttersäure (Diäthylglycolsäure) bei der Destillation genau kennen gelernt hatte, hielt ich es für interessant, damit das Verhalten der α -Aethyl- β -oxybuttersäure unter denselben Versuchsbedingungen zu vergleichen. Diese Säure ist schon vor fast 30 Jahren von Waldschmidt¹²⁾ dargestellt und auch schon der Destillation unterworfen worden. Es entstand dabei die feste Aethylcrotonsäure. Aber man erhält den Eindruck, dass der Process nicht ein ganz einfacher sein kann, wenn man in der Abhandlung von Waldschmidt liest, welche um-

¹⁰⁾ Diese Annalen **268**, 44 und 71.

¹¹⁾ Diese Annalen **268**, 38 und 67.

¹²⁾ Diese Annalen **188**, 240.

ständliche Operationen erforderlich waren, um in dem Destillationsproducte die so leicht und schön krystallisirende Aethylcrotonsäure nachzuweisen. Denselben Schwierigkeiten begegnete später Perkin jr.¹³⁾, als er eine auf andere Weise erhaltene Säure durch ihre Spaltung in Wasser und Aethylcrotonsäure als α -Aethyl- β -oxybuttersäure identificiren wollte.

Wir haben deshalb unsere Untersuchung auch auf diese Säure ausgedehnt und gefunden, dass sie bei der Destillation, wie die α -Oxysäure die beiden isomeren Aethylcrotonsäuren liefert, dass aber hinsichtlich des quantitativen Verhältnisses, in welchem die beiden Säuren auftreten, eine grosse Verschiedenheit stattfindet. Während die α -Oxysäure als weitaus vorherrschendes Product die flüssige Aethylisocrotonsäure und nur wenig der festen Säure liefert, ist umgekehrt diese bei der Spaltung der β -Oxysäure das Hauptproduct und die Quantität der gebildeten flüssigen Säure tritt dagegen sehr zurück.

Die Ursache davon mag in der zur Spaltung erforderlichen Temperatur liegen, wenigstens schien es mir, als ob die Spaltung der β -Säure viel leichter erfolge. Immerhin ist der Unterschied aber so gross, dass er die Annahme, die α -Oxysäure lagere sich bei der Destillation zunächst in die β -Oxysäure um, wenig wahrscheinlich macht. Dagegen spricht auch vor allem die Thatsache, dass die geringe Menge von Oxysäure, welche bei der Destillation der α -Oxysäure mit überdestillirte, die unveränderte Säure war, während die β -Oxysäure viel leichter unzersetzt mit überdestillirt und das Destillat derselben sehr viel mehr unveränderter Säure enthält. Auch hätte man erwarten sollen, dass dann gerade bei der Zersetzung der α -Oxysäure, welche augenscheinlich bei höherer Temperatur, als die der β -Säure erfolgt, sich vorherrschend die festen Säuren hätte bilden müssen, da ja bei höherer Temperatur die flüssige Säure in die feste übergeht.

¹³⁾ Journ. chem. Soc. 1891, Trans. 872.

Die interessanten Umlagerungen, welche die Phenyloxycrotonsäure unter dem Einflusse von verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge erleidet¹⁴⁾, machten es mir wünschenswerth, auch das Verhalten der nicht hydroxylirten Säure, der Phenylisocrotonsäure, gegen Salzsäure von verschiedener Concentration kennen zu lernen.

Unsere Versuche, über die ich im Folgenden berichte, zeigen, dass diese Säure schon beim Kochen mit ziemlich verdünnter Salzsäure (ein Vol. käuflicher concentrirter Salzsäure und zwei Vol. Wasser) in das isomere Phenylbutyrolacton umgewandelt wird. Diese Umwandlung aber ist keine vollständige, sie erreicht ihr Ende, sobald eine bestimmte Menge der Säure (bei unseren Versuchen circa 65 pC.) in das Lacton übergegangen ist. Dann tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden isomeren Verbindungen ein, welcher nicht überschritten werden kann; denn, wie unsere Versuche zeigen, wandelt sich das reine Phenylbutyrolacton unter den gleichen Versuchsbedingungen theilweise in die Phenylisocrotonsäure um und bei längerem Kochen stellt sich derselbe Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Körpern her.

Bei der angegebenen Verdünnung der Salzsäure entstehen keine anderen Umwandlungsproducte. Wenn es sich um die Bereitung des Phenylbutyrolactons handelt, dürfte deshalb dieses Verfahren das geeignetste sein, denn die quantitative Trennung des Lactons von der Säure ist äusserst leicht auszuführen. Man erhält so das Lacton direct rein und kann die unverändert gebliebene Säure abermals mit Salzsäure kochen.

Steigert man die Concentration der Salzsäure, so wird dadurch das Gleichgewichtsverhältniss zwischen den beiden Verbindungen kaum verändert, aber es bildet sich gleichzeitig in kleiner Menge eine in Wasser und Aether sehr schwer lösliche, gut krystallisirende Säure, deren Quantität mit der Concentration der Salzsäure zunimmt. Diese Säure tritt nicht in den

¹⁴⁾ Diese Annalen **299**, 1.

Gleichgewichtszustand ein, sie wird, wie mir ein directer Versuch zeigte, beim Kochen mit Salzsäure von der gleichen Concentration nicht in Phenylisocrotonsäure oder Phenylbutyrolacton zurückverwandelt. Ihre Quantität muss deshalb mit der Dauer des Kochens zunehmen. Das ist thatsächlich der Fall, aber auch bei Anwendung gleicher Volumen Salzsäure und Wasser bedarf es mehrtägigen Kochens, um einigermaßen grössere Mengen davon zu erhalten.

Das Auftreten kleiner Mengen dieser schwer löslichen bei 179° schmelzenden Säure habe ich früher schon wiederholt beobachtet; sie entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Phenylisocrotonsäure und das Phenylbutyrolacton¹⁵⁾ und auf die Phenylitaconsäure¹⁶⁾. Weil sie die gleiche empirische Zusammensetzung, wie die Phenylisocrotonsäure besitzt, ihre Eigenschaften aber auf ein höheres Molekulargewicht deuteten, bezeichnete ich sie kurz als polymere Phenylisocrotonsäure. Diesen Namen ändere ich jetzt, nachdem die Natur der Säure erkannt ist, in Diphenyloctolactonsäure um.

Molekulargewichtsbestimmungen durch Gefrierpunktserniedrigung ergaben, dass die Säure das doppelte Molekulargewicht der Phenylisocrotonsäure, also die Formel

hat. Sie ist aber nicht, wie man danach anzunehmen berechtigt ist und wie wir früher glaubten, eine zweibasische Säure, sondern eine einbasische Lactonsäure und zwar eine gesättigte, denn sie vermag nicht Brom anzulagern und verhält sich auch gegen Natriumamalgam indifferent.

Es war anfänglich sehr schwierig, sich über die Entstehung und Constitution einer solchen Säure Rechenschaft zu geben, besonders, weil nicht zu entscheiden war, ob sie aus der Phenylisocrotonsäure oder dem Phenylbutyrolacton, oder

¹⁵⁾ Diese Annalen **227**, 258.

¹⁶⁾ Diese Annalen **256**, 74.

aus beiden zugleich entstanden war, denn — gleichgültig welche der beiden Verbindungen man als Ausgangsmaterial wählt — die polymere Lactonsäure entsteht immer in einem Medium, in welchem sich beide neben einander befinden.

Da die eine Hälfte des Moleküls eine Säure, die andere ein Lacton ist, so lag es nahe anzunehmen, dass sie durch Vereinigung gleicher Moleküle der ungesättigten Säure und des Lactons entstanden sei, aber es konnten eben so gut zwei Mol. Phenylisocrotonsäure zusammengetreten und intermediär eine zweibasische Säure entstanden sein, bei der dann unter den Versuchsbedingungen, ähnlich wie bei der Phenylisocrotonsäure selbst, die Lactonbildung stattfand.

Vor allem aber war zunächst die Frage zu entscheiden, ob bei der Condensation der Benzolrest betheiligt ist, wie ich es früher bei der in mancher Hinsicht ähnlichen Polymerisirung der Atropasäure zu Isatropasäure¹⁷⁾ nachgewiesen habe. Darüber musste ein Oxydationsversuch Aufschluss geben. Die Diphenyloctolactonsäure wird von Chromsäure glatt zu Benzoesäure oxydirt. Die Benzolreste sind also bei der Polymerisirung intact geblieben.

Bei diesen Versuchen aber glückte es uns, als intermediäres Oxydationsproduct eine kleine Menge einer gut krytallisirenden zweibasischen Säure

zu gewinnen, welche also nur ein Sauerstoffatom mehr enthält, als die Diphenyloctolactonsäure. Diese Säure liess sich durch Natriumamalgam leicht und quantitativ in die Lactonsäure zurückverwandeln und reagirte auch mit Phenylhydrazin. Sie ist demnach zweifellos eine γ -Ketonsäure und durch Aufspaltung des Lactonringes und Oxydation der Gruppe

entstanden.

¹⁷⁾ Diese Annalen **206**, 34.

Diese Ketonsäure, welche ich Diphenylketoctonsäure nenne, geht bei weiterer Oxydation in Benzoësäure über. Ich habe versucht, durch Anwendung anderer Oxydationsmittel noch weitere intermediäre Producte zu gewinnen, aber stets ohne Erfolg.

Aus der Bildung der Ketonsäure aber folgt mit Sicherheit, dass in der Lactonhälfte des Moleküls der Diphenyloctolactonsäure noch die Verkettung

also an dem direct in das Benzol eingetretenen Kohlenstoffatom noch ein Wasserstoffatom vorhanden sein muss.

Unerwartet erhielt ich Aufschluss über den Bildungsprocess der polymeren Lactonsäure, als ich der gleichen Polymerisirung noch einmal begegnete bei Versuchen, welche ein ganz anderes Ziel verfolgten. Bei einer früheren, mit Obermüller ausgeführten Untersuchung¹⁸⁾ hatte ich durch Oxydation der Phenylisocrotonsäure ein vortrefflich charakterisirtes Phenylxybutyrolacton erhalten. Wir wollten dann die gleiche Verbindung aus dem Dibromid der Phenylisocrotonsäure darstellen, aber diese Versuche¹⁹⁾ führten nicht zu dem erwarteten Resultate. Allerdings liess sich aus dem Dibromid durch Kochen mit Wasser leicht das intermediäre Phenylbrombutyrolacton gewinnen, aber bei fortgesetztem Kochen mit Wasser ging dieses nicht in das Oxy lacton, sondern rasch und glatt in Benzoylpropionsäure über. Dagegen erhielten wir bei der Zersetzung des Dibromids mit kohlensaurem Natrium ein isomeres Phenylbrombutyrolacton und gleichzeitig ein Phenylxybutyrolacton, welches durchaus verschieden von dem durch Oxydation der ungesättigten Säure entstehenden war.

Diese auffälligen Ergebnisse forderten zu eingehenderem Studium auf. Es lag mir zunächst daran, das aus dem Di-

¹⁸⁾ Diese Annalen **268**, 44.

¹⁹⁾ Diese Annalen **268**, 71.

bromid mit Wasser so leicht zu erhaltende, schön krystallisirende Bromlacton in das entsprechende Oxlacton überzuführen, weil ich erwartete, dass dieses mit dem durch Oxydation der Säure gebildeten identisch sein würde.

Ein erster Versuch, bei dem das gebromte Lacton in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und in schwach alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde, misslang. Schon nach wenigen Stunden war das gesammte Bromlacton in Benzoylpropionsäure umgewandelt. Es hatte demnach nur eine Abspaltung von Bromwasserstoff stattgefunden und das so gebildete Phenylcrotonlacton war in die γ -Keton-säure übergegangen. Wie leicht eine derartige Umwandlung der ungesättigten Lactone erfolgt, haben ja meine früheren Untersuchungen gezeigt.

Um das erstrebte Ziel zu erreichen haben wir darauf das gebromte Lacton mit einem grossen Ueberschusse concentrirter Natronlauge zusammengebracht, weil ich früher mehrfach die Beobachtung gemacht hatte, dass der Austausch von Brom gegen Hydroxyl leichter erfolgt und die einfache Abspaltung von Bromwasserstoff mehr zurücktritt, wenn die Zersetzung bei Gegenwart von viel freien Alkalis vor sich geht. Die Versuche wurden wieder bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Schon nach einigen Stunden war das ganze Bromlacton zersetzt und in bromfreie Producte verwandelt, deren Untersuchung zeigte, dass ein Oxlacton wieder nicht und die Benzoylpropionsäure auch nur in ganz minimaler Menge gebildet war. An ihrer Stelle waren drei verschiedene Körper entstanden, nämlich

1) ein neutrales gut krystallisirendes Dilacton, $C_{20}H_{16}O_4$, welches ich Diphenyloctendilacton nenne, und

2) zwei isomere, ebenfalls gut krystallisirende Säuren $C_{20}H_{18}O_5$, die ich als Diphenylketooctolactonsäure und Isodiphenylketooctolactonsäure bezeichne.

Interessant ist, dass die Bildung des Dilactons schon früher einmal bei einer ganz anderen Reaction beobachtet worden ist. Es erwies sich nämlich als identisch mit einem Körper, den

Kugel²⁰⁾ bei der Bereitung des ungesättigten Phenylcrotonlactons durch Kochen der Benzoylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid als Nebenproduct erhielt, aber nicht weiter untersuchte.

Das Dilacton ist ein polymeres Phenylcrotonlacton und es kann wohl kaum bezweifelt werden, dass bei der Reaction von Kugel sowohl, wie bei der unserigen die Polymerisirung des zuerst gebildeten ungesättigten Lactons in analoger Weise erfolgt, wie die Polymerisirung der Phenylisocrotonsäure. Das Dilacton aber steht in einfachster Beziehung zu den gleichzeitig gebildeten Säuren, denn es geht durch Aufspaltung der Lactonringe bei der Salzbildung in eine derselben, die Diphenylketooctolactonsäure über.

Die beiden Säuren sind wohl stereoisomer. Sie sowohl, wie auch die aus ihnen gebildeten Salze sind einander ausserordentlich ähnlich, aber sie unterscheiden sich dadurch von einander, dass die Diphenylketooctolactonsäure stets mit drei Mol. Krystallwasser in feinen Nadeln krystallisirt, während die auch durch einen höheren Schmelzpunkt charakterisirte Isodiphenylketooctolactonsäure sich stets in wasserfreien monosymmetrischen Krystallen abscheidet. Eine andere wesentliche Verschiedenheit besteht darin, dass beim Zusammenbringen mit Basen in der Kälte bei der Diphenylketooctolactonsäure der Lactonring viel leichter aufgespalten wird, als bei der isomeren Säure. Dieser Unterschied allein ermöglichte es uns, die beiden gegen alle Lösungsmittel sich fast gleich verhaltenden Säuren von einander zu trennen.

Wie ich schon durch die Namen ausgedrückt habe, ergab die weitere Untersuchung, dass die beiden Säuren Lactonsäuren sind und dass das fünfte Sauerstoffatom in der Ketoform gebunden ist. Sie sind einbasische Ketolactonsäuren.

Daraus aber folgt weiter, dass das Dilacton, aus welchem eine der beiden Säuren glatt durch Wasseranlagerung entsteht, ein ungesättigtes ist.

²⁰⁾ Diese Annalen **299**, 55.

Die Gesamtheit der beobachteten Thatsachen gestattet es nunmehr, alle diese auf den ersten Blick so wenig verständlichen Polymerisierungserscheinungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus zu betrachten und auch durch Formelbilder zu veranschaulichen.

Die erste Einwirkung der Natronlauge auf das Phenylbrombutyrolacton besteht unter allen Umständen in einer Abspaltung von Bromwasserstoff und die Bildung des ungesättigten Lactons

gleichgültig ob dieses ein $\alpha\beta$ - oder $\beta\gamma$ -ungesättigtes ist, da die Verschiebung der Doppelbindung in den $\alpha\beta$ -ungesättigten Lactonen bekanntlich ausserordentlich leicht erfolgt. In schwach alkalischer Lösung findet dann der bekannte, so oft beobachtete Uebergang des ungesättigten Lactons in die γ -Ketonsäure statt. Wenn aber concentrirte überschüssige Natronlauge vorhanden ist und ebenso beim Kochen mit Essigsäureanhydrid tritt Polymerisirung des ungesättigten Lactons nach der Formelgleichung

ein. Diese Formel für das Diphenyloctendilacton erklärt in jeder Beziehung das Verhalten desselben. Sein Uebergang in die Diphenylketooctolactonsäure ist der Umwandlung des Phenylcrotonlactons in Benzoylpropionsäure vollkommen analog

Auf die Beziehungen, in welchen die beiden isomeren Ketolactonsäuren zu einander stehen, hat unsere Untersuchung sich nicht erstreckt. Diese Frage wird dadurch noch etwas complicirter, dass wir bei der Umwandlung des Dilactons in die Diphenylketooctolactonsäure noch das Auftreten einer dritten isomeren Säure, allerdings als sehr untergeordnetes Nebenproduct beobachteten. Die Klärung der hier obwaltenden Isomerieverhältnisse muss ich späteren Forschungen überlassen. Mir lag es zunächst nur daran, Klarheit über den eigenthümlichen Polymerisirungsprocess zu gewinnen.

