

Auch als nach Sundvyk's Vorschrift das Permanganat nicht in Lösung, sondern in fester Form angewendet wurde, waren die Ausbeuten an Uroxansäure nicht besser.

Schliesslich sind noch die Ergebnisse einer ebenfalls von Herrn von Essen durchgeführten Versuchsreihe tabellarisch auf Seite 159 zusammengestellt. Verwendet wurde chemisch reine Harnsäure. Die Oxydation von je 11,2 g Harnsäure wurde bei 20° ausgeführt, das Filtrat in zwei gleiche Theile getheilt, von denen der eine auf Allantoïn, der andere durch sofortiges Eindampfen auf Uroxansäure verarbeitet wurde. Bei Angabe der Ausbeuten an uroxansaurem Kali ist der in Gestalt von freier Säure gewonnene Theil eingerechnet.

---

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium  
von E. Erlenmeyer jun. in Strassburg.

---

Ueber  $\alpha$ -Ketonsäuren und ihre Umwandlungen;

von E. Erlenmeyer jun.

(Eingelaufen am 1. Februar 1904.)

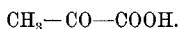
---

Das in den letzten Jahren in Gemeinschaft mit einer Reihe von Schülern bearbeitete Gebiet hat einen derartigen Umfang angenommen, dass es wohl gerechtfertigt erscheint, der Mittheilung der einzelnen Experimentaluntersuchungen eine allgemeine Uebersicht über die erhaltenen Resultate, ihre gegenseitigen Beziehungen zu einander und die daraus zu ziehenden Folgerungen vorzuschicken.

Da bei allen diesen Untersuchungen  $\alpha$ -Ketonsäuren als Ausgangsmaterial verwendet wurden, habe ich die Abhandlung „Ueber  $\alpha$ -Ketonsäuren und ihre Umwandlungen“ betitelt. Dabei sei aber erwähnt, dass in dieser Abhandlung nur diejenigen Umwandlungsproducte besprochen werden sollen, welche frei von Stickstoff sind.

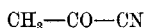
I. Ueber  $\alpha$ -Ketonsäuren<sup>1)</sup>.

Die einfachste  $\alpha$ -Ketonsäure ist die schon lange bekannte Brenztraubensäure:

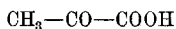


Ueber die Constitution der Brenztraubensäure herrschte längere Zeit Zweifel, bis es Claisen<sup>2)</sup> im Jahre 1878 gelang, den Beweis ihrer Constitution zu erbringen.

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Acetylchlorid erhielt Claisen ein Cyanid, dem nur die Formel:



zukommen konnte und aus diesem gelang es ihm durch Verseifung der Cyangruppe eine Säure der Formel:



zu erhalten und von dieser Säure zu zeigen, dass sie identisch ist mit der als Brenztraubensäure bezeichneten Säure.

Dasselbe eben erwähnte Acetylcyanid erhielt Claisen auch aus dem Isonitrosoaceton durch Wasserentziehung:



Dass es sich hier um eine allgemeine synthetische Methode zum Aufbau von  $\alpha$ -Ketonsäuren handelt, bewies Claisen<sup>3)</sup> durch die Synthese der Propionylameisensäure aus dem Propionylcyanid und der Phenylglyoxylsäure aus dem Benzoylcyanid.

Eine zweite synthetische Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -Ketonsäuren fand W. Wislicenus<sup>4)</sup>.

Derselbe stellte fest, dass nicht nur, wie Geuther gezeigt hatte, gleichartige Estermoleküle durch Natrium oder

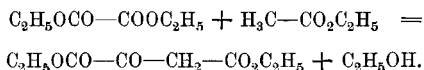
<sup>1)</sup> Richtiger wäre es, die  $\alpha$ -Ketonsäuren nicht zu den Ketonsäuren, sondern zu den Aldehydsäuren zu rechnen, denn sie leiten sich ebenso von den homologen Aldehyden durch Vertretung von Wasserstoff der Gruppe CHO durch Carboxyl ab, wie sich die Glyoxylsäure vom Methylaldehyd ableitet.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 620, 1563 (1878).