Zweifelloos ist der Vorgang bei der Polymerisirung der Phenylisocrotonsäure ein vollständig analoger wie bei der des ungesättigten Phenylcrotonlactons. Es treten zunächst zwei Mol. der ungesättigten Säure in gleicher Weise zusammen

aber, ebenso wie die Phenylisocrotonsäure unter den obwaltenden Versuchsbedingungen in das Phenylbutyrolacton übergeht, wird auch die gebildete dimolekulare Säure in die entsprechende gesättigte Diphenyloctolactonsäure,

übergeführt. Diese Constitution der Lactonsäure macht ihren Uebergang in die zweibasische Diphenylketooctonsäure,

bei der Oxydation leicht verständlich und ebenso die glatte Rückverwandlung dieser Ketonsäure in die Lactonsäure durch Wasserstoff.

I. Ueber isomere Oxyvalerolactone;

von *Erich Lepère*.

Aldolcyanhydrin.

Das Aldol wurde im Wesentlichen nach dem vortrefflichen Verfahren von Orndorff und Newbury¹⁾ bereitet und durch Destillation bei stark vermindertem Druck gereinigt. Zur Blausäureanlagerung muss das frischdestillirte Aldol sogleich weiter verarbeitet werden. Bei längerem Aufbewahren unterliegt es bekanntlich der Polymerisation. Schon nach einigen Stunden wird es unter merklicher Erwärmung dickflüssiger und nach einigen Tagen ist der Syrup mit langen Nadeln von Paraldol durchsetzt. Dann wirkt Blausäure darauf nicht mehr ein.

¹⁾ Wien. Monatsh. **13**, 516.

Die Anlagerung der Blausäure geschieht folgendermassen: Das Aldol wird in einem Cylinder mit breitem Halse im andert-halbfachen bis doppelten Volumen Aether gelöst und in einer Kältemischung auf -10° abgekühlt. Man giebt dann die entsprechenden molekularen Mengen an Cyankalium und concentrirter Salzsäure in der Weise zu, dass man langsam in kleinen Portionen feingepulvertes Cyankalium einträgt und sofort jedesmal Salzsäure aus einem Tropftrichter nachfliessen lässt, unter stetem Umrühren, so dass die Flüssigkeit stets sauer reagirt. Die Temperatur soll dabei nicht über 0° steigen; am glattesten verläuft die Reaction zwischen -5° und 0° . Vor allem muss man durch fortwährendes Umrühren mit dem Glasstabe dafür sorgen, dass das Cyankalium sich sogleich mit der Salzsäure umsetzt, weil es sonst condensirend auf das Aldol einwirkt. Schon, wenn man die erste Portion Cyankalium zugiebt, bevor man noch Salzsäure hat zufließen lassen, kann eine ziemlich heftige Reaction erfolgen, bei der die ätherische Lösung stark aufschäumt.

Nachdem sich alles Cyankalium mit der Salzsäure umgesetzt hat, filtrirt man vom Chlorkalium ab und schüttelt die ätherische Lösung anhaltend mit Natriumbisulfitlösung durch, um unverändertes Aldol auszuziehen. Eine feste Verbindung des Aldols mit Natriumbisulfit bildet sich dabei nicht, auch nicht beim Zusammenbringen von reinem Aldol mit Natriumbisulfit. Indessen fand doch im letzteren Falle eine merkbare Temperaturerhöhung statt, und nach anhaltendem Schütteln mit der Bisulfitlösung konnte mit Aether kein Aldol mehr ausgezogen werden.

Die ätherische Lösung, die das Cyanhydrin enthält, wird dann wieder abgehoben und der Aether abdestillirt. Es hinterbleibt dann eine meist farblose oder schwach gelbliche, dicke Flüssigkeit von eigenthümlich gewürzigem Geruch. Um von Condensationsproducten des Aldols, die mit in den Aether eingegangen sind, zu trennen, löst man den Rückstand in Wasser und schüttelt die wässrige Lösung in der Kälte mit

Thierkohle durch. Dabei geht das Cyanhydrin in Lösung; die Condensationsproducte aber, die als weisses, milchiges, in Wasser unlösliches Oel abgeschieden werden, ballen sich mit der Thierkohle zusammen und lassen sich abfiltriren und auswaschen. Die von dem unlöslichen Oel befreite wässrige Lösung wird wieder mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine farblose, dicke Flüssigkeit, die in Wasser und Aether leicht löslich ist, löslich ferner in Alkohol, Chloroform und Benzol; unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Aus seiner Lösung in Aether und Benzol wird der Körper durch Ligroin wieder als Oel abgeschieden. Es gelang nicht, das Nitril zur Krystallisation zu bringen. In einer Kältemischung wurde es bei -16° nur dickflüssiger, erstarrte aber nicht.

Wie eine sehr grosse Anzahl von Analysen, zu denen Substanz von den verschiedenen Darstellungen genommen wurde, bewiesen, war der so erhaltene Körper nicht ganz rein. Alle Proben, die analysirt wurden, enthielten etwas Stickstoff zu wenig und etwas Kohlenstoff zu viel²⁾, was offenbar auf eine Verunreinigung mit polymerem Aldol zurückzuführen ist, das auch in Wasser ziemlich löslich ist. Es wurden noch verschiedene Reinigungsversuche angestellt, aber ohne dass es gelang, einen Körper zu erhalten, der gut stimmende Analysenzahlen lieferte. Zu den weiteren Versuchen wurde deshalb das nur auf die beschriebene Weise gereinigte Cyanhydrin verwandt. Da dieses mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar ist, so ist es zweifellos ein ganz anderer Körper, als das in Wasser nur wenig lösliche Oel, welches Lobry de Bruyn³⁾ bei seinen Versuchen über Blausäure-Anlagerung an das Aldol erhielt.

²⁾ In einem Falle wurde erhalten:

		Berechnet für
		$C_5H_9O_2N$
C	53,95	52,17
H	7,42	7,82
N	10,14	12,17

³⁾ Bull. Soc. chim. **42**, 162.

Die Ausbeute an Cyanhydrin wird durch die gleichzeitig stattfindende und niemals ganz zu vermeidende Condensation des Aldols sehr beeinträchtigt. Wenn man das Oel, das beim Lösen des Cyanhydrins in Wasser abgeschieden wird, an der Luft stehen lässt, so wird es nach einiger Zeit fest und lässt sich umkrystallisiren. Ist der Körper in grösserer Menge entstanden, so krystallisirt er schon aus dem ungereinigten Cyanhydrin nach dem Abdestilliren des Aethers aus. Er krystallisirt aus Aether in langen farblosen Nadeln, die den Schmelzp. 113—114° zeigen. Schmelzpunkt und Analyse bewiesen, dass der Körper das zuerst von Wurtz beim Erhitzen des Aldols auf 125° erhaltene Isodialdan ist, das auch von Lobry de Bruyn aus Aldol bei der Einwirkung von Schwefelsäure und bei zweimonatlichem Stehen mit Blausäure erhalten wurde.

Die Zersetzung des Nitrils geschah nach der Methode, die von Fittig und Schaak⁴⁾ zur Darstellung der *α*-Oxypentensäure aus Crotonalcyanhydrin angewandt wurde und die sich auch in anderen Fällen gut bewährt hatte. Das Nitril wurde im doppelten Volumen Aether gelöst, die Lösung in einer Kältemischung gut abgekühlt und darauf langsam, in kleinen Portionen mit concentrirter Salzsäure versetzt unter tüchtigem Umschütteln, bis sich eine homogene Flüssigkeit bildete. Es ist dazu etwa das gleiche Volumen Salzsäure erforderlich. Das verschlossene Gefäss bleibt dann noch einige Zeit in der Kältemischung stehen; schon nach einigen Stunden fängt die Salmiakabscheidung an. Man lässt dann die Reaction im Eisschranke zu Ende gehen, sie dauert gewöhnlich 4—5 Tage. Die Flüssigkeit ist dann meist gelb oder schwach röthlich geworden. Die mit Salmiakkrystallen erfüllte Flüssigkeit wird mit Wasser verdünnt,

⁴⁾ Diese Annalen **299**, 37.

bis der Aether sich wieder abscheidet und sehr oft mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelblich-röthlicher Syrup, der das Oxylacton und eine nicht unerhebliche Menge eines Körpers von stechendem, an Crotonaldehyd erinnerndem Geruch enthält. Dieser Körper, der sehr wahrscheinlich in Folge eines theilweisen Rückwärtszerfalls des Cyanhydrins in seine Componenten entsteht, wird beim Lösen in Wasser grösstentheils als Harz abgeschieden und kann nach dem Kochen mit Thierkohle abfiltrirt werden, zum Theil aber bleibt er gelöst und dieser Theil kann erst nach Ueberführung des Oxylactons in Salze entfernt werden. Die wässrige Lösung des rohen Oxylactons wird dann mit kohlensaurem Natrinn schwach alkalisch gemacht und das Oxylacton durch sehr langes Ausschütteln mit Aether, in den es nur schwer hineingeht, ausgezogen. Die Leichtlöslichkeit des Körpers in Wasser und seine Schwerlöslichkeit in Aether machen es zu einer umständlichen Operation, grössere Mengen davon zu gewinnen. Man kommt auch mit Chloroform nicht leichter zum Ziele, da das Oxylacton in letzterem noch schwerer löslich ist als in Aether. Ein saurer Körper konnte der Lösung nach dem Entfernen des Oxylactons und Ansäuern nicht mehr entzogen werden. Die Umwandlung des Nitrils bleibt also unter den beobachteten Bedingungen beim Oxylacton stehen.

Das Oxylacton wird zur Reinigung zunächst durch Behandeln der wässrigen Lösung mit Kalkmilch in das Calciumsalz der entsprechenden Dioxyvaleriansäure übergeführt. Die wässrige Lösung des Salzes hinterlässt beim Eindampfen einen meist noch gelb bis roth gefärbten Syrup, der im Exsiccator zu einer amorphen glasartigen Menge erstarrt. Auf dem Wasserbade lässt er sich durch Rühren mit dem Glasstabe zu Fäden ausziehen, die schliesslich fest werden und zu einem Pulver zerrieben werden können. Durch Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle und wiederholtes Auskochen des festen Salzes mit Chloroform erhält man das Salz ganz weiss. Zersetzt man das reine Calciumsalz mit Salzsäure, macht den Rück-

stand vom ätherischen Auszug schwach alkalisch und zieht von Neuem mit Aether aus, so hinterbleibt beim Abdestilliren des Aethers das reine Oxylacton als eine dicke farblose neutrale Flüssigkeit. Es ist in Wasser sehr leicht, in Aether und Chloroform schwerer löslich. In einer Kältemischung wird es dickflüssiger, ohne zu erstarren. Im Vacuum über Schwefelsäure nimmt es fortwährend an Gewicht ab, so dass es scheint, als ob, ähnlich wie bei der Milchsäure, zwei Mol. unter Abspaltung von Wasser zu einem Lactid zusammentreten. Für die Analyse wurde daher, da Gewichtskonstanz nicht zu erreichen war, Substanz genommen, die nicht länger als drei bis vier Tage im Exsiccator gestanden hatte.

0,2515 g gaben 0,4808 CO₂ und 0,1578 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₅ H ₅ O ₃	
C	51,72	52,12
H	6,90	6,95

Salze der α-Dioxyvaleriansäure.

Calciumsalz, (C₅H₉O₄)₂Ca. Seine Darstellung wurde schon beschrieben. Es ist ein amorphes hygroskopisches Pulver, das an der Luft zerfließt und sehr leicht löslich in Wasser und auch in absolutem Alkohol ist. Aus seiner Lösung in Alkohol wird es durch Chloroform als weisse, klebrige Masse abgeschieden. Es gelang nicht, das Salz zur Krystallisation zu bringen.

0,2754 g des bei 120° zur Gewichtskonstanz gebrachten Salzes gaben 0,126 SO₄Ca.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₅ H ₉ O ₄) ₂ Ca	
Ca	13,07	13,41

Baryumsalz, (C₅H₉O₄)₂Ba, wurde bereitet durch Kochen der wässrigen Lösung des Oxylactons mit Barytwasser. Auch dies Salz zeigt dieselben unerquicklichen Eigenschaften wie das vorige. Es ist ein amorpher, sehr hygroskopischer, in Wasser leicht löslicher Körper, löst sich ebenfalls klar in absolutem

Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Chloroform klebrig abgeschieden.

Zur Analyse wurde das Salz bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wobei es schmolz; bei 130° verlor es darauf kein Wasser mehr.

0,2835 g gaben 0,164 SO_4Ba .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Ba}$	
Ba	33,90	34,00

Zinksalz, $(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Zn}$. Die wässrige Lösung des Oxy-lactons wurde längere Zeit mit einem Ueberschusse von Zinkcarbonat am Rückflusskühler gekocht und nach dem Abfiltriren das unangegriffene Oxy-lacton durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entfernt. Das Salz ist in Wasser leicht löslich. Dampft man die wässrige Lösung stark zum Syrup ein, so erstarrt dieser beim Erkalten zu einer Gallerte, die erst im Exsiccator fest wird, wird sie aber nur so eingedampft, dass sie beim Erkalten noch nicht erstarrt und dann stehen gelassen, so krystallisiren nach einiger Zeit grosse dicke Prismen am Boden des Gefässes aus. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird durch absoluten Alkohol nichts gefällt.

0,2759 g exsiccatorrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0085 H_2O und die zurückgebliebenen 0,2674 g gaben 0,067 ZnO .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Zn}$	
Zn	19,73	20,11
$\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	2,65	3,08

Vielleicht enthält das Salz ein Mol. Krystallwasser, welches es aber langsam schon im Exsiccator abgibt.

Das *Silbersalz* konnte wegen seiner Leichtlöslichkeit und Unbeständigkeit nicht isolirt werden.

Umwandlung des α -Oxyvalerolactons in ein isomeres Oxy-lacton.

Bei einer scheinbar in derselben Weise, wie sonst ausgeführten Zersetzung des Nitrils hatten wir die Beobachtung gemacht, dass das aus dem Oxy-lacton erhaltene Calciumsalz nur

zum Theil in Alkohol löslich war und beim Auflösen darin ein weisses, unlösliches Salz ungelöst blieb. Schon beim Einengen der wässrigen Lösung war es uns aufgefallen, dass das Salz sich fest und krystallinisch ausschied, während das in Alkohol lösliche Salz stets gummiartig amorph erhalten war. Bei der näheren Untersuchung zeigte sich, dass zwei verschiedene isomere Calciumsalze entstanden waren, die durch Alkohol glatt getrennt werden konnten.

Bei späteren Versuchen gelang es nicht, dieses krystallinische Calciumsalz wieder zu erhalten, es war immer nur das oben beschriebene amorphe, in Alkohol leicht lösliche Salz entstanden.

Erst als das Oxylacton auf sein Verhalten gegen kochende Salzsäure untersucht und absichtlich mit ziemlich verdünnter Salzsäure gekocht wurde, zeigte es sich, dass das aus dem scheinbar unverändert gebliebenen, zurückgewonnenen neutralen Körper dargestellte Calciumsalz durch Alkohol in dieselben zwei völlig verschiedenen Salze zerlegt werden konnte. Die Entstehung der beiden Körper neben einander in der Kälte, die bei dem einen Versuche beobachtet war, muss daher wohl auf eine Temperaturerhöhung bei der Einwirkung der Salzsäure zurückgeführt werden. Bei den ersten Versuchen war der Process nicht im Eisschranke, sondern bei gewöhnlicher Temperatur zu Ende geführt.

Isoxyvalerolacton.

Nachdem so die Bedingungen festgestellt waren, unter welchen die Umlagerung erfolgt, konnten beliebige Quantitäten des isomeren Oxylactons bereitet werden. Je 5 g des in Alkohol löslichen Calciumsalzes werden in einer Mischung von 25 ccm Wasser und 12,5 ccm concentrirter Salzsäure aufgelöst und fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht. Die Flüssigkeit wird dabei gewöhnlich etwas gelblich. Nach dem Erkalten wird sehr oft mit Aether ausgeschüttelt. Der Aetherrückstand wird schwach alkalisch gemacht, und das Gemenge der Oxy-

lactone ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, aus der das Calciumsalz dargestellt wird. Die wässrige Lösung des Salzes wird eingedampft und der trockne Rückstand mit Alkohol behandelt.

Bei einem quantitativen Versuche wurden so aus 5 g des in Alkohol löslichen Salzes: 2,53 g krystallinisches, in Alkohol unlösliches und 1,23 g unverändertes, in Alkohol lösliches Salz erhalten. Daneben hatte sich noch eine Säure gebildet, die ein in Alkohol lösliches Calciumsalz lieferte.