<sup>3)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 2121 (1880).

<sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 3225 (1886).

Natriumäthylat in Condensation treten, sondern dass besonders der Oxalester sich sehr leicht mit den homologen Fettsäureestern condensirt, z. B.:



Der so gebildete als Oxalessigester bezeichnete Körper ist, wie leicht zu sehen, gleichzeitig  $\alpha$ - wie  $\beta$ -Ketonsäureester. Als  $\beta$ -Ketonsäureester zeigt er die analogen Zersetzungsercheinungen, einerseits in Oxalsäure und Essigsäure, andererseits in Kohlensäure und Brenztraubensäure, wie der Acetessigester.

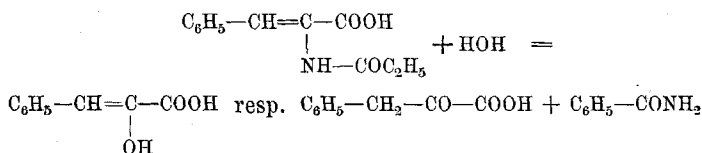
Während man aber vom Acetessigester aus durch Einführung von Alkylen und darauf folgende Spaltung leicht zu den homologen Ketonen gelangen kann, lassen sich auf demselben Wege die homologen  $\alpha$ -Ketonsäuren nicht aus dem Oxalessigester gewinnen, da sich die Natriumverbindung des Oxalessigesters nur zum geringsten Theile mit den Halogenalkylen umsetzt.

Die homologen  $\alpha$ -Ketonsäuren lassen sich aber nach W. Wislicenus und Arnold<sup>5)</sup> gewinnen, wenn man Oxalester mit den Estern der homologen Essigsäuren condensirt und die so entstehenden homologen Oxalessigester der Ketonspaltung unterwirft. In dieser Weise wurde von dem Propionsäureester ausgehend die Methylbrenztraubensäure und von dem Phenylessigester die Phenylbrenztraubensäure erhalten.

Vor der Darstellung der letzteren Säure durch Wislicenus hatte Erlenmeyer jun.<sup>6)</sup> gezeigt, dass diese Säure bei der Spaltung der durch Condensation von Benzaldehyd und Hippursäure entstehenden  $\alpha$ -Benzoylamidozimmtsäure entsprechend der Gleichung:

<sup>5)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3394 (1887).

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2576 (1886).



gebildet wird.

Da sich aber die Hippursäure auch mit anderen Aldehyden leicht condensiren lässt und die so entstehenden Säuren in analoger Weise unter Abspaltung von Benzamid resp. Benzoësäure und Ammoniak zerlegt werden, so hat man hier einen neuen Weg vor sich zum synthetischen Aufbau von  $\alpha$ -Keton-säuren, der allerdings durch die nothwendige Trennung der  $\alpha$ -Ketonsäure von der Benzoësäure erschwert wird.

In der jüngsten Zeit zeigte nun Erlenmeyer jun.<sup>7)</sup> zusammen mit Arbenz, dass auch die Brenztraubensäure, analog wie die Aldehyde, mit Hippursäure condensirt wird und dass das so entstehende Condensationsproduct beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird unter Bildung von Benzoësäure, Ammoniak, Kohlensäure und Methylbrenztraubensäure. Es gelingt also auf diesem Wege die Brenztraubensäure in die nächst höhere homologue, die Methylbrenztraubensäure überzuführen. Wie die Versuche gelehrt haben, lässt sich diese Reaction nicht bei allen  $\alpha$ -Ketonsäuren ausführen; so hat sich gezeigt, dass die Phenylbrenztraubensäure dieser Reaction nicht fähig ist.

## II. Ueber die Umwandlungen der $\alpha$ -Ketonsäuren.

Die im Folgenden zu beschreibenden Umwandlungsreactionen sind nur möglich bei denjenigen  $\alpha$ -Ketonsäuren, welche die Gruppe  $\text{CH}_2-\text{CO}$  enthalten. Dieselbe Gruppe ist auch in den Ketonen, den Aldehyden und den monosubstituirten Essigsäuren vorhanden. Dementsprechend zeigen auch diese Körperklassen Reactionsweisen, welche denen der  $\alpha$ -Ketonsäuren

<sup>7)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2483 (1902).