Bei einem zweiten Versuche entstanden aus 3,75 g des reinen Oxlactons aus dem löslichen Calciumsalz, in einer Mischung von 25 ccm Wasser und 12,5 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht: 2,46 g des in Alkohol unlöslichen Salzes und 1,15 g unverändertes Calciumsalz wurden zurückgewonnen. Es werden also durch fünfstündiges Kochen mit Salzsäure von der angegebenen Concentration durchschnittlich 50 pC. vom Oxlacton umgewandelt.

Zur Isolirung des neuen Lactons, welches wir als Isoxyvalerolacton bezeichnen, wurde das in Alkohol unlösliche Calciumsalz mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die Lösung kurze Zeit erwärmt, dann rasch abgekühlt, mit kohlensaurem Natrium schwach alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt es als eine dicke, farblose Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nicht erstarrt. Es hat fast dieselben Eigenschaften wie das isomere Oxlacton, ist in Wasser sehr leicht löslich, schwerer in Aether, und nimmt im Vacuum fortwährend an Gewicht ab.

Zur Analyse wurde daher Substanz genommen, die nur kurze Zeit im Exsiccator gestanden hatte.

0,2282 g gaben 0,4297 CO_2 und 0,1417 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	
C	51,72	51,36
H	6,90	6,88

Salze der $\alpha\gamma$ -Isodioxyvaleriansäure.

Calciumsalz, $(C_5H_9O_4)_2Ca$. Das beim Eindampfen der Lösung erhaltene krystallinische Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem wie gewöhnlichem Alkohol ganz unlöslich. Aus der concentrirten wässrigen Lösung wird es durch absoluten Alkohol in harten Krusten abgeschieden. Es ist wasserfrei.

0,3134 g lufttrocknes Salz verloren bei 130° nur 0,0022 H_2O und die zurückgebliebenen 0,3112 g gaben 0,1356 SO_4Ca .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_5H_9O_4)_2Ca$	
Ca	13,07	12,82

Baryumsalz, $(C_5H_9O_4)_2Ba + H_2O$. Das Salz wurde bereitet durch Kochen des Oxy lactons mit Barytwasser. Es ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Bei längerem Stehen der fast zum Syrup eingedampften Lösung erhält man einzelne, kleine tafelförmige Krystalle am Boden des Gefäßes, bei schnellerem Auskrystallisiren dichte sternförmig gruppirte Nadeln, wobei die ganze Masse auf einmal fest wird.

0,2912 g lufttrocknes Salz verloren bei 140° 0,0119 H_2O und gaben 0,1627 SO_4Ba .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_5H_9O_4)_2Ba + H_2O$	
Ba	32,54	32,82
H_2O	4,27	4,08

Silbersalz, $C_5H_9O_4Ag$. Die concentrirte Lösung des reinen Calciumsalzes wurde mit Silbernitrat und darauf mit einigen Tropfen absoluten Alkohols versetzt. Beim Umrühren mit dem Glasstabe fiel das Silbersalz krystallinisch aus. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wurde es aus wenig warmen Wassers umkrystallisirt. Man erhält es so in büschelförmig vereinigten Nadeln, die sich beim Berühren mit dem Glasstabe plötzlich in grosse schuppige Blättchen umwandeln. Dies Verhalten ist sehr charakteristisch.

0,2620 g des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes gaben 0,2372 CO_2 , 0,0965 H_2O und 0,1179 Ag.

	Berechnet für $C_5H_6O_4Ag$	Gefunden
C	24,89	24,69
H	3,73	4,08
Ag	44,81	45,00

Verhalten der isomeren Oxylactone beim Kochen mit Kalk- und Barytwasser. Die beiden Oxylactone zeigen in den Eigenschaften der Salze genau die Unterschiede, wie die beiden isomeren Oxycaprolactone, welche Fittig und Hillert⁵⁾ durch Oxydation der Hydrosorbinsäure erhielten. Da sich nun bei diesen Oxycaprolactonen ergeben hatte, dass beim Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser das eine Lacton in das andere übergeht, so wurden auch die beiden Oxyvalerolactone auf ihr Verhalten beim Kochen mit Kalk- und Barytwasser untersucht.

1) 1,83 g des in Alkohol unlöslichen Calciumsalzes wurden sechs Stunden mit überschüssigem Kalkwasser am Rückflusskühler gekocht. Die vom überschüssigen Kalk befreite Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Es wurden daraus zurückerhalten 1,75 g des unlöslichen Salzes.

2) 4,97 g des in Alkohol unlöslichen Baryumsalzes wurden sieben Stunden mit viel Barytwasser gekocht. Es wurden direct zurückerhalten: 4,42 g des unlöslichen Salzes. Gelöst waren vom Alkohol 0,38 g Salz, aber dieses bestand wenigstens zum grossen Theil auch noch aus dem krystallinischen Salz.

3) 1,75 g des löslichen Baryumsalzes wurden $4\frac{1}{2}$ Stunden mit Barytwasser gekocht und unverändert zurückerhalten.

Wir glauben nicht, dass man aus diesen Ergebnissen auf eine Umwandlung schliessen kann, auch aus den Resultaten des zweiten Versuches nicht, denn die Trennung mit Alkohol, besonders bei einem grossen Ueberschusse von Lösungsmitteln, ist nicht so scharf, dass nicht etwas Salz mit in Lösung gebracht werden könnte.

⁵⁾ Diese Annalen **268**, 39.

Umlagerung der Oxyvalerolactone zu Lävulinsäure. Es ist bereits erwähnt, dass bei der Darstellung des Isoxyvalerolactons sich auch eine Säure gebildet hatte, die ein in Alkohol lösliches Calciumsalz lieferte. Um von dieser Säure, die nur in geringer Menge entstanden war, durch längeres Kochen mit Salzsäure mehr zu erhalten, wurden 4,46 g des in Alkohol unlöslichen Calciumsalzes in einer Mischung von 25 ccm Wasser und 12,5 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und zehn Stunden am Rückflusskühler gekocht. Bei der nachherigen Verarbeitung des Productes wurde der grösste Theil des Oxlactons (3,62 g Calciumsalz) unverändert zurückerhalten und die Säure war nicht in erheblicherer Menge entstanden als beim ersten Versuche. Das Isoxylacton ist also gegen Salzsäure von der angegebenen Concentration recht beständig. Es wurde daher concentrirtere Säure zur Anwendung gebracht.

5 g des in Alkohol unlöslichen Calciumsalzes wurden in einer Mischung von 25 ccm Wasser und 25 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und fünf Stunden gekocht. Der neutrale Körper, der ausgezogen wurde, lieferte immerhin noch 1,83 g desselben in Alkohol unlöslichen Calciumsalzes. Die Säure, die daneben entstanden war, bildete eine gelbliche Flüssigkeit. Sie wurde in Wasser gelöst, durch Behandeln mit Calciumcarbonat in ihr Calciumsalz übergeführt, die wässrige Lösung desselben eingedampft und der trockne Rückstand mit heissem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirten glänzende Blättchen aus und aus der Mutterlauge wurde noch mehr krystallisirtes Salz gewonnen.

Dieses Salz erwies sich als lävulinsaures Calcium. Es enthielt zwei Mol. Krystallwasser. Bei 100° verlor es einen Theil davon, wobei es schmolz. Um es wasserfrei zu bekommen, war längeres Erhitzen auf 150° nöthig.

0,312 g verloren bei 150° 0,0362 H₂O und gaben 0,1418 SO₄Ca.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₅ H ₇ O ₃) ₂ Ca + 2H ₂ O	
Ca	13,07	13,36
H ₂ O	11,76	11,60

Es wurde auch noch das Hydrazon dargestellt. Das Calciumsalz wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin und einigen Tropfen freier Essigsäure versetzt. Das Hydrazon fiel sogleich aus, nach dem Auswaschen und Trocknen wurde der Schmelzpunkt bei 108° gefunden.

Das Oxyvalerolacton geht also beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zunächst in das isomere Oxlacton über und dieses wird durch concentrirtere Salzsäure in Lävulinsäure umgewandelt.

Oxyvalerolacton aus α -Oxypentensäure.

Das aus dem Aldolcyanhydrin direct gewonnene Oxyvalerolacton und die Salze der entsprechenden Dioxxyvaleriansäuren hatten die Eigenschaften, welche früher⁶⁾ bei der Untersuchung des aus der α -Oxypentensäure intermediär gebildeten Oxlactons beobachtet waren, so dass die Identität der beiden Verbindungen sehr wahrscheinlich war. Auffallend war es nur, dass früher nie die Umwandlung in das isomere, durch seine Salze so gut charakterisirte Isoxyvalerolacton beobachtet war. Um völlige Sicherheit zu erlangen, haben wir die früher beschriebenen Versuche wiederholt.

10 g oxypentensaures Calcium wurden, wie früher, in einer Mischung von 50 ccm Wasser und 25 ccm concentrirter Salzsäure fünf Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Aether ausgezogen und der Aetherrückstand auf Lacton und Säure untersucht. Aus dem Lacton wurden 2,5 g Calciumsalz erhalten. Die nach dem Entfernen des Oxlactons ausgezogene Säure wurde in einer gleichen Mischung von Wasser und Salzsäure, wie bei dem vorhergehenden Versuche, gelöst und von neuem fünf Stunden gekocht. Diese Behandlung wurde noch drei Mal wiederholt. Dann war nach dem Kochen kein Lacton mehr auszuziehen, und die Umwandlung also vollständig bis zur Lävulinsäure gegangen. Aus dem

⁶⁾ Diese Annalen **299**, 45.

Annalen der Chemie **334**. Bd.

so successive entstandenen Lacton wurden im Ganzen 4 g Calciumsalz erhalten und dieses war in Alkohol vollständig löslich.

Das machte schon die Identität des Oxlactons mit dem aus Aldolcyanhydrin gewonnenen recht unwahrscheinlich, denn bei dem so lange fortgesetzten Kochen mit der Salzsäure hätte auch das Isoxyvalerolacton entstehen und neben dem in Alkohol löslichen, auch das unlösliche Calciumsalz erhalten werden müssen.

Zur weiteren Prüfung wurden die 4 g Calciumsalz von Neuem in einer Mischung von 25 ccm Wasser und 12,5 ccm concentrirter Salzsäure gelöst und fünf Stunden gekocht. Es wurden nachher 2 g des unveränderten löslichen Calciumsalzes zurückerhalten, in Alkohol unlösliches Calciumsalz war gar nicht entstanden. Daneben hatte sich aber eine grössere Menge Lävulinsäure gebildet. Das zurückerhaltene, in Alkohol lösliche Calciumsalz wurde von Neuem mit der entsprechenden Menge verdünnter Salzsäure gekocht. Auch in diesem Falle wurde aus dem neutralen Körper ausschliesslich das in Alkohol lösliche Salz wieder erhalten; daneben war wieder ziemlich viel Lävulinsäure entstanden.

Diese Versuche wurden wegen ihrer Wichtigkeit mehrmals wiederholt, und zwar sowohl mit dem von den früheren Versuchen noch vorhandenen, wie mit dem von uns neu dargestellten oxypentensauren Calcium. Das Resultat war in allen Fällen das gleiche, niemals wurde die geringste Spur von dem in Alkohol unlöslichen Salz erhalten.

Durch diese Versuche wird also bewiesen, dass das Oxlacton aus der α -Oxypentensäure durch Kochen mit Salzsäure nicht in ein isomeres Oxlacton übergeht, dass es unter den Bedingungen, bei denen das Oxlacton aus Aldolcyanhydrin im Wesentlichen nur in die isomere Verbindung umgewandelt wird, schon zum grossen Theil in Lävulinsäure umgewandelt wird, dass mithin die beiden Oxlactone verschieden von einander sind.

Verhalten der drei isomeren Oxyvalerolactone bei der Destillation.

Nach den bisherigen Untersuchungen war nur die Constitution des direct aus Aldolcyanhydrin entstehenden α -Oxyvalerolactons als sicher anzusehen. Bei den beiden isomeren Körpern blieb die Stellung des Hydroxyls ungewiss. Aufschluss darüber konnte die Destillation geben, denn es stand zu erwarten, dass bei β -Stellung ein Zerfall des Oxlactons in Wasser und ein ungesättigtes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Lacton eintreten würde, wie es früher⁷⁾ beobachtet wurde. Dieses ungesättigte Lacton aber musste sich durch seine Ueberführung in lävulinsäure Salze beim Kochen mit Basen leicht nachweisen lassen.

Es wurden deshalb alle drei Oxyvalerolactone der Destillation unterworfen.

1) α -Oxyvalerolacton. Bei der Destillation stieg die Temperatur rasch auf 240° und zwischen 245 — 260° ging die Hauptmenge der Flüssigkeit über, anscheinend ohne Wasserabspaltung und weitergehende Zersetzung. Im Destillirkolben blieb etwas Kohle zurück. Das schwach gelbliche Destillat wurde in viel Wasser gelöst und von der Lösung der grösste Theil abdestillirt. Dieses Destillat, welches neutral reagirte, lieferte nach dem Kochen mit Kalkwasser eine sehr kleine Menge eines Calciumsalzes, welches in Alkohol löslich war und mit Silbernitrat keinen Niederschlag gab, also wohl aus einer Spur mechanisch mit übergerissenen Oxlactons entstanden war. Der Rückstand von der Destillation enthielt keine Säure, sondern lieferte nur das in Alkohol lösliche Calciumsalz des unveränderten Oxlactons.

Das α -Oxyvalerolacton destillirt demnach ohne wesentliche Zersetzung über.

2) Isoxyvalerolacton. Das zur Destillation verwandte Lacton war aus dem beim vorigen Versuche zurückerhaltenen löslichen Calciumsalz durch Kochen mit Salzsäure in der oben

⁷⁾ Diese Annalen **283**, 274 und 293.

beschriebenen Weise bereitet worden. Es ist dies ein weiterer Beweis dafür, dass das beim ersten Versuche zurückerhaltene, in Alkohol lösliche Calciumsalz wirklich das Salz des unveränderten α -Oxyvalerolactons war.

Die Temperatur stieg bei der Destillation rasch über 200° und zwischen 250 — 255° ging die Hauptmenge über; längere Zeit blieb das Thermometer bei 253° stehen. Die weitere Behandlung des Destillats geschah wie bei Versuch 1.

Aus dem Wasserdampfdestillate wurde eine ganz geringe Menge Calciumsalz erhalten, das zum Theil in Alkohol löslich, zum Theil darin unlöslich war. Der Destillationsrückstand lieferte das in Alkohol unlösliche Calciumsalz vom unveränderten Oxy lacton. Aus diesem wurde das Oxy lacton wieder freigemacht und von Neuem zwei Mal hinter einander der Destillation unterworfen, indem es aus einem Destillirkölbchen zunächst in ein zweites hineindestillirt wurde. Der Körper ging wieder zwischen 250° und 255° über und lieferte ausser einer sehr geringen Menge Calciumsalz aus dem Wasserdampfdestillate nur das unveränderte, in Alkohol unlösliche Calciumsalz des unveränderten Oxy lactons.

Es ist also auch dieses Lacton unverändert destillirbar.

3) Oxyvalerolacton aus α -Oxypentensäure. Die Menge Oxy lacton, die für die Destillation zur Verfügung stand, war leider nur gering. Es war daher von vornherein kein entscheidender Aufschluss über sein Verhalten zu erwarten.

Die Temperatur beim Destilliren stieg schnell über 200° ; die Hauptmenge ging innerhalb derselben Grenzen über, wie die beiden anderen Oxy lactone, zwischen 240 — 265° . Im Destillirkolben blieb etwas Kohle zurück. Aus dem Wasserdampfdestillate wurde beim Behandeln mit Kalkwasser eine etwas grössere, aber zu weiterer Untersuchung doch nicht genügende Menge eines in Alkohol löslichen Calciumsalzes erhalten, welches wohl zweifellos lävulinsaures Calcium war, denn nach den Versuchen von Fittig und Schaak geht das Oxy lacton schon

beim Destilliren mit Wasserdämpfen zu einem kleinen Theile in Lävulinsäure über.

Der Destillationsrückstand bestand nur aus unverändertem Oxylacton und lieferte das in Alkohol lösliche Calciumsalz.

Es ist also nicht gelungen, ein wesentlich verschiedenes Verhalten der drei Oxylactone beim Destilliren festzustellen; auch eine Umwandlung des einen Oxylactons in das andere konnte bei keinem Versuche nachgewiesen werden.

II. Ueber isomere Aethylcrotonsäuren;

von Percy Borstelmann und Mark Lurie.

1. Destillation der Diäthylglycolsäure (α -Aethyl- α -oxybuttersäure).

Je 36 g reiner trockner Diäthylglycolsäure vom Schmelzpunkt $79,5^{\circ}$ wurden in einem Fractionirkolben der trocknen Destillation über freier Flamme unterworfen. Nach dem Schmelzen trat Wasserabspaltung ein und es destillirte eine farblose Flüssigkeit über. Die bis 150° übergehende Fraction enthielt viel Wasser. Nach dem Entfernen desselben lieferte auch sie noch beträchtliche Mengen eines höher als 200° siedenden Körpers. Da ein Vorversuch, bei welchem das Uebergegangene mit Wasser destillirt war, gezeigt hatte, dass das erste Destillat noch unveränderte Diäthylglycolsäure enthielt, wurde es nochmals destillirt. Dabei wurden folgende Fractionen gesondert aufgefangen:

195°—202°	1,0 g
202°—205°	20,7 g
205°—210°	2,7 g
210°—220°	1,2 g
	<hr/> 25,6 g

Die Ausbeute an ungesättigter Säure betrug bei diesem ersten Versuche 82,32 pC., bei einem zweiten 90,33 pC., bei einem dritten 88,05 pC. der theoretischen Menge.

Die Fraction 202°—205° wurde auf —13° abgekühlt doch blieb sie auch bei dieser niedrigen Temperatur flüssig und schied keine feste Aethylcrotonsäure ab. Trotzdem machte der nicht constante Siedepunkt es wahrscheinlich, dass noch ein Gemenge vorlag. Das ganze Destillationsproduct wurde deshalb in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, filtrirt und die neutrale wässrige Salzlösung auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine reichliche Abscheidung kurzer weisser unzusammenhängender Nadeln stattgefunden hatte. Da diese Krystalle, wenn die Abscheidung nicht in zu grossem Maasse stattgefunden hatte, sich beim Erkalten wieder klar lösten, also in kaltem Wasser viel leichter löslich waren, als in heissem, wurden sie aus der heissen Flüssigkeit unter Anwendung des Heisswassertrichters abfiltrirt und mit wenig heissem Wasser gewaschen.

Aus dem erkalteten Filtrate schied sich ein ganz anderes Salz in prächtigen langen, strahlenförmig vereinigten Krystallen aus. Diese wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und gesondert aufgehoben. Das Filtrat wurde wieder auf dem Wasserbade bis zur reichlichen Krystallabscheidung eingedampft und heiss filtrirt. Aus dem erkalteten Filtrate schied sich wiederum das andere Salz aus; dieses wurde abfiltrirt, das Filtrat concentrirt u. s. w.

Das in der Kälte ausgeschiedene Salz, welches in heissem Wasser sehr leicht löslich war, wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Säuren schieden daraus die feste Aethylcrotonsäure aus.

Von dem in der Hitze ausgeschiedenen Salze wurde eine kalt gesättigte wässrige Lösung dargestellt und diese in einem Becherglase unter Bedecken mit einem Uhrglase bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die sich ausscheidenden Krystalle wurden wieder unter Anwendung des Heisswassertrichters filtrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde nun so weit eingeeengt, bis sich die ausgeschiedenen Krystalle beim Erkalten nicht mehr ganz vollständig auflösten. Von dem un-

gelöst gebliebenen Salze wurde die kalt gesättigte Lösung abfiltrirt und wiederum im Becherglase erhitzt, das ausgeschiedene Salz heiss filtrirt u. s. w.

Auf diese Weise gelingt es, die beiden Calciumsalze nahezu vollständig von einander zu trennen.

Die Quantität des in heissem Wasser weniger, als in kaltem Wasser löslichen Salzes der isomeren Säure war viel beträchtlicher als die des anderen.

Aethylisocrotonsäure,

Aus dem durch wiederholte Abscheidung bei Siedehitze gereinigten Calciumsalze wurde die Säure durch Salzsäure abgeschieden und mit Aether extrahirt. Sie bildet eine ölige, farblose, schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, die auch bei längerem Verweilen in einer Kältemischung von -19° nicht erstarrte. Mit Wasser ist sie nicht mischbar, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Aether.

Der Siedepunkt der Säure lag bei $199,5^{\circ}$ unter 750 mm Druck (Quecksilber ganz im Dampf).

Eine Umwandlung der flüssigen Säure in die feste fand bei der Destillation nicht oder jedenfalls in äusserst minimalem Maasse statt, denn selbst in dem kleinen Rückstande im Destillationsgefäss liess sich mittelst des Calciumsalzes nicht die Gegenwart von fester Aethylcrotonsäure nachweisen.

Aethylisocrotonsäures Calcium, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$. Das in der oben beschriebenen Weise in der Hitze abgeschiedene und gereinigte Calciumsalz wurde in kaltem Wasser gelöst und durch langsames Verdunsten im Vacuum zur Krystallisation gebracht. Es hatte sich zuerst an der Oberfläche der Lösung eine Krystallhaut gebildet, von welcher glänzende Krystallnadeln in die Lösung hineinragten, gleichzeitig hatte sich am Boden des Gefässes eine Krystallkruste gebildet, bestehend aus warzenförmigen Aggregaten kleiner glänzender Krystallnadeln. Nach

sorgfältiger Entfernung der oberen Krystallhaut (die möglicherweise ein wasserärmeres Salz enthalten konnte) wurden die in der Lösung befindlichen Krystalle herausgenommen, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Fliesspapier an der Luft getrocknet.

I. 0,24 g des lufttrocknen Salzes verloren zum grössten Theile schon bei 100°, vollständig erst bei 140°, 0,0284 H₂O und gaben 0,1079 SO₄Ca.

II. 0,2142 g verloren bei 140° 0,0253 H₂O und gaben 0,0961 SO₄Ca.

Berechnet für		Gefunden	
(C ₆ H ₉ O ₂) ₂ Ca + 2 H ₂ O		I.	II.
Ca	13,25	13,22	13,20
H ₂ O	11,92	11,83	11,81

Es wurde dann eine kalt gesättigte Lösung des reinen Salzes dargestellt und dieselbe im Becherglase unter einem Uhrglase erhitzt. Das ausgeschiedene Salz wurde mit heissem Wasser gewaschen und einen Tag über Schwefelsäure getrocknet.

0,2535 g dieses Salzes verloren bei 140° 0,0304 H₂O und gaben 0,1139 SO₄Ca.

Berechnet für		Gefunden
(C ₆ H ₉ O ₂) ₂ Ca + 2 H ₂ O		
Ca	13,25	13,22
H ₂ O	11,92	11,99

Auch das in der Wärme abgeschiedene Salz enthält demnach zwei Mol. Krystallwasser.

Aethylcrotonsaures Calcium, (C₅H₉O₂)₂Ca + 5 H₂O. Zum Vergleiche wurde auch das neben dem eben beschriebenen erhaltene Calciumsalz der festen Aethylcrotonsäure analysirt.

0,1854 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100—120° 0,0454 H₂O und gaben 0,071 SO₄Ca.

Berechnet für		Gefunden
(C ₆ H ₉ O ₂) ₂ Ca + 5 H ₂ O		
Ca	11,24	11,26
H ₂ O	25,28	24,49

Das Salz krystallisirt demnach mit fünf Mol. Wasser. In heissem Wasser ist es sehr leicht löslich, bedeutend weniger in kaltem. Es verwittert etwas an trockner Luft und verliert

einen Theil seines Wassergehaltes im Vacuum und auch schon bei längerem Verweilen über Schwefelsäure. Es löst sich, wie das Calciumsalz der isomeren flüssigen Säure in siedendem, absolutem Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten zum grössten Theile wieder aus. Daher ist es nicht möglich, die Calciumsalze der beiden isomeren Säuren durch Alkohol von einander zu trennen.

Umwandlung der flüssigen Aethylisocrotonsäure in die feste Aethylcrotonsäure.

Herrmann hat schon angegeben, dass die flüssige Säure beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 200° in die feste übergehe. Bei unseren Versuchen wurden 9 g der reinen Aethylisocrotonsäure in einem kleinen trocknen Kölbchen, welches mit einem aufsteigenden, oben durch ein Chlorcalciumrohr verschlossenen Kühler versehen war, auf dem Sandbade zum Sieden erhitzt.

Nach vierstündigem Kochen zeigte sich die vorher wasserhelle Säure leicht hellgrün gefärbt. Es schieden sich jedoch nach dem Erkalten bei Stubentemperatur keine Krystalle von etwa gebildeter fester Säure aus. Nach weiterem neunstündigem Kochen war der Kolbeninhalt etwas bräunlich geworden, doch schied sich beim Erkalten wieder nichts aus, ebenso nicht nach weiterem sechsstündigem Erhitzen. Der Kolbeninhalt wurde hierauf in Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat neutralisirt. Die meisten Krystallisationen bestanden aus dem charakteristischen Salz der festen Säure; von dem Salze der isomeren Säure wurde verhältnissmässig wenig, im Ganzen nur 1,27 g, erhalten.

Die Aethylisocrotonsäure war demnach bei dem langen Erhitzen grösstentheils in die feste Aethylcrotonsäure übergegangen.

Um alle etwaigen Spuren von Verunreinigungen auszuschliessen, haben wir deshalb zu den weiteren Versuchen mit der freien Säure immer die direct aus dem Calciumsalze abgetrennte, nicht destillirte verwandt.

Oxydation der Aethylisocrotonsäure. Zur Oxydation wurde direct das reine Calciumsalz verwandt, die Lösung desselben mit etwas Natronlauge versetzt und darauf bei 0° aus einem Tropftrichter eine zweiprocentige Lösung von übermangansaurem Kalium (ein Mol.) langsam zugegeben und beständig umgeschüttelt.

Nach beendigter Oxydation wurde vom Manganhydroxyd abfiltrirt, die alkalische Lösung mit Salzsäure genau neutralisirt und auf dem Wasserbade soweit eingedampft, dass sich die gelösten Salze in reichlicher Menge auszuschcheiden begannen. Nach Zugabe von Salzsäure wurde die Flüssigkeit mit Aether extrahirt, was wegen eines in Aether ausserordentlich schwer löslichen Körpers circa 40 Mal wiederholt werden musste.

Die vereinigten Aetherauszüge wurden mit Wasser versetzt und so lange unter zeitweiliger Erneuerung des übergegangenen Wassers destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Es destillirten reichliche Mengen von unveränderter Aethylisocrotonsäure über und durch Neutralisiren des Destillates mit Calciumcarbonat konnte fast die Hälfte des angewandten Salzes zurückgewonnen werden.

Der saure Destillationsrückstand wurde auf dem Wasserbade stark eingeeengt und ausgeäthert. Der Aetherrückstand ergab eine bräunliche, zähe Masse, die aus Aether bald zu krystallisiren begann. Da eine Prüfung auf Oxalsäure die Anwesenheit reichlicher Mengen derselben ergab, wurde der gesammte Aetherrückstand in Wasser gelöst, mit Calciumcarbonat neutralisirt und das entstandene oxalsäure Calcium mit dem überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt. Das stark eingeeengte Filtrat davon wurde abermals mit Salzsäure zersetzt und 40 Mal ausgeäthert. Es resultirte ein bräunlich gefärbter, zähflüssiger Körper, der sofort krystallinisch erhalten wurde, als er, nach sorgfältigem Trocknen im Vacuum, in einem verschlossenen Gefässe mit wenig absoluten Aethers geschüttelt wurde. Der Aether nahm eine geringe Menge eines bräunlichen harzigen Körpers auf, und hinterliess eine weisse kry-

stallinische, in Aether ausserordentlich schwer lösliche Säure, deren Schmelzpunkt bei 144,5—145° lag. Auch nach dem Umkrystallisiren aus Aether änderte sich der Schmelzpunkt nicht.

- I. 0,2168 g gaben 0,3811 CO₂ und 0,1617 H₂O.
 II. 0,1662 g „ 0,2929 CO₂ „ 0,1215 H₂O.
 III. 0,1774 g „ 0,3115 CO₂ „ 0,1234 H₂O.
 IV. 0,2018 g „ 0,3586 CO₂ „ 0,1454 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden			
	C ₆ H ₁₂ O ₄	I.	II.	III.	IV.
C	48,65	47,92	48,06	47,91	48,46
H	8,11	8,26	8,12	7,72	8,22

Die Säure ist demnach eine Dioxysäure und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass sie identisch ist mit der von Fittig und Howe¹⁾ beschriebenen Hexerinsäure, welche wir jetzt als Isohexerinsäure bezeichnen, deren Schmelzpunkt von Fittig und Ruer²⁾ ebenfalls bei 144,5—145,5° gefunden wurde. Sie zeichnet sich durch grosse Beständigkeit aus, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und lässt sich in wässriger Lösung unzersetzt auf ein kleines Volumen eindampfen. Sie löst sich leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer dagegen in Aether und ist in Ligroïn fast unlöslich. Sie krystallisirt gut aus Aether, am schönsten aber aus ätherischer Lösung durch Zusatz von wenig Ligroïn. Die auf diese Weise ausgeschiedenen Krystalle sind vollkommen durchsichtig und von ausserordentlichem Glanz auf den scharf begrenzten, gut ausgebildeten Flächen. Sie gehören, wie schon früher³⁾ durch Messung festgestellt worden ist, dem rhombischen System an.

Auch hinsichtlich der Salze stimmen unsere Beobachtungen mit den früheren überein.

Alle Versuche, das Baryumsalz in krystallinischem Zustande zu gewinnen, missglückten. Aus der sehr concentrirten wässrigen Lösung scheidet es sich beim Verdunsten im Vacuum

¹⁾ Diese Annalen **200**, 40.

²⁾ Diese Annalen **268**, 27.

³⁾ Diese Annalen **200**, 40.

nur in Form einer dicken syrupartigen Masse ab, die auch in Alkohol sehr leicht löslich ist.

Dagegen gelang es uns, das Calciumsalz durch Verdunsten seiner concentrirten wässrigen Lösung im Vacuum in kleinen Krystallen zu erhalten.

0,1937 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100—125° 0,0192 H₂O.

Beim Erhitzen bis 150° war kein weiterer Gewichtsverlust zu bemerken, bei 170° trat Zersetzung ein. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure wurden 0,0711 SO₄Ca erhalten.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₆ H ₁₁ O ₄) ₂ Ca + 2 H ₂ O	
Ca	10,82	10,80
H ₂ O	9,73	9,91

Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Neben dieser Säure war keine nachweisbare Spur der isomeren Dioxysäure entstanden, welche von Fittig und Ruer durch Oxydation der festen Aethylcrotonsäure gewonnen war und welche jetzt naturgemäss als Hexerinsäure zu bezeichnen ist.

Verhalten der Aethylisocrotonsäure gegen Brom. Zu einer Lösung der Säure in wenig Chloroform wurde unter Abschluss von Feuchtigkeit im zerstreuten Tageslichte die berechnete Menge von in Chloroform gelöstem Brom aus einem Tropftrichter langsam zugegeben. Das Gefäss, in dem die Reaction vor sich ging, wurde durch beständiges Umschütteln in einer Kältemischung von circa — 10° gekühlt. Die ersten, in die Lösung der Säure hineinfallenden Tropfen wurden sofort entfärbt; bald jedoch zeigte das Reaktionsgemisch eine leichte bräunliche Färbung, die auch beim Umschütteln nicht wieder verschwand. Nach der Zugabe sämtlichen Broms blieb das Gefäss noch in der Kältemischung, bis das Eis geschmolzen war. Da die bräunliche Färbung auch nach eintägigem Stehen im zerstreuten Tageslichte nicht verschwand, wurde das Chloroform im Exsiccator über Schwefelsäure und Paraffin verdunstet. Zur Absorption des überschüssigen Broms und etwa entstandener Brom-

wasserstoffsäure befand sich im Exsiccator ein Schälchen mit Stücken von Kaliumhydroxyd.

Das Additionsproduct schied sich beim Verdunsten des Chloroforms krystallinisch aus; es war von rein weisser Farbe und konnte nach dem Zerreiben vollkommen pulvrig und trocken erhalten werden. Sein Gewicht entsprach einer Ausbeute von 96,5 pC. der theoretischen.

Es löste sich ausserordentlich leicht in Aether, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sehr schwer löslich ist es dagegen in kaltem Ligoïn und scheidet sich aus der warm gesättigten Lösung zum grössten Theile wieder aus. Es wurde aus Aether unter Zusatz von Ligoïn umkrystallisirt und so in schönen farblosen, monosymmetrischen Krystallen erhalten, die bei 116,5° schmolzen.

0,2881 g gaben 0,396 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{10}O_2Br_2$	
Br	58,39	58,48

Die sorgfältige Untersuchung der Mutterlaugen ergab, dass in ihnen kein isomeres Dibromid, sondern nur eine sehr kleine Menge eines öligen Körpers enthalten war, der die Reinigung der letzten Antheile etwas erschwerte. Aus dem rohen Dibromid wurden bei einem quantitativen Versuche 93,2 pC. in ganz reinen, bei 116,5° schmelzenden Krystallen, 3,2 pC. in Krystallen, deren Schmelzpunkt ein wenig niedriger bei 114° lag und circa 2 pC. des öligen nicht mehr erstarrenden Körpers isolirt.