ähnlich sind, soweit es die Gruppe  $\text{CH}_2\text{-CO}$  anbelangt. Von vorneherein aber muss erwähnt werden, dass die  $\alpha$ -Ketonsäuren sehr viel leichter reagiren und leichter zur Bildung von höher molekularen Körpern führen, als die anderen genannten Körperklassen.

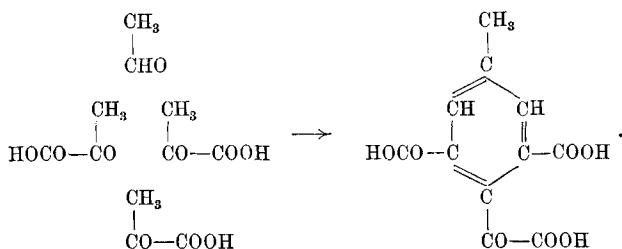
Ein Unterschied in dieser letzteren Richtung lässt sich bereits zwischen den Aldehyden und Ketonen nachweisen.

So vermag der Aldehyd sich nur mit einem zweiten Mol. Aldehyd zu Aldol resp. Crotonaldehyd zu verbinden, während das Aceton leicht zu zwei Mol. zu dem Mesityloxyd, zu drei Mol. einerseits zu Phoron, andererseits zu dem Mesitylen zusammentritt.

Der Bildung des Mesitylens ist bei der Brenztraubensäure die Bildung der Uvitinsäure an die Seite zu stellen.

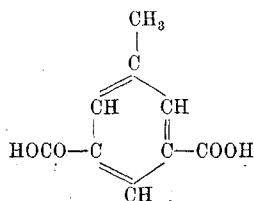
Diese von Finck bereits im Jahre 1860 aufgefundene Umwandlung der Brenztraubensäure wurde erst später durch die Untersuchungen von Döbner aufgeklärt.

Wie Döbner fand<sup>8)</sup>, wirkt bei dieser Condensation ein Mol. Aldehyd, welches sich aus der Brenztraubensäure unter Kohlensäureverlust bildet, mit. Die Reaction findet statt zwischen drei Mol. Brenztraubensäure und einem Mol. Aldehyd entsprechend dem folgenden Schema:



Das so anzunehmende intermediäre Product spaltet dann weiter ein Mol. Oxalsäure ab und ergiebt:

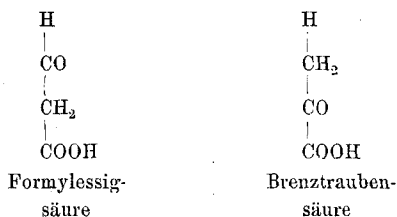
<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 2377 (1890).



die Uvitinsäure, welche nach den Untersuchungen von Baeyer und Fittig die obige Constitution besitzt.

Diese Condensation, bei der vier Mol. Brenztraubensäure in Reaction treten, findet unter Anwendung eines alkalischen Condensationsmittels, nämlich Barythydrat, statt, während die Bildung des Mesitylens aus Aceton durch Schwefelsäure bewerkstelligt wird.

Bemerkenswerth ist, dass der Ester der mit der Brenztraubensäure isomeren Formylessigsäure:

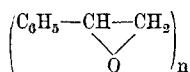


durch alkalische Condensation zu drei Mol. ganz normal in Trimesinsäureester verwandelt wird.

Der erste Fall einer Condensation von zwei Mol. Keton- säure wurde von Erlenmeyer jun. und Knight<sup>9)</sup> aufgefunden. Dieselben stiessen bei der Darstellung der Phenyl- brenztraubensäure aus dem Phenylcyanbrenztraubensäureester durch Einwirkung von Schwefelsäure auf einen Körper, welcher der Beschreibung nach identisch sein musste mit einer Sub- stanz, welche Ploechl<sup>10)</sup> bereits bei der Einwirkung von Salz- säure auf die Benzoylamidozimmtsäure erhalten hatte und welchen derselbe als ein polymeres Phenyläthylenoxyd:

<sup>9)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2222 (1894).