Das Dibromid der festen Aethylcrotonsäure ist schon von Markownikoff⁴⁾ dargestellt und dann von Fittig und Howe⁵⁾ genauer untersucht worden. Zum Vergleiche mit dem eben beschriebenen Dibromid der Aethylisocrotonsäure haben wir es von Neuem dargestellt. Das Product der Bromein-

⁴⁾ Diese Annalen **200**, 40.

⁵⁾ Diese Annalen **268**, 27.

wirkung ist ebenfalls ganz einheitlich. Wir erhielten 98,6 pC. von der theoretischen Menge an ganz reinem Dibromid, dessen Schmelzpunkt wir aber ein wenig höher, als früher, bei 83,5° fanden.

Zersetzung des bei 116,5° schmelzenden Dibromids der Aethylisocrotonsäure durch Wasser und in alkalischer Lösung. Je 5 g des Dibromids wurden mit je 30 g Wasser in drei Röhren eingeschmolzen und diese 24 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhren entwich Kohlensäure unter starkem Druck. Das gesammte Reactionsproduct wurde mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und das sich abscheidende gebromte Amylen abdestillirt, aber nicht weiter untersucht. Der Destillationsrückstand wurde darauf mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und wieder destillirt. Im Destillate befand sich ein auf Wasser schwimmender öligler Körper, der im Wesentlichen aus regenerirter Aethylisocrotonsäure bestand. Der Destillationsrückstand wurde neutralisirt, auf ein so kleines Volumen eingedampft, dass sich der grösste Theil der gelösten Salze auszuschcheiden begann, und nach Zugabe von Salzsäure mit Aether extrahirt, was etwa 40 Mal wiederholt werden musste, bis der verdampfende Aether keinen Rückstand mehr hinterliess.

Der Rückstand sämmtlicher ätherischen Auszüge bestand aus einer bräunlichen zähen Masse (ganz wie bei der Oxydation der Aethylisocrotonsäure), die auf Zugabe von wenig Aether bald zu krystallisiren begann. Beim Umkrystallisiren ergaben sich rhombische Krystalle vom Schmelzp. 143,7°, 142,5°, 141,5°, zusammen weniger als 0,3 g, die nach abermaligem Umkrystallisiren bei 144° schmolzen und nach ihrem Aussehen und Verhalten identisch waren mit der bei der Oxydation erhaltenen Isohexerinsäure.

Die ätherischen Mutterlaugen hinterliessen schliesslich wieder einen sehr geringen bräunlichen, zähen, nicht mehr krystallisirenden Rest. Die isomere Dioxysäure war jedenfalls nicht entstanden.

Die Zersetzung des Dibromids mit kohlensaurem Natrium wurde ebenfalls genau in der früher⁶⁾ beschriebenen Weise ausgeführt. Es traten genau die gleichen Erscheinungen und anscheinend die gleichen Zersetzungsproducte auf. Auch bei diesen Versuchen wurde eine geringe Menge der bei 145° schmelzenden Isohexerinsäure erhalten.

Das Dibromid liefert also bei der Zersetzung die gleiche Dioxysäure, welche aus der Säure durch Oxydation entsteht. Das ist das normale Verhalten. Um so auffälliger aber musste es erscheinen, dass nach den früheren Versuchen die feste Aethylcrotonsäure, welche bei der Oxydation eine ganz andere Dioxysäure liefert, doch bei der Zersetzung ihres Dibromids die gleiche Isohexerinsäure, wie das Dibromid der Aethylisocrotonsäure bildet. Bei den letzteren Zersetzungen aber entsteht die Dioxysäure immer nur in sehr kleinen Mengen. Um jeden etwaigen Irrthum auszuschliessen, haben wir die früheren Versuche wiederholt.

Zersetzung des bei 83,5° schmelzenden Dibromids der festen Aethylcrotonsäure durch Wasser. Die ersten Versuche wurden genau in der gleichen Weise mit den gleichen Quantitäten wie bei den oben beschriebenen Versuchen mit dem isomeren Dibromid ausgeführt. Irgend welche Verschiedenheit im Verhalten konnte nicht beobachtet werden. Es wurden 0,25 g Krystalle vom Schmelzp. 144° und 0,15 g vom Schmelzp. 143,5°, also zusammen 0,4 g Isohexerinsäure erhalten. Die isomere, in Aether erheblich leichter lösliche, schon bei 96° schmelzende Hexerinsäure von Fittig und Ruer war in nachweisbarer Menge nicht vorhanden.

Dadurch war die Bildung der Isohexerinsäure bestätigt, aber die erhaltene Menge derselben war zu gering, um die vollständige Abwesenheit der isomeren Dioxysäure mit genügender Schärfe darzuthun.

⁶⁾ Diese Annalen **200**, 36.

Wir haben deshalb eine viel grössere Menge des Dibromids zersetzt und dabei immer je 10 g desselben mit 50 ccm Wasser in kleinen Kolben am Rückflusskühler 20 Stunden in einem siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wurde aus den von mehreren Operationen vereinigten Flüssigkeiten zuerst das gebildete gebromte Amylen abdestillirt und dieselben darauf noch so lange weiter destillirt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirte. Die farblosen Destillationsrückstände, auf ein kleines Volumen eingedampft und sehr oft (etwa 50 Mal) mit Aether ausgeschüttelt, gaben an diesen eine Säure ab, die beim Abdestilliren des Aethers anfänglich flüssig und bräunlich zurückblieb, aber im Vacuum rasch erstarrte. Wir haben so von dieser rohen Säure eine grössere Quantität (über 5 g) erhalten und dieselbe aus Aether sorgfältig fractionirt auskrystallisiren lassen. Alle Krystallisationen waren reine Isohexerinsäure und schmolzen bei 143,5—144°. Die isomere Dioxysäure war nicht vorhanden.

α -Aethyl- β -oxybuttersäure.

Die Säure ist schon im Jahre 1875 von Waldschmidt⁷⁾ dargestellt worden. Da wir zu unseren Versuchen eine grössere Quantität derselben in ganz reinem Zustande bereiten mussten, so theilen wir zunächst unsere Beobachtungen über die Gewinnung und Eigenschaften der Säure mit.

Reiner, mittelst einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium von Acetessigester befreiter, zwischen 194° und 195° ganz constant siedender Aethylacetessigester wurde in Portionen von etwa 50 g in wässriger mit etwas Alkohol versetzter Lösung unter häufigem Umschütteln mit dem Fünf- bis Sechsfachen der berechneten Menge von vierprocentigem Natriumamalgam behandelt, die Flüssigkeit gut gekühlt und die alkalische Reaction von Zeit zu Zeit mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgestumpft. Nach beendeter Einwirkung wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen,

⁷⁾ Diese Annalen **188**, 240.

mit Schwefelsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade eingengt, nach dem Erkalten von dem eventuell schon ausgeschiedenen Natriumsulfat abgesaugt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, worin die Säure recht leicht löslich ist. Es hinterblieb ein gelb gefärbtes, in Aether, Alkohol und Wasser leicht lösliches Oel, welches auch bei monatelangem Verweilen im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure nicht fest wurde.

Um die Säure zu reinigen wurden zunächst Salze derselben dargestellt.

Aethyl- β -oxybuttersaures Calcium $(C_6H_{11}O_3)_2Ca$. Die Säure wurde in der Wärme mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und seine wässrige Lösung musste zur Trockne gebracht werden, um es in fester Form zu erhalten. In absolutem Alkohol ist es schwer löslich, doch schied es sich in heissem Alkohol gelöst, erst nachdem ein Theil desselben abdestillirt war, als körniges Pulver ab. Nach dem Abspülen mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols blieb das Salz ganz rein und weiss zurück.

Das lufttrockene Salz nimmt bei 100^0 nicht an Gewicht ab.

I. 0,2635 g bei 100^0 getrocknetes Salz gaben 0,1216 SO_4Ca .

II. 0,2979 g gaben 0,1337 SO_4Ca .

	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ca$	Gefunden	
		I.	II.
Ca	13,24	13,56	13,19

Aethyl- β -oxybuttersaures Baryum. Zur Darstellung wurde die aus dem reinen Calciumsalz durch Salzsäure wieder freigemachte ganz farblose Säure benutzt. Das Salz verhält sich genau wie das Calciumsalz, konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden.

Aethyl- β -oxybuttersaures Zink, $(C_6H_{11}O_3)_2Zn + H_2O$, wurde durch Kochen der wässrigen Lösung der mittelst des Calciumsalzes gereinigten Säure mit Zinkcarbonat hergestellt. Die schwach sauer reagirende Lösung schied bei mässiger Concentration auf dem Wasserbade das Salz in dichten weissen

Flocken ab, die sich beim Erkalten wieder auflösten. Das Salz ist mithin in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Durch wiederholtes Auflösen des beim Eindampfen abgeschiedenen Salzes in kaltem Wasser und Wiederabscheiden in der Wärme wurde es gereinigt.

I. 0,322 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 140° 0,0148 H₂O und die zurückgebliebenen 0,3072 g gaben 0,4925 CO₂ und 0,1905 H₂O.

II. 0,2812 g verloren bei 140° 0,0141 H₂O und gaben 0,0662 ZnO.

	Berechnet für (C ₆ H ₁₁ O ₃) ₂ Zn	Gefunden	
		I.	II.
C	44,09	43,72	—
H	6,72	6,88	—
Zn	19,92	—	19,86
1 H ₂ O	5,21	4,61	5,01

Da nach diesen Versuchen das Zinksalz sich am besten zur Reinigung eignete, wurde die rohe Säure zuerst in dieses Salz übergeführt, dieses durch wiederholtes Auflösen und Abscheiden in der Wärme gereinigt, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb sie als schwach gelb gefärbter Syrup, der bei längerem Verweilen über Schwefelsäure im Exsiccator allmählich sehr zähflüssig wurde, doch auch nach monatelangem Liegen nicht in festem Zustande erhalten werden konnte. Im Vacuum nimmt die Säure allmählich an Gewicht ab, indem wahrscheinlich zwei Mol. der Säure unter Austritt von einem Mol. Wasser sich zu einem Anhydrid vereinigen. Das Gleiche hat schon Waldschmidt beobachtet. Die folgenden Analysen zeigen diese Wasserabspaltung klar.

I. 0,2454 g Säure (drei Tage im Vacuum) gaben 0,4942 CO₂ und 0,1996 H₂O.

II. 0,1957 g Säure (sechs Wochen im Vacuum) gaben 0,4006 CO₂ und 0,1578 H₂O.

III. 0,2243 g Säure (zehn Wochen im Vacuum) gaben 0,4623 CO₂ und 0,1782 H₂O.

IV. 0,2321 g Säure (16 Wochen im Vacuum) gaben 0,4915 CO₂ und 0,1863 H₂O.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_6H_{12}O_3$	$C_{12}H_{22}O_5$	I.	II.	III.	IV.
C	54,54	58,53	54,92	55,77	56,21	57,74
H	9,09	8,94	9,03	8,95	8,81	8,91

Destillation der α -Aethyl- β -oxybuttersäure.

Die aus dem Zinksalze freigemachte durch nur zweitägiges Stehen im Vacuum von Aether befreite Säure wurde zwei Mal hinter einander recht langsam destillirt. Das Destillat, bestehend aus einem fast farblosen Oel, welches auf dem, grösstentheils schon vorher destillirten Wasser schwamm, wurde in einem geräumigen Kolben so lange mit Wasserdämpfen destillirt, bis die übergelassene Flüssigkeit neutral reagirte. Aus dem Destillationsrückstande konnte durch Ausschütteln mit Aether die unverändert gebliebene α -Aethyl- β -oxybuttersäure, die mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, zurückgewonnen werden.

Das wässrige Destillat wurde in der Wärme mit kohlen-saurem Calcium neutralisirt und auf dem Wasserbade stark eingedampft. Beim Erkalten schied sich ein Salz in grossen spiessigen Nadeln ab, die charakteristische Form für das Salz der festen Aethylcrotonsäure. Nachdem bei weiterem Eindampfen und Erkaltenlassen noch mehrere Portionen dieses Salzes erhalten worden waren, begann auch in der Hitze eine kleine Krystallmenge sich abzuscheiden. Diese wurde durch einen Heisswassertrichter abfiltrirt und mit wenig heissen Wassers nachgewaschen. Aus dem erkalteten Filtrate schied sich wieder das Salz der festen Säure ab. Von diesem wurde abfiltrirt und die Lösung wieder bis zur Krystallabscheidung auf dem Wasserbade eingengt. So gelang es leicht, die beiden Salze von einander zu trennen. Das in der Kälte ausgeschiedene Salz wurde nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Von dem im heissen Wasser schwer löslichen Salze wurde eine kalt gesättigte wässrige Lösung hergestellt und diese in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase zum Sieden erhitzt. Die sich hierbei ausscheidende Krystallmenge wurde unter Anwen-

dung eines Heisswassertrichters filtrirt und mit wenig heissen Wassers gewaschen. Das Filtrat wurde bis zur stärkeren Krystallabscheidung eingedampft; beim Erkalten ging der grösste Theil wieder in Lösung. Von dem ungelöst gebliebenen Salze wurde abfiltrirt und die gesättigte Lösung des Filtrates wieder zum Sieden erhitzt. Durch mehrmaliges Lösen in der Kälte und Abscheiden in der Hitze wurde das Salz ganz rein erhalten.

Beim Zersetzen des in der Kälte abgeschiedenen Salzes mit verdünnter Salzsäure erhielten wir direct eine krystallinische Abscheidung von fester Aethylcrotonsäure, die nicht weiter gereinigt zu werden brauchte. Sie schmolz constant bei $41,5^{\circ}$.

Aus dem in der Hitze abgeschiedenen Salze schied sich bei gleicher Behandlung die flüssige Aethylisocrotonsäure als ölige farblose Flüssigkeit ab.

Die Destillation der Aethyl- β -oxybuttersäure liefert also dieselben Producte wie die der α -Oxysäure. Ein auffallender Unterschied liegt aber in den Mengenverhältnissen der hierbei entstehenden Säuren. Während die α -Oxysäure weitaus vorwiegend die flüssige Aethylisocrotonsäure und nur wenig feste Aethylcrotonsäure liefert, liegen bei der Aethyl- β -oxybuttersäure die Verhältnisse gerade umgekehrt, als Hauptproduct entsteht die feste Säure und es bilden sich nur relativ kleine Mengen der flüssigen. So erhielten wir z. B. beim Destilliren von 17,36 g Aethyl- β -oxybuttersäure und Neutralisiren der mit Wasserdämpfen übergegangenen Säuren mit kohlensaurem Calcium 14,04 g Calciumsalz und hiervon 13,6 g Salz der festen und nur 0,39 g Salz der flüssigen Säure, entsprechend 10,07 g der festen Säure und 0,29 g der flüssigen Säure.

Polymerisirung der Phenylisocrotonsäure;

von Karl Hadorff.

1. Verhalten der Phenylisocrotonsäure gegen Salzsäure von verschiedener Concentration.

1. Versuch. 10 g Phenylisocrotonsäure wurden mit einem Gemisch von einem Vol. concentrirter Salzsäure und drei Vol. Wasser (62,5 ccm Salzsäure und 187,5 ccm Wasser) unter Zusatz von einem Stückchen Bimsstein sechs Stunden lang am Rückflusskühler in lebhaftem Sieden erhalten. Während des Kochens ging die Phenylisocrotonsäure zum Theil in Lösung, zum Theil schwamm sie in der siedenden Flüssigkeit als ein gelbliches Oel umher. Beim Erkalten blieb eine dickflüssige Masse zurück, welche beim Abgiessen der Salzsäure fast vollständig an der Kolbenwandung hängen blieb. Die salzsaure Lösung mit der dickflüssigen Masse wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben wurde der ölige Rückstand in etwas Wasser suspendirt, tropfenweise mit Natriumcarbonat bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und die alkalische Lösung wieder mit Aether ausgezogen. Diese Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Aethers eine beträchtliche Menge eines dünnflüssigen Oeles von aromatischem Geruche. Durch Abkühlen und Zusatz einer Spur krystallisirten Phenylbutyrolactons erstarrte es sofort zu einer weissen Krystallmasse, die aus Schwefelkohlenstoff sich beim Verdunsten in prächtigen Krystallen abschied. Diese schmolzen bei 37° und zeigten alle Eigenschaften des Phenylbutyrolactons.

Aus der alkalischen Lösung wurde nach dem Abdampfen des gelösten Aethers durch Salzsäure eine Säure gefällt, welche krystallinisch erstarrte, während ein anderer Theil im Wasser gelöst blieb. Die salzsaure Lösung mit der abgeschiedenen Säure wurde mit Aether ausgeschüttelt, und so eine Säure erhalten, welche sogleich beim Erkalten fest wurde und aus Wasser in schönen, weissen Nadeln krystallisirte. Sie schmolz

bei 86° und war unveränderte Phenylisocrotonsäure. Ein anderer Körper war nicht entstanden. Aus 10 g Phenylisocrotonsäure wurden 6,5 g Phenylbutyrolacton und 2,9 g unveränderter Phenylisocrotonsäure erhalten. Es dürfte dieses wohl die einfachste Darstellungsmethode des Phenylbutyrolactons sein.

2. Versuch. 10 g Phenylisocrotonsäure wurden mit einer Mischung von einem Vol. concentrirter Salzsäure und zwei Vol. Wasser (62,5 ccm Salzsäure und 125 ccm Wasser) sechs Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct, das ebenfalls dickflüssig war, wurde wie im ersten Versuche behandelt. Aus der ätherischen Lösung wurde eine beträchtliche Menge Phenylbutyrolacton erhalten. Aus der alkalischen Lösung jedoch wurde durch Salzsäure zunächst eine halbweiche Säure gefällt, welche beim Stehen nur theilweise erstarrte. Die salzsaure Lösung mit der abgeschiedenen Säure wurde wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben blieb ein gelbes Oel zurück, welches wieder in etwas Aether aufgenommen und dann in der Kälte stehen gelassen wurde. Schon nach kurzer Zeit schied sich in geringer Menge eine weisse krystallinische Säure ab, welche ganz andere Eigenschaften hatte, als die Phenylisocrotonsäure und sich von dieser vornehmlich durch ihre Schwerlöslichkeit in Aether unterschied. Aus der von der abgeschiedenen Säure abfiltrirten ätherischen Lösung wurde nach dem Abdampfen des Aethers unveränderte Phenylisocrotonsäure erhalten. 10 g Phenylisocrotonsäure lieferten 6,1 g Phenylbutyrolacton, 2,9 g unveränderter Phenylisocrotonsäure und eine geringe Menge der neuen Säure.

3. Versuch. 10 g Phenylisocrotonsäure wurden mit 62,5 ccm concentrirter Salzsäure und dem gleichen Volumen Wasser sechs Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das Reactionsproduct hatte das nämliche Aussehen und die nämlichen Eigenschaften wie bei dem vorigen Versuch. Als die Bestandtheile desselben in der gleichen Weise getrennt wurden, zeigte es sich, dass nur etwas mehr von der in Aether schwer löslichen Säure entstanden war. Um mehr von dieser zu gewinnen, wurde der

Versuch sehr oft wiederholt. Dabei wurden durchschnittlich aus 10 g Phenylisocrotonsäure 1 g der neuen Säure neben 6,1 g Phenylbutyrolacton und 2,6 g unveränderter Phenylisocrotonsäure erhalten.

2. Verhalten des Phenylbutyrolactons gegen Salzsäure von verschiedener Concentration.

1. Versuch. 10 g Phenylbutyrolacton wurden mit einem Gemisch von einem Vol. concentrirter Salzsäure und drei Vol. Wasser (62,5 ccm Salzsäure und 187,5 ccm Wasser) sechs Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Dabei ging ein Theil des Lactons in Lösung, ein anderer Theil bildete in der siedenden Flüssigkeit ein gelbes Oel. Beim Erkalten blieb eine dickflüssige Masse zurück, welche in der gleichen Weise weiter verarbeitet wurde, wie bei dem entsprechenden Versuche mit der Phenylisocrotonsäure.

Aus 10 g Phenylbutyrolacton wurden 6,4 g des unveränderten Lactons und 3,1 g Phenylisocrotonsäure erhalten. Ein anderer Körper war nicht entstanden.

2. Versuch. 10 g Phenylbutyrolacton wurden mit einer Mischung von einem Vol. concentrirter Salzsäure und zwei Vol. Wasser (62,5 ccm Salzsäure und 125 ccm Wasser) sechs Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Das Reactionsproduct, eine dickflüssige Masse, erwies sich als identisch mit dem bei Versuch 2 aus der Phenylisocrotonsäure gebildeten. Es wurden daraus isolirt: 6,2 g Phenylbutyrolacton, 2,9 g Phenylisocrotonsäure und eine kleine Menge der in Aether schwer löslichen Säure.

3. Versuch. 10 g Phenylbutyrolacton wurden mit einem Gemisch von 62,5 ccm Salzsäure und dem gleichen Volumen Wasser am Rückflusskühler gekocht. Aus dem Reactionsproduct wurden erhalten: 6,1 g Phenylbutyrolacton, 2,7 g Phenylisocrotonsäure und 1 g der in Aether schwer löslichen Säure.

Diphenyloctolactonsäure, C₂₀H₂₀O₄.

Die gesammelten Mengen der krystallinisch abgeschiedenen, in Aether schwer löslichen Säure wurden aus 50 procentigem Alkohol umkrystallisirt und so in prachtvollen, silberglänzenden Blättchen erhalten, die bei 179° ohne Zersetzung schmolzen und beim Abkühlen sofort wieder krystallinisch erstarrten.

Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung der Phenylcrotonsäure.

0,2211 g gaben 0,6013 CO₂ und 0,128 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₂	Gefunden
C	74,07	73,84
H	6,17	6,40

Die Säure ist sehr schwer löslich in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff. In Alkohol, Essigsäure und Aceton ist sie leicht löslich. Aus Aceton, das etwa zur Hälfte mit Wasser verdünnt ist, krystallisirt sie in kleinen, rein weissen, glänzenden Nadeln.

Durch längeres Kochen mit verdünnter Salzsäure wird sie nicht verändert und in ihrer Lösung in Eisessig entfärbt sie zugesetztes Brom nicht.

Das Molekulargewicht der Säure wurde durch Gefrierpunktsniedrigung im Beckmann'schen Apparate bestimmt und aus der Gleichung:

$$M = \frac{I' \cdot 100 \cdot P}{L \cdot e}$$

(L Gewicht des angewandten Lösungsmittels, P Gewicht der angewandten Substanz, e beobachtete Gefrierpunktsniedrigung, I' Constante für das betreffende Lösungsmittel, für Eisessig = 39) berechnet.

I. Gefrierpunkt des Eisessigs 16,20°. Gefrierpunkt der Lösung von 0,1107 g Substanz in 14,1079 g Eisessig: 16,10°, also e = 0,10°.

$$M = \frac{39 \cdot 100 \cdot 0,1107}{14,1079 \cdot 0,10} = 306.$$

II. Gefrierpunkt des Lösungsmittels: 16,19°. Gefrierpunkt der Lösung von 0,2212 g Substanz in 13,7482 g Eisessig: 15,98°, also e = 0,21°.

$$M = \frac{39 \cdot 100 \cdot 0,2212}{13,7482 \cdot 0,21} = 299.$$

III. Gefrierpunkt des Lösungsmittels: 16,19°. Gefrierpunkt der Lösung von 0,1109 g Substanz in 12,9342 g Eisessig: 16,08°, also $e = 0,11^\circ$.

$$M = \frac{39 \cdot 100 \cdot 0,1109}{12,9342 \cdot 0,11} = 304.$$

Das Molekulargewicht der Phenylisocrotonsäure beträgt 162. Die polymere Säure hat also das doppelte Molekulargewicht und ist nach der Formel $C_{20}H_{20}O_4$ zusammengesetzt.

Um die Basicität der polymeren Säure zu ermitteln, wurde zunächst ein Titirungsversuch ausgeführt.

0,1736 g der Säure wurden in verdünntem Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titirt.

Es trat neutrale Reaction nach dem Zusatz von 5,3 ccm Kalilauge ein. Die Gleichung

verlangt 5,36 ccm.

Um weiter zu prüfen, ob die Säure eine Lactonsäure ist, wurde die neutrale Lösung noch mit 6,6 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Alkali mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zurücktitirt und dazu 1,4 ccm verbraucht, welche nach einem Versuche 1,33 ccm der angewandten $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge entsprachen. Es waren also von Neuem 5,27 ccm Kalilauge zum Neutralisiren in der Wärme verbraucht.

Hieraus folgt, dass die polymere Säure eine einbasische Lactonsäure ist. Wir ändern deshalb die frühere Bezeichnung als polymere Phenylisocrotonsäure um und nennen die Säure Diphenyloctolactonsäure.

Bei einem Versuche, die freie Oxsäure darzustellen, wurde die Lösung des Kaliumsalzes der aufgespaltenen Säure mit der berechneten Menge kalter Salzsäure versetzt, sofort mit Aether ausgeschüttelt und der Aether bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die Säure, welche hinterblieb, hatte alle Eigenschaften der unveränderten Lactonsäure.

Das Studium der Salze bestätigte, dass die Säure eine einbasische Lactonsäure ist.

1. *Salze der einbasischen Diphenyloctolactonsäure.*

Calciumsalz, $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ca$. 2 g der Säure wurden in Wasser, dem etwas Alkohol zugegeben war, in der Hitze gelöst, mit überschüssigem, in Wasser aufgeschlammtem kohlen-saurem Calcium versetzt und so lange kräftig durchgeschüttelt, bis die Lösung völlig neutral reagirte. Dann wurde abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten fiel das Salz aus der concentrirten klaren wässrigen Lösung krystallinisch aus, war aber aus Wasser nicht in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Auch aus absolutem und verdünntem Alkohol, worin es löslich war, schied es sich nur krystallinisch aus.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100^0 nicht an Gewicht und ist wasserfrei.

I. 0,2315 g gaben 0,0455 SO_4Ca .

II. 0,2442 g „ 0,0474 SO_4Ca .

	Berechnet für $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ca$	Gefunden	
		I.	II.
Ca	5,83	5,79	5,71

Baryumsalz, $(C_{20}H_{19}O_4)_2Ba$, wurde auf die gleiche Weise wie das Calciumsalz bereitet. Die vom überschüssigen kohlen-sauren Baryum abfiltrirte Lösung wurde etwas eingedampft. Das Salz war nicht zum Krystallisiren zu bringen. Es schied sich selbst aus der concentrirten Lösung nicht krystallinisch ab, sondern es bildeten sich an den Gefässwänden klebrige Massen. Dieselben wurden in Alkohol gelöst; aber auch aus dieser Lösung schied sich das Salz wieder klebrig ab. Darauf wurde die Lösung zur Trockne eingedampft. Die klebrigen Massen erhärteten, wurden dann gepulvert und bei 100^0 getrocknet.

I. 0,2791 g gaben 0,0842 SO_4Ba .

II. 0,3341 g „ 0,1005 SO_4Ba .

	Berechnet für (C ₂₀ H ₁₀ O ₄) ₂ Ba	Gefunden	
		I.	II.
Ba	17,50	17,73	17,68

Silbersalz, C₂₀H₁₉O₄Ag. Die Lösung des Calciumsalzes wurde mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt. Es schied sich sofort ein dichter, weisser Niederschlag ab, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gut ausgewaschen wurde. Das Salz ist sehr lichtempfindlich. Es wurde zuerst im Vacuum, dann im Trockenschranke bei 50° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0,2284 g gaben 0,4642 CO₂, 0,0952 H₂O und 0,0576 Ag.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₉ O ₄ Ag	Gefunden
C	55,69	55,46
H	4,41	4,65
Ag	25,05	25,21

2. Salze der zweibasischen Oxysäure.

Baryumsalz, C₂₀H₂₀O₅Ba. Zuerst wurde die Lactonsäure mit viel Wasser und überschüssigem Barythydrat drei Stunden am Rückflusskühler gekocht, dann das nicht verbrauchte Barythydrat durch Kohlensäure ausgefällt und die filtrirte Lösung zur Trockne verdampft. Auf diese Weise wurde aber nur ein Salzgemenge erhalten. Der Baryumgehalt war niedriger, als der theoretische. Offenbar war ein Theil des Salzes durch die Kohlensäure wieder zersetzt worden.

Bei einem zweiten Versuche wurden deshalb 2 g der Säure mit der zur Aufspaltung nöthigen, berechneten Menge einer titrirten Barytwasserlösung versetzt und kurze Zeit auf dem Drahtnetz erwärmt. Dann wurde die Lösung etwas eingedampft. Beim Abkühlen schied sich das Salz dickflüssig aus. In Alkohol ist es unlöslich und schmilzt darin beim Erhitzen zu einem Oel zusammen. Auf Zusatz von wenig Wasser zu der warmen alkoholischen Flüssigkeit löst es sich klar auf und setzt sich beim Erkalten als zähflüssige Masse wieder ab, die beim Reiben mit einem Glasstabe fest wird.

I. 0,3212 g des bei 100° getrockneten Baryumsalzes gaben 0,1551 SO₄Ba.

II. 0,2125 g gaben 0,1028 SO₄Ba.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ O ₅ Ba	Gefunden	
		I.	II.
Ba	28,72	28,39	28,43

Silbersalz, C₂₀H₂₀O₅Ag₂. Die Lösung des Baryumsalzes, in der Kälte mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt, schied das Silbersalz als weissen Niederschlag ab, welcher abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Im feuchten Zustande ist das Salz ziemlich lichtempfindlich. Es ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem Wasser, aber nicht daraus krystallisirbar.

0,2296 g des im Vacuum getrockneten Salzes gaben 0,3556 CO₂, 0,0691 H₂O und 0,0896 Ag.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ O ₅ Ag ₂	Gefunden
C	43,16	43,42
H	3,59	3,36
Ag	38,84	39,02

Oxydation der Diphenyloctolactonsäure.

5 g der Säure wurden mit einem Gemisch von 50 g sauren chromsauren Kaliums und 75 g concentrirter Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt waren, im Kolben am Rückflusskühler gekocht. Als die Flüssigkeit etwa zwei Stunden gekocht hatte, war die polymere Säure vollständig verschwunden und die Reaction schien beendet. In der Lösung schwammen dunkelgrün gefärbte klumpige Massen. Bei fortgesetztem Kochen fand, obgleich noch viel unzersetzte Chromsäure vorhanden war, augenscheinlich keine weitere Einwirkung statt. Um auf Benzoësäure und andere flüchtige Substanzen zu prüfen, wurde von den abgeschiedenen Chromverbindungen abfiltrirt, die Lösung mit Wasser verdünnt und unter Ersatz des Wassers längere Zeit destillirt. Die rückständige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren desselben hinterblieb eine geringe Menge eines Oeles, welches mit

der unlöslichen Chromverbindung zusammen untersucht wurde. Das wässrige Destillat wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt, filtrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft. Es blieb ein ziemlich bedeutender Rückstand, welcher in wenig heissen Wassers gelöst, beim Erkalten prachtvolle, weisse, glänzende Nadeln lieferte. Diese wurden durch ihr Aussehen und durch die Analyse als benzoësaures Calcium erkannt.

0,3135 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 130° 0,0498 H₂O und gaben 0,1293 SO₄Ca.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₇ H ₅ O ₂)Ca + 3H ₂ O	
Ca	11,90	11,85
H ₂ O	16,10	15,88

Die aus dem Salze frei gemachte Säure schmolz bei 120° und besass alle Eigenschaften der Benzoëssäure.

Die bei der Oxydation abgeschiedene Chromverbindung wurde durch wiederholtes Kochen mit einer Lösung von Natriumcarbonat zersetzt, die filtrirte alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und dann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, welches mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Die flüchtige Säure erwies sich bei näherer Untersuchung als Benzoëssäure. Das zurückgebliebene Oel war in Wasser sehr schwer löslich und zeigte zunächst keine Neigung, zu krystallisiren. Auch durch Lösen des im Vacuum vom Wasser befreiten Oeles in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Verdunsten dieser Lösungen gelang es nicht, es fest zu erhalten.

Erst durch Behandeln desselben mit verdünnter Essigsäure im Ueberschusse und allmählicher freiwilliger Verdunstung der Lösung an der Luft wurden Krystalle erhalten. Es schieden sich glänzende Prismen neben anderen festen Krystallaggregaten aus. Die letzteren erwiesen sich bei näherer Untersuchung als unveränderte Diphenyloctolactonsäure, und es ist wohl dem Vorhandensein derselben zuzuschreiben, dass das Product so schwierig krystallisirte.

Die Prismen liessen sich von der unveränderten Säure bequem mechanisch trennen. Sie waren schwer löslich in Wasser, leicht löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure wurden sie gereinigt und schmolzen dann ohne Zersetzung bei 132°.

I. 0,1801 g der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,4647 CO₂ und 0,0988 H₂O.

II. 0,1747 g gaben 0,4503 CO₂ und 0,0949 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₀ H ₂₀ O ₅	I.	II.
C	70,59	70,35	70,28
H	5,88	6,09	6,04

Die neue Säure, welche wir Diphenylketoctonsäure nennen, enthält demnach nur ein Sauerstoffatom mehr, als die Diphenyloctolactonsäure. Sie entsteht nur in geringer Menge und ist jedenfalls ein intermediäres Oxydationsproduct, welches dadurch, dass es in ein unlösliches Chromsalz übergeht, vor der weiteren Oxydation zu Benzoësäure geschützt wird, denn diese bildet das Hauptproduct der Oxydation.