<sup>10)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2815 (1883).

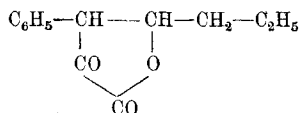


angesprochen hatte.

Wie die Untersuchung von Erlenmeyer und Knight zeigt, ist der Körper schwach sauer, er bildet ein ziemlich schwer lösliches Natriumsalz von alkalischer Reaction. Seine alkoholische Lösung färbt, wie die Phenylbrenztraubensäure, Eisenchloridlösung grün. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt der Körper, dessen Analyse die Bruttoformel:



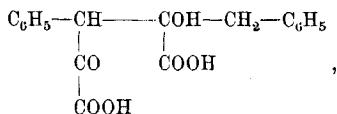
zeigt, in Phenyläthylaldehyd und Phenylbrenztraubensäure, wozu man ihm die folgende Constitution:



zuzuschreiben hat.

Die Bildung dieses Körpers hat man sich in der folgenden Weise vorzustellen.

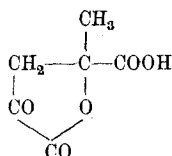
Zwei Mol. der Phenylbrenztraubensäure bilden zunächst das Aldolcondensationsproduct:



welches dann entweder zuerst Kohlensäure und dann unter Bildung des Lactonringes Wasser abspaltet oder aber umgekehrt. Endlich ist es auch möglich, dass sich zuerst Phenyläthylaldehyd bildet und dieser dann mit der Phenylbrenztraubensäure in Reaction tritt.

Denselben Reactionsvorgang hat vor Kurzem de Jong<sup>11)</sup> bei der Brenztraubensäure durch Einwirkung von rauchender Salzsäure beobachten können. Zum Unterschiede von der Phenylbrenztraubensäure gelingt es bei dieser Condensation auch die zweite Carboxylgruppe in dem Molekül zu erhalten:

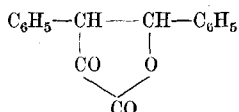
<sup>11)</sup> Diese Annalen **319**, 121 (1901).



Es handelt sich hier um das Auftreten einer ganz neuen Körperklasse mit sehr merkwürdigen Eigenschaften und Reactionsweisen und ich habe dieselben als  $\alpha$ -Oxo- oder  $\alpha$ -Keto-lactone bezeichnet.

In den beiden eben genannten Fällen bilden sich die Oxolactone durch Einwirkung von zwei Mol.  $\alpha$ -Ketonsäure auf einander.

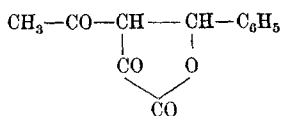
Da sich aber das aus Phenylbrenztraubensäure entstehende Lacton auch durch Condensation von Phenyläthylaldehyd und Phenylbrenztraubensäure gebildet haben konnte, so versuchten Erlenmeyer und Knight die Phenylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd durch concentrirte Salzsäure zu condensiren und es gelang ihnen, in der That ein in jeder Beziehung analoges  $\alpha$ -Oxolacton der Formel:



zu erhalten.

Auch dieses Lacton zeigt ausgesprochenen sauren Charakter. Als Träger desselben ist die zwischen  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{CO}$  stehende  $\text{CH}$ -Gruppe zu betrachten.

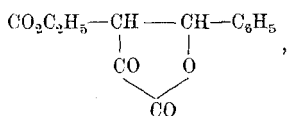
Vor diesen Untersuchungen hatte bereits Claisen<sup>12)</sup> durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Acetonoxalester die Bildung eines solchen  $\alpha$ -Oxolactons erwähnt:



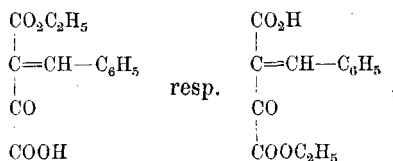
<sup>12)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 116 (1891).



Etwas später erhielt W. Wislicenus<sup>13)</sup> durch Condensation von Benzaldehyd mit Oxalessigester ebenfalls ein Oxolacton,

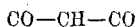


dessen Eigenschaften so ausgesprochen sauer sind, dass ihm Wislicenus zuerst die Formel einer ungesättigten Estersäure:



zuschreiben zu müssen glaubte.

Zum Unterschiede zu den aus der Phenylbrenztraubensäure entstehenden Oxolactonen muss hier der saure Charakter auf die auch im Acetessigester enthaltene Gruppe:



zurückgeführt werden.

Mit einer Reihe von Schülern habe ich nun die Bildung von  $\alpha$ -Oxolactonen bei einer grossen Reihe von Fällen untersucht. Dabei stellte es sich heraus, dass die Phenylbrenztraubensäure sich mit den meisten aromatischen Aldehyden zu Oxolactonen vereinigt, während es bisher nicht gelang Fettaldehyde in die Reaction einzuführen.

Ferner führte mich die Untersuchung dazu, auch die Brenztraubensäure, auf ihre Fähigkeit mit Aldehyden Oxolactone zu bilden, zu untersuchen.

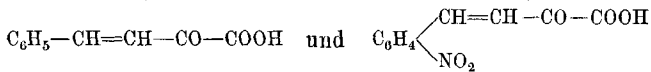
Vor dieser Untersuchung hatten Claisen und Claparède<sup>14)</sup> die Condensation des Benzaldehyds und Baeyer und Drewsen<sup>15)</sup> die des o-Nitrobenzaldehyds mit Brenztraubensäure untersucht.

<sup>13)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3448 (1892); **26**, 2144 (1893).

<sup>14)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2472 (1881).

<sup>15)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 2862 (1882).

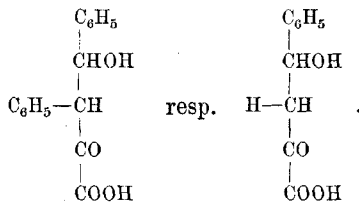
Dieselben hatten bei dieser Reaction kein  $\alpha$ -Oxolacton, sondern die ungesättigten Säuren der Formeln:



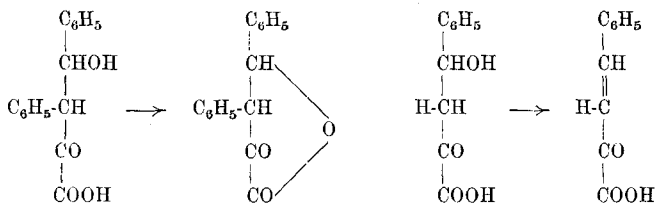
erhalten.

Die Thatsache, dass bei der Condensation von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure unter den gleichen Reactionsbedingungen die ungesättigte Säure, während bei der Condensation des Benzaldehyds mit der Phenylbrenztraubensäure das  $\alpha$ -Oxolacton entsteht, ist theoretisch von grösstem Interesse.

In beiden Fällen hat man als erstes Reactionsproduct ein Aldolcondensationsproduct anzunehmen:



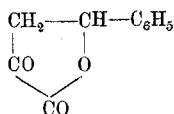
Aus beiden Producten spaltet sich in zweiter Reactionsphase Wasser ab, jedoch in verschiedener Weise. Bei ersterem Producte unter Bildung des Lactonringes, bei dem zweiten Producte unter Bildung einer Aethylenbindung.



Zwischen beiden Reactionsmöglichkeiten findet eine Concurrentz statt und man kann daher nicht a priori den Verlauf der Reaction voraussagen. Weiter ist es aber auch möglich, dass in zweiter Phase beide Reactionen neben einander verlaufen.

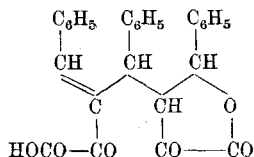
Diese Möglichkeit zu prüfen schien besonders angezeigt bei der Condensation von Benzaldehyd und der Brenztrauben-

säure, da Claisen bei dieser Condensation neben der Cinnamylameisensäure noch ein zweites Product beobachtet hatte, welches vielleicht das gesuchte Oxolacton der Formel:



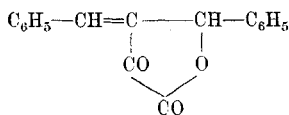
oder dessen schwer lösliches Natriumsalz vorstellte.

Wie die Untersuchung lehrte, liegt in dem von Claisen beobachteten Nebenproducte thatsächlich ein Natriumsalz vor, jedoch nicht des obigen Oxolactons, sondern das einer  $\alpha$ -Oxolactoncarbonsäure der folgenden Formel<sup>16)</sup>:



Dasselbe kann entstanden gedacht werden durch Condensation von einem Mol. Cinnamylameisensäure und einem Mol.  $\alpha$ -Oxo- $\gamma$ -phenylbutyrolacton und einem Mol. Benzaldehyd.

Ferner konnte ich zeigen, dass bei der Einwirkung von zwei Mol. Benzaldehyd und einem Mol. Brenztraubensäure ein in prachtvollen, gelben Prismen krystallisirendes  $\alpha$ -Oxolacton<sup>17)</sup> der Formel:



entsteht, welches als  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -benzyliden- $\gamma$ -phenylbutyrolacton zu bezeichnen ist.

Das  $\alpha$ -Oxo- $\gamma$ -phenylbutyrolacton selbst liess sich bis jetzt noch nicht in dem Reaktionsgemisch nachweisen.

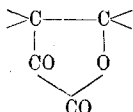
<sup>16)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 817 (1901).

<sup>17)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1450 (1899).

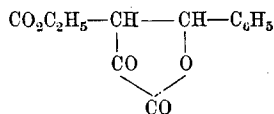
### III. Ueber $\alpha$ -Oxolactone.

#### 1. Charakteristik der $\alpha$ -Oxolactone.

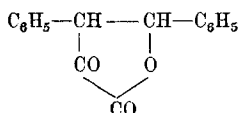
Die bisher erwähnten  $\alpha$ -Oxolactone leiten sich alle von der Gruppe:



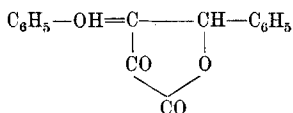
ab, unterscheiden sich aber wesentlich hinsichtlich der Radicale, welche die oben bezeichneten freien Affinitäten sättigen, z. B.:



Ketophenylparaconsäureester,

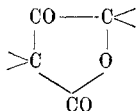


Diphenyl- $\alpha$ -oxobutyrolacton,

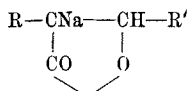


$\alpha$ -Oxo- $\beta$ -benzyliden- $\gamma$ -phenylbutyrolacton.

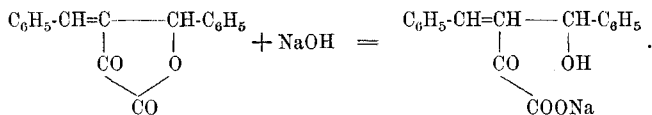
Von besonderem Interesse erscheint bei den  $\alpha$ -Oxolactonen die Salzbildung. Aehnlich wie die  $\beta$ -Oxolactone, die sich von der Gruppe:



ableiten, vermögen sie bei geschlossenem Lactonringe Salze zu bilden. Wie die späteren Betrachtungen lehren, zeigen die Salze die folgende Formel:



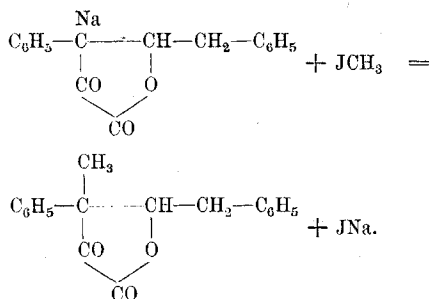
Diese Art der Salzbildung ist aber nur möglich bei den ersten beiden der obigen Lactone, während das dritte keinen disponiblen Wasserstoff mehr enthält und sich daher wie die gewöhnlichen Lactone bei der Salzbildung verhält:



Die beiden ersten Typen von  $\alpha$ -Oxolactonen zeigen ausgesprochenen sauren Charakter, indem sie blaues Lackmuspapier röthen und sich bereits in doppeltkohlensaurem Natron lösen. Die Natronsalze sind in Wasser schwer löslich und reagiren alkalisch, in Alkohol sind sie in der Hitze leicht löslich. Das Lacton des dritten Typus reagirt neutral, ebenso das Salz der zugehörigen  $\alpha$ -Oxo- $\gamma$ -hydroxysäure.

Besonders charakteristisch für alle  $\alpha$ -Oxolactone ist die leichte Zersetzlichkeit in die Componenten beim Erwärmen mit einem Ueberschusse von Alkali. Diejenigen  $\alpha$ -Oxolactone, welche bei geschlossenem Lactonringe Salze zu bilden vermögen, sind theilweise fähig Ester zu bilden und zwar durch Einwirkung eines Halogenalkyls auf die Natriumsalze.

So wurden aus dem  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton der Methyl- und Benzylester erhalten, z. B.:



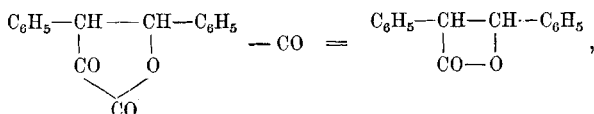
Bei dem Natriumsalz des  $\alpha$ -Oxo- $\beta\gamma$ -diphenylbutyrolactons war eine Umsetzung mit Halogenalkylen ebensowenig zu erreichen, wie bei dem Natriumsalz des Oxalessigesters.

Dagegen liessen sich alle Natriumsalze, die meisten sogar bei Gegenwart von Wasser, mit Benzoylchlorid in die Benzoylverbindungen überführen.

Die Acetylierung gelingt bereits beim Kochen mit Acetanhydrid, ein Zeichen dafür, wie sehr beweglich das saure Wasserstoffatom ist. Wie die folgende Betrachtung über die Constitution der  $\alpha$ -Oxolactone zeigt, hat man anzunehmen, dass die Acetyl- und Benzoylgruppe an den Kohlenstoff tritt.

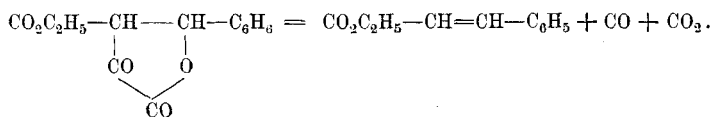
Endlich sei die Zersetzung der  $\alpha$ -Oxolactone erwähnt, welche einige derselben bei höherer Temperatur erleiden.

W. Wislicenus<sup>18)</sup> hat gefunden, dass der Oxalessigester und viele seiner Derivate im Stande sind Kohlenoxyd abzuspalten. Ich dachte mir nun, dass wenn die  $\alpha$ -Oxolactone gleichfalls Kohlenoxyd abspalten könnten:



die so in erster Phase entstehenden  $\beta$ -Lactone entsprechend der von Erlenmeyer sen. geäusserten Ansicht, gleich weiter zerfallen mussten in Kohlendioxyd und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff.

Auf Grund dieser Auffassung liess sich die von W. Wislicenus beobachtete Bildung von Zimmtester beim Erhitzen des Kupfersalzes des Ketophenylparaconsäureesters sehr gut verstehen:



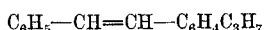
Meine Versuche ergaben nun, dass eine Reihe der von mir untersuchten  $\alpha$ -Oxolactone beim Erhitzen leicht in dem angegebenen Sinne in Kohlenoxyd, Kohlensäure und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff zerfallen. Andere dagegen zer-

<sup>18)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 792 (1894).

setzen sich nicht, sondern destilliren unzersetzt und wieder andere scheinen complexe Zersetzungen zu erleiden.

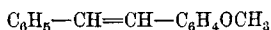
Die Methode lässt sich in vielen Fällen mit Vortheil zur