Aus der Untersuchung der Salze folgt, dass die Säure zweibasisch und keine Lactonsäure mehr ist.

Baryumsalz, C₂₀H₁₈O₅Ba. Die Säure wurde in viel Wasser gelöst, mit kohlensaurem Baryum in der Wärme neutralisirt und die filtrirte Lösung eingedampft. Da das Salz in Wasser sehr leicht löslich war, krystallisirte es daraus nicht. In Alkohol ist es unlöslich und wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol als weisser Niederschlag gefällt. Aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt es ebenfalls nicht, sondern scheidet sich nur krystallinisch ab. Dieser krystallinische Niederschlag wurde abgesaugt und mit verdünntem Alkohol gewaschen.

Das lufttrockne Salz verliert bei 120° nicht an Gewicht.

0,344 g gaben 0,1663 SO₄Ba.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₁₈ O ₅ Ba	
Ba	28,85	28,56

Silbersalz, $C_{20}H_{18}O_5Ag_2$. Die Säure wurde mit etwas Wasser übergossen, mit Ammoniak genau neutralisirt und zu der Lösung des Ammoniumsalzes eine Lösung von Silbernitrat gesetzt, worauf sich das Silbersalz als weisser Niederschlag ausschied. Derselbe wurde abgesaugt und gut ausgewaschen.

0,2842 g des bei 50° getrockneten Salzes gaben 0,4488 CO_2 , 0,089 H_2O und 0,1104 Ag.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_5Ag_2$	Gefunden
C	43,32	43,06
H	3,25	3,48
Ag	38,99	38,84

Da die Säure zweibasisch ist, muss sie aus der der Diphenyloctolactonsäure entsprechenden zweibasischen Oxyssäure durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen entstanden sein. Es lag deshalb die Vermuthung nahe, dass sie eine γ -Keton-säure sei.

Wenn dies der Fall ist, musste sie bei der Reduction wieder in die Diphenyloctolactonsäure übergehen. Der Versuch bestätigte das.

Die Säure wurde mit Wasser übergossen, so lange mit Sodalösung versetzt, bis sie gelöst war und dann die 15fache der berechneten Menge vierprocentigen Natriumamalgams zugegeben. Die Einwirkung fand in der Kälte und unter tüchtigem Schütteln statt. Nach Beendigung derselben wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abfiltrirt, mit Salzsäure im Ueberschusse versetzt und die Säure mit Aether ausgeschüttelt. Sie blieb nach dem Abdestilliren des Aethers als feste, weisse Masse zurück. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurden weisse, silberglänzende Blättchen erhalten, die den Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften der Diphenyloctolactonsäure besaßen. Die Reduction verläuft annähernd quantitativ, ohne Bildung von Nebenproducten.

Es war zu erwarten, dass diese Ketonssäure ein Phenylhydrazon liefern würde. Allerdings konnte eine Einwirkung

des Phenylhydrazins constatirt werden; jedoch verlief sie sehr langsam und war nach eintägigem Stehen der Lösung noch nicht vollendet. Es trat daher der Uebelstand ein, der beim Arbeiten mit Phenylhydrazin so häufig störend wirkt, nämlich das Verharzen des Reactionsproductes. Es war nicht möglich, aus den harzigen Producten einen krystallisirbaren Körper zu isoliren und es musste daher von einer Untersuchung derselben abgesehen werden.

IV. Polymerisirung des Phenylbrombutyrolactons unter Bromwasserstoffabspaltung;

von *Franz Stadlmayr.*

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Phenylbrombutyrolacton wurde nach den Angaben von Fittig, Obermüller und Schiffer¹⁾ durch Kochen des Dibromids der Phenylisocrotonsäure mit Wasser bereitet und aus wasserfreiem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Es besass die früher beschriebenen Eigenschaften.

Einwirkung von verdünnter Natronlauge auf das Phenylbrombutyrolacton.

5 g des Lactons wurden sehr fein gepulvert und in 50 ccm Wasser suspendirt. Zu dieser Flüssigkeit wurde unter häufigem Umschütteln tropfenweise Natronlauge zugefügt, bis dieselbe deutlich alkalisch reagirte. Bald nach dem Zusetzen der ersten Tropfen Natronlauge begann ein überraschendes Farbenspiel. Die ursprünglich farblose Flüssigkeit nahm in kurzer Zeit eine schön grüne Farbe an, die allmählich intensiver wurde. Nach einiger Zeit trat an Stelle der grünen Färbung eine blaue, doch auch diese war nicht viel beständiger als die erste, sie ging schliesslich in eine gelbbraune über. Die Flüssigkeit wurde durch tropfenweises Zufügen von Natronlauge stets

¹⁾ Diese Annalen **268**, 71.

schwach, aber doch deutlich alkalisch gehalten. Nach Verlauf von etwa einer Stunde waren die in der Flüssigkeit suspendirten Theilchen fast vollständig verschwunden, nur noch einige kleine röthlich gefärbte Flocken waren bemerkbar und die sonst klare Flüssigkeit hatte eine goldgelbe Farbe angenommen, die sich von nun an nicht mehr veränderte. Nach dem Stehen über Nacht wurde von den Flocken abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt. Die Flüssigkeit wurde anfangs milchig trübe, bald aber fiel ein schwach gelb gefärbter Niederschlag aus, welcher der wässrigen Flüssigkeit durch wiederholtes Schütteln mit Aether entzogen wurde. Die Aetherauszüge, die stark sauer reagirten, wurden, um einen etwa anwesenden neutralen Körper von der Säure zu trennen, mit einer verdünnten Sodalösung kurze Zeit geschüttelt, dann der Aether abgehoben und abdestillirt. Da er nicht den geringsten Rückstand hinterliess, war die Abwesenheit von Lactonen oder anderen neutralen Körpern erwiesen.

Die Natriumsalzlösung wurde mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine rein weisse Säure zurück, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in grossen, blättrigen Krystallen erhalten wurde. Diese schmolzen bei 115—116° und erwiesen sich als identisch mit der Benzoylpropionsäure.

Das gebromte Lacton war demnach durch Bromwasserstoffabspaltung in das ungesättigte Lacton und dieses direct weiter in die γ -Ketonsäure übergegangen.

*Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf das
Phenylbrombutyrolacton.*

Je 5 g des feingepulverten Lactons wurden in 250 ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,277 (25 procentig) suspendirt und durch starkes Schütteln eine gute Vertheilung des Pulvers in der Natronlauge bewirkt. Die anfangs farblose Flüssigkeit nahm bald eine gelbe Farbe an, aber ein Farbenwechsel wie

bei dem ersten Versuche konnte nicht beobachtet werden. Nach Verlauf von zwei Stunden, während welcher Zeit häufig geschüttelt wurde, war von der festen Substanz nur ganz wenig in Lösung gegangen. Um eine bessere Lösung zu erzielen, wurden deshalb zur Flüssigkeit 125 ccm Wasser zugefügt und so bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Es hatte sich dann am Boden des Gefäßes eine Schicht von fester Substanz angesammelt. Die darüber stehende Flüssigkeit war vollständig klar und besass eine goldgelbe Farbe. Die Lösung wurde von der festen Substanz durch Glaswolle abfiltrirt und der feste Körper mit wenig Wasser gewaschen. Das vollständig klare Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure vorsichtig bis zur stark sauren Reaction versetzt, wobei, um eine Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden, mit Eis gekühlt wurde. Die Flüssigkeit trübte sich zunächst, bald aber fiel ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltrirt und das Filtrat mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb in geringer Menge ein fester Rückstand, der mit dem Niederschlage vereinigt wurde.

Dieser Versuch wurde zehn Mal wiederholt und lieferte immer dieselben Producte. Auch in Bezug auf die Gewichtsmengen der erhaltenen Producte waren nur geringe Schwankungen wahrnehmbar. 5 g des gebromten Lactons ergaben von dem festen Körper, der von der alkalischen Flüssigkeit abfiltrirt wurde: 0,7—0,8 g und an sauren Substanzen, die nach dem Ansäuern mit Salzsäure erhalten wurden: 2—2,2 g. Beide Producte waren bromfrei.

Die das Hauptproduct bildenden sauren Körper enthielten, wie ein Vorversuch zeigte, keinen neutralen Körper mehr beigemengt. Sie lösten sich in kaltem kohlensaurem Natrium klar auf und diese Lösung gab an Aether nichts ab.

Zur weiteren Reinigung wurde der mit Salzsäure erhaltene, etwas gelbliche Niederschlag getrocknet und zunächst einige Male mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht. Der Schwefelkohlen-

stoff entzog etwas harzige Substanz, die der Substanz die gelbe Farbe gab, aber es ging auch eine kleine Menge einer Säure in Lösung, welche nach umständlicher Reinigung aus den geringen dunkelbraunen Rückständen, die nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterblieben, isolirt und als Benzoylpropionsäure erkannt wurde.

Die Hauptmenge aber war in Schwefelkohlenstoff unlöslich und wurde darauf in Chloroform gelöst und diese Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt. Durch Zusatz von viel Schwefelkohlenstoff zu der stark concentrirten Lösung fiel die Substanz in Form eines amorphen, aber rein weissen Niederschlages wieder aus. Geeigneter zum Umkrystallisiren erwies sich Aether, und dabei wurde beobachtet, dass der Körper nicht einheitlich, sondern ein Gemenge von zwei Säuren ist.

Eine Trennung der beiden Säuren mit Hülfe von Lösungsmitteln herbeizuführen, erwies sich als unmöglich. Beide wurden von Chloroform, Benzol, verdünntem Alkohol leicht gelöst, beide waren in Schwefelkohlenstoff unlöslich und auch gegen Wasser und Aether verhielten sie sich, wenigstens als Gemisch vollständig gleich. Bei der fractionirten Krystallisation aus Aether erhielten wir wohl nach vielem Umkrystallisiren eine kleine Fraction, die auch nach nochmaligem Umkrystallisiren denselben Schmelzpunkt zeigte und die als einheitlich angesehen werden konnte, aber die Hauptmenge der Säuren war auf diese Weise nicht zu trennen.

Wir versuchten deshalb die Trennung mit Hülfe von Salzen zu bewirken und stellten zunächst die Baryumsalze dar, aber diese waren in Wasser ungemein leicht löslich. Beim Concentriren ihrer wässrigen Lösung hinterblieb schliesslich ein Syrup, der erst nach längerem Verweilen im evacuirten Exsiccator zu einer weissen Masse erstarrte. Ein Versuch, die Baryumsalze mit verdünntem Alkohol zu trennen, schlug gleichfalls fehl.

Besser aber auch nur unvollständig gelang die Trennung mittelst der Calciumsalze. Das Säuregemisch wurde kalt in Kalkwasser gelöst. Beim Concentriren der mit Kohlensäure

vom überschüssigen Kalk befreiten Lösung begann sich bald ein schwer lösliches Salz abzuscheiden. Das Eindampfen wurde unterbrochen und das beim Erkalten ausgeschiedene Salz von der Mutterlauge getrennt. Nach weiterem Concentriren der Mutterlauge und Stehenlassen in der Kälte wurde noch mehr von diesem schwer löslichen Salze gewonnen. Als die Mutterlauge schon ziemlich stark concentrirt war, wurde sie im Vacuum weiter eingedampft. Es bildete sich zunächst ein dicker Syrup, der erst nach längerem Verweilen im Vacuum und bei häufigem Umrühren erstarrte. Auf diese Weise war es gelungen das Säuregemisch in zwei Calciumsalze, die in ihrem Verhalten gegen Wasser sehr verschieden sind, zu trennen. Das schwer lösliche Calciumsalz löst sich nur in siedendem Wasser, und zwar braucht 1 g Salz etwa 300 ccm Wasser. Das leichtlösliche hingegen ist bereits in kaltem Wasser ungemein leicht löslich. Einige Tropfen Wasser genügen, um 1 g des Salzes in einen dicken Syrup zu verwandeln.

Trotz dieser grossen Verschiedenheit war dadurch keine Trennung der beiden Säuren erreicht, denn, als aus jedem der beiden Calciumsalze mit verdünnter Salzsäure die Säure in Freiheit gesetzt und aus Aether umkrystallisirt wurde, zeigte sich, dass sowohl die Säure aus dem schwer löslichen Calciumsalze, wie auch die aus dem leicht löslichen, noch ein Gemenge der zwei Säuren war. Aber in den Mengenverhältnissen der beiden Säuren war eine bedeutende Veränderung eingetreten. In dem Säuregemisch aus dem leicht löslichen Calciumsalze prävalirte eine in feinen Nadeln krystallisirende Säure, während aus dem schwer löslichen Calciumsalze in vorwiegender Menge eine Säure erhalten wurde, die in kleinen monoklinen Prismen krystallisirte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren und mechanisches Auslesen der Krystalle gelang es, jede der beiden Säuren in reinem Zustande zu erhalten.

Die weitere Untersuchung dieser Säuren ergab, dass beide Lactonsäuren sind und dass beide deshalb mit Kalkwasser sowohl die Calciumsalze der einbasischen Lactonsäuren, wie die

der entsprechenden zweibasischen Oxsäuren geben. Aber bei den beiden Säuren besteht ein bedeutender Unterschied in Bezug auf die Beständigkeit ihrer Lactonringe. Während die in Nadeln krystallisirende Säure bei Ueberschuss an Kalkwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur und in ganz kurzer Zeit das Calciumsalz der zweibasischen Oxsäure bildet, wird bei der in Prismen krystallisirenden Säure der Lactonring ungleich schwerer aufgespalten und es kommt daher vorwiegend zur Bildung des Calciumsalzes der Lactonsäure. Da aber den Calciumsalzen der beiden Lactonsäuren die Schwerlöslichkeit in kaltem und heissem Wasser eigen ist, die beiden Calciumsalze der Oxsäuren aber durch ihre Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet sind, so erklärt sich das oben geschilderte auffallende Verhalten der Calciumsalze.

Beide Säuren erwiesen sich bei der Untersuchung als isomere Ketolactonsäuren. Wir bezeichnen die in Nadeln krystallisirende leicht aufspaltbare Säure als Diphenylketooctolactonsäure und die isomere in harten Prismen krystallisirende als Isodiphenylketooctolactonsäure.

Durch Umkrystallisiren aus Aether wurde die Säure in schönen langen glänzenden Nadeln erhalten, welche beim Liegen an der Luft ihren Glanz verlieren und verwittern. Sie ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, in kaltem Wasser unlöslich. Am leichtesten löst sie sich in Chloroform, unlöslich ist sie in Schwefelkohlenstoff. In 50 procentigem Alkohol ist sie ziemlich schwer löslich.

Die wasserfreie Säure schmilzt bei $195-197^{\circ}$, nachdem zwischen $180-185^{\circ}$ Braunfärbung eingetreten ist, zu einer dunkelrothbraunen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht wieder erstarrt.

Die aus Aether krystallisirte Säure enthält drei Mol. Krystallwasser, welche sie bei 80° und auch schon bei längerem Verweilen im Vacuum verliert.

- I. 0,2326 g der wasserhaltigen Säure verloren bei 80° 0,032 g an Gewicht und die zurückgebliebenen 0,2006 g gaben 0,521 CO₂ und 0,1006 H₂O.
- II. 0,2003 g der bei 80° getrockneten Säure lieferten 0,5235 CO₂ und 0,0985 H₂O.
- III. 0,957 g der wasserhaltigen Säure verloren bei 80° 0,13 H₂O.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₅	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	71,01	70,78	71,24	—
H	5,32	5,53	5,44	—
3 H ₂ O	13,77	13,75	—	13,58

Um die Säure im wasserfreien Zustande kennen zu lernen, wurde eine grössere Menge derselben bei 80° bis zum constanten Gewicht getrocknet und aus vollständig wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Es zeigte sich, dass die Säure wohl auch ohne Wasser krystallisirt, allein im Vergleiche zur wasserhaltigen viel schlechter. Es wurden ganz kleine, nur unter dem Vergrösserungsglase erkennbare Nadelchen gebildet. Um sicher zu sein, dass hier thatsächlich die wasserfreie Säure vorliegt, wurde sie im Trockenschranke auf 80° erhitzt. Dabei verlor die Substanz nicht das Geringste von ihrem Gewicht. Die wasserfreie Säure wurde dann in wasserhaltigem Aether gelöst und aus demselben wieder in Form der wasserhaltigen Nadeln erhalten.

Zur Ermittlung der Basicität der Säure und um ferner zu erfahren, ob die Säure einen Lactonring enthält, wurde sie titirt.

0,1526 g der bei 80° getrockneten Säure wurden in 50procentigem Alkohol gelöst und mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge unter Anwendung von Phenophtalein als Indicator titirt.

Es wurden, bis die rothe Färbung einige Zeit anhielt, 4,8 ccm Natronlauge gebraucht. Die Gleichung:

verlangt 4,5 ccm.

Die Säure ist demnach einbasisch. Um zu prüfen ob sie eine Lactonsäure sei, wurden darauf zu der ganz schwach

alkalischen Lösung noch 5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge zugefügt und auf dem Wasserbade nur kurze Zeit erwärmt. Die rothe Färbung verschwand nicht mehr. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Natriumhydroxyd mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zurücktitirt, wozu 0,7 ccm erforderlich waren. Somit waren zur Neutralisirung der Säure in der Wärme noch 4,3 ccm nothwendig.

Dadurch ist bewiesen, dass das in der Kälte entstandene Natriumsalz der einbasischen Lactonsäure in der Wärme aufgespalten wird und die Säure eine Lactonsäure ist.

Gesamtverbrauch an $\frac{1}{10}$ n-Lauge: 9,1 ccm. Nach der Gleichung

erforderlich: 9,03 ccm.

Um die angewandte Säure wieder zu gewinnen, wurde die Lösung des Natriumsalzes zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade concentrirt. Dabei wurde die anfangs sehr schwach saure Lösung wieder alkalisch. Setzte man einen Tropfen $\frac{1}{10}$ n-Säure zu, so verschwand die alkalische Reaction, aber bei weiterem Concentriren trat dieselbe wieder ein. Das Salz der Oxyssäure geht demnach beim Verdampfen wieder theilweise in das Salz der Lactonsäure über.

Aus der vom Alkohol befreiten Lösung des Natriumsalzes wurde beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure die ursprüngliche Säure wieder erhalten.

Die Untersuchung der *Calciumsalze* der Säure bestätigte, dass sie eine einbasische Lactonsäure ist.

Da bei der Trennung der Säuren schon beobachtet war, dass der Lactonring der Diphenylketotolactonsäure sehr leicht aufgespalten wird, wurde, um eine genügende Menge von dem Calciumsalze der Lactonsäure zu erhalten, ein grosser Ueberschuss an Kalkwasser vermieden. Die Säure löste sich sofort auf. In die Lösung wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction Kohlensäure eingeleitet, dann zum Sieden erhitzt, vom ausgeschiedenen Calciumcarbonat abfiltrirt und auf

dem Wasserbade eingedampft. Beim Concentriren begann alsbald die Ausscheidung des schwer löslichen Calciumsalzes. Die Salzlösung wurde vom Wasserbade entfernt und beim Erkalten krystallisirte eine grössere Menge dieses Salzes aus. Nachdem dasselbe von der Mutterlauge getrennt worden war, wurde letztere weiter concentrirt, wobei bald wieder Abscheidung von Salz erfolgte. Es wurde wieder so verfahren, wie eben angegeben, und schliesslich blieb nur eine ganz kleine Menge von Flüssigkeit übrig, die ein leicht lösliches Salz enthielt. Beim weiteren Concentriren im Vacuum nahm sie bald die Consistenz eines dicken Syrups an, der nach längerem Verweilen im Vacuum zu einer weissen Masse erstarrte.

Das schwer lösliche Calciumsalz wurde aus siedendem Wasser umkrystallisirt und in kleinen, glänzenden, concentrisch aneinander gelagerten Nadeln erhalten.

0,2018 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 140° 0,0125 H_2O und gaben 0,0368 SO_4Ca .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5)_3\text{Ca} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	
Ca	5,27	5,35
H_2O	5,92	6,19

Das schwer lösliche Calciumsalz ist also das Salz der einbasischen Lactonsäure.

Um das daneben gebildete leicht lösliche Salz möglichst rein zu erhalten, wurde die im Vacuum zurückgebliebene weisse Masse bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig Wasser gelöst, der so erhaltene dicke Syrup durch Absaugen von den in demselben suspendirten festen Theilchen befreit und dann wieder im Vacuum vollständig eingedampft. Dasselbe Verfahren wurde noch einmal wiederholt.

Das weisse, amorphe Salz wurde bei 140° getrocknet und analysirt.

0,1947 g gaben 0,0685 SO_4Ca .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Ca}$	
Ca	10,15	10,32

Das leicht lösliche Calciumsalz ist also das Salz der durch Aufspaltung des Lactonringes entstandenen zweibasischen Oxy-säure. Aus beiden Salzen wurde durch Salzsäure die Säure freigemacht und in beiden Fällen dieselbe, wasserfrei zwischen 195° und 197° schmelzende Säure zurückerhalten.

Da die Lactonsäure ausser den vier Sauerstoffatomen im Carboxyl- und Lactonringe noch ein fünftes enthält, lag die Vermuthung nahe, dass sie eine Ketonsäure sei. Das Experiment bestätigte das, da es gelang ein Phenylhydrazon derselben darzustellen.

1,2 g Säure wurde in wenig Wasser suspendirt und bis zum Eintritt der neutralen Reaction mit Natronlauge versetzt. Die so erhaltene Lösung des Natriumsalzes liessen wir tropfenweise einfallen in eine Lösung von 0,8 g salzsauren Phenylhydrazins und 1,2 g essigsäuren Natriums in 8 g Wasser. Beim Einfallen eines jeden Tropfens fiel sofort aus der Lösung ein dicker, schwach gelblich gefärbter Niederschlag. Nachher wurden einige Tropfen verdünnter Essigsäure zugesetzt und der Niederschlag durch Absaugen rasch von der Flüssigkeit getrennt. Derselbe wurde im Vacuum unter Abschluss des Lichtes getrocknet. Die Verbindung ist sehr leicht zersetzlich, am Lichte färbt sie sich intensiv gelb. Bei gelindem Erwärmen mit Benzol tritt Verharzung ein.

Sie ist leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn. Da sie trotz vieler Versuche aus keinem der drei Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden konnte, wurde sie in möglichst wenig Benzol ohne Erwärmen gelöst und diese Lösung vorsichtig mit Ligroïn versetzt. Nach einiger Zeit schied sich an den Wänden des Gefässes ein gelber Körper in warzigen Krystallkrusten ab. Dieselben wurden von der Flüssigkeit getrennt und im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet. In einer Capillare erwärmt, wird die Substanz bei 50° weich und verwandelt sich bei 70° in eine blasige Masse.

0,2106 g gaben 0,543 CO₂ und 0,116 H₂O.

0,235 g „ 13 ccm Stickgas bei 13° und 754 mm Druck ==
0,0152 g N.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₆ H ₂₂ N ₂ O ₃	
C	69,95	70,27
H	5,82	6,07
N	6,27	6,48

Nach diesen Analysen ist die Verbindung nicht das nach der Gleichung:

gebildete Hydrazon, sondern das daraus durch Wasserabspaltung entstandene Anhydrid C₂₆H₂₂N₂O₃.

Auch die Benzoylpropionsäure liefert bekanntlich²⁾ mit Phenylhydrazin direct ein solches Anhydrid.

Isodiphenylketotolactonsäure, C₂₀H₁₈O₅.

Die Säure wurde aus Aether in kleinen monoklinen Prismen erhalten. In Bezug auf ihr Verhalten gegen die verschiedenen Lösungsmittel ist sie der vorigen Säure ziemlich ähnlich; sie ist leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und schwer löslich in 50procentigem Alkohol. Siedendes Wasser löst nur ganz geringe Mengen. In Aether ist sie in ganz reinem Zustande etwas schwerer löslich als die isomere Säure.

Sie ist wasserfrei und beginnt bei 190° unter Gelbfärbung zu sintern. Mit steigender Temperatur wird die Färbung immer intensiver. Bei 202° beginnt sie zu schmelzen; vollständig geschmolzen ist sie erst bei 206°. Dabei färbt sie sich dunkelrothbraun und erstarrt beim Erkalten nicht wieder.

I. 0,1878 g gaben 0,487 CO₂ und 0,091 H₂O.

II. 0,2207 g „ 0,575 CO₂ „ 0,111 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	I.	II.
C	71,01	70,71	71,04
H	5,32	5,37	5,57

²⁾ Diese Annalen **299**, 16.

Um die Basicität der Säure zu ermitteln wurde sie mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge titirt. Als Indicator diente Phenolphthaleïn.

0,1922 g Säure wurden in 50procentigem Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit der Natronlauge bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Hierzu waren 5,9 ccm erforderlich. Nun wurden noch 7 ccm Natronlauge hinzugefügt und diese Lösung im Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde der Ueberschuss an Natriumhydroxyd durch $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zurücktitirt, wozu 1,2 ccm nothwendig waren. Die in der Kälte vollständig neutrale Flüssigkeit hatte also beim Erwärmen noch 5,8 ccm Natronlauge verbraucht. Aus diesem Resultate der Titrirung folgt, dass die Säure eine einbasische Lactonsäure ist.

Berechnet für	Gefunden
$C_{20}H_{18}O_5 + NaOH = C_{20}H_{17}O_5Na + H_2O$	
5,68 ccm	5,9 ccm
Berechnet für	Gefunden
$C_{20}H_{18}O_5 + 2NaOH = C_{20}H_{16}O_5Na_2 + H_2O$	
11,37 ccm	11,7 ccm

Von der Säure wurden die beiden Calciumsalze dargestellt. Das Calciumsalz der Lactonsäure wurde erhalten durch Auflösen der feingepulverten Säure in Kalkwasser. In wenigen Minuten war dieselbe vollständig gelöst. In die Lösung wurde sofort bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction Kohlensäure eingeleitet, darauf wurde zum Sieden erhitzt, abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade concentrirt. Aus der heissen Lösung krystallisirte beim Erkalten das Salz in Form von kleinen Nadeln aus. Die von denselben getrennte Mutterlauge lieferte noch mehr von diesem Salz. Die Nadeln wurden nochmals aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Das Salz krystallisirt wasserfrei, denn es verlor beim Erwärmen auf 140° nichts an Gewicht.

0,3174 g gaben 0,0626 SO_4Ca .

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{20}H_{17}O_5)_2Ca$	
Ca	5,60	5,79

Um aus diesem Calciumsalz das Salz der Oxysäure zu erhalten, wurde 1 g desselben, fein gepulvert, mit 300 ccm Kalkwasser einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Erkalten wurde in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, zum Sieden erhitzt, vom kohlensauren Calcium abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Als die Flüssigkeit schon auf ein ziemlich kleines Volumen gebracht war und sich beim Erkalten noch nichts abschied, wurde sie im Vacuum weiter concentrirt, sie nahm allmählich die Consistenz eines dicken Syrups an, der nach einigen Tagen zu einer weissen Masse erstarrte. Dieses Salz ist, gleich dem in derselben Weise aus der isomeren Säure erhaltenen, in Wasser überaus leicht löslich.

0,296 g des bei 140° getrockneten Salzes gaben 0,105 SO_4Ca .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Ca}$	
Ca	10,15	10,40

Aus beiden Salzen wurde mit Salzsäure die Säure in Freiheit gesetzt. Dieselbe war identisch mit der zur Darstellung der Calciumsalze verwendeten.

Diphenyloctendilacton, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$.

Der nach der Zersetzung des Phenylbrombutyrolactons mit Natronlauge aus der alkalischen Flüssigkeit abfiltrirte neutrale Körper wurde in heissem Alkohol gelöst und daraus beim Erkalten in schönen glänzenden Nadeln erhalten. Bei einer Schmelzpunktsbestimmung zeigte sich, dass bei 210° unter Braunfärbung eine Zersetzung eintritt und dass die veränderte Substanz bei 226—227° zu einer rothbraunen Masse schmilzt, die beim Erkalten nicht wieder erstarrt.

I. 0,1933 g gaben 0,5315 CO_2 und 0,089 H_2O .

II. 0,212 g „ 0,5842 CO_2 „ 0,099 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4$	I.	II.
C	75,00	74,96	75,14
H	5,00	5,06	5,18

Diese Verbindung, welche die gleiche procentische Zusammensetzung wie das Phenylcrotonlacton hat, ist zweifellos identisch mit einem Körper, welchen Kugel³⁾ bei der Bereitung des Phenylcrotonlactons durch Erhitzen der Benzoylpropionsäure mit Essigsäureanhydrid als Nebenproduct erhielt, aber nicht weiter untersuchte. Sie besitzt die gleichen Eigenschaften, ist löslich in Alkohol, Benzol und Xylol in der Siedehitze, in heissem Eisessig und in Chloroform. Wenig löslich ist sie in Aether, unlöslich in Wasser und Petroläther; sie ist nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Beim Stehenlassen mit Natronlauge geht sie allmählich in Lösung, schneller beim Erwärmen damit auf dem Wasserbade.

Es wurde versucht, das Molekulargewicht durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung im Beckmann'schen Apparate mit Eisessig zu ermitteln, aber der Versuch ergab kein Resultat, da die gelöste Substanz, selbst bei einer Concentration von nur 0,20 g in 100 g Lösungsmittel bei einer Temperatur, die noch über dem Erstarrungspunkt des Eisessigs lag, fast quantitativ aus demselben ausfiel.

Um die Natur der neutralen Verbindung und ihre Beziehungen zu den oben beschriebenen Ketolactonsäuren aufzuklären, wurden 5 g des äusserst fein gepulverten Körpers in 500 ccm Kalkwasser, welches etwas Calciumhydroxyd aufgeschlämmt enthielt, suspendirt und längere Zeit unter häufigem Umschütteln am Rückflusskühler gekocht. Nach Verlauf von etwa einer Stunde wurde filtrirt und in das Filtrat bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction Kohlensäure eingeleitet, dann aufgeköcht, abermals filtrirt und die neutrale Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft. Dabei traten alle Erscheinungen ein, welche bei der Darstellung der Calciumsalze der beiden Ketolactonsäuren beobachtet waren. Es wurde wieder ein schwer und ein leicht lösliches Calciumsalz erhalten.

Jedes der beiden Calciumsalze wurde dann in Wasser gelöst und die Säure mit Salzsäure in Freiheit gesetzt. Die ent-

³⁾ Diese Annalen **299**, 57.

standenen Niederschläge wurden abfiltrirt und die Filtrate mit Aether ausgeschüttelt. Beim Umkrystallisiren der getrockneten Niederschläge zeigte sich, dass weitaus die Hauptmenge der Säure aus der Diphenylketooctolactonsäure bestand. Sie krystallisirte mit drei Mol. Krystallwasser und schmolz wasserfrei zwischen 195—197°. Daneben wurde aber noch eine zweite Säure aufgefunden, die gleichfalls in Nadeln krystallisirte und nicht identisch war mit der obigen Isodiphenylketooctolactonsäure. Obgleich diese zweite Säure sich nur in geringer Menge gebildet hatte, war doch die Trennung der beiden Säuren, die sich gegen Lösungsmittel völlig gleich verhielten, eine überaus schwierige und sie wurde noch bedeutend erschwert durch den Umstand, dass beide Säuren in gleichen Formen, nämlich in Nadeln, krystallisirten. Erst durch oftmals wiederholtes fractionirtes Krystallisiren gelang es, eine geringe Menge von dieser neuen Säure in reinem Zustande zu erhalten. Sie war wasserfrei.

0,2005 g verloren beim Erwärmen auf 100° nichts an Gewicht und gaben 0,5217 CO₂ und 0,0954 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₀ H ₁₈ O ₅	
C	71,01	70,92
H	5,32	5,28

Die Säure ist also mit den beiden vorhin beschriebenen gleich zusammengesetzt, sie unterscheidet sich aber von diesen wesentlich durch ihren Schmelzpunkt, der bei 170—171°, also beträchtlich tiefer liegt und von der als Hauptproduct gebildeten Säure dadurch, dass sie vollständig wasserfrei krystallisirt.

Bei der Titration, die bei Anwendung von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge ausgeführt wurde, erwies sich die Säure ebenfalls als einbasische Lactonsäure.

0,2562 g Säure brauchten zur Neutralisirung in der Kälte 7,9 ccm und in der Wärme 15,9 ccm.

Berechnet für

Zur weiteren Untersuchung dieser Säure fehlte es uns an Material.

Nach diesen Versuchen kann es wohl als bewiesen angesehen werden, dass der neutrale Körper ein ungesättigtes Dilacton ist.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.

Ueber die Beziehungen zwischen Chinonhydrazonen und p-Oxyazoverbindungen.

[Erste Abhandlung.]

Ueber die Constitution der sogenannten Chinonmonosemicarbazone;

von *W. Borsche.*

(Eingelaufen am 18. April 1904.)

Als Material für die experimentelle Untersuchung der Tautomerieerscheinungen haben lange Zeit hindurch überwiegend Verbindungen vom Typus des Acetessigesters gedient. Neuerdings ist jedoch, vor allem durch die Arbeiten von Hantzsch¹⁾, die Aufmerksamkeit der Chemiker, die sich mit dem Studium dieses Phänomens beschäftigen, auf eine andere Gruppe von Körpern gelenkt worden: auf die aromatischen Diazoverbindungen und verwandte Substanzen. Dadurch hat auch die Beantwortung einer seit Jahren viel umstrittenen Frage, der Frage nach der

¹⁾ Vergl. Hantzsch, Die Diazoverbindungen (Ahrens'sche Sammlung chemisch-technischer Vorträge VIII, 1/2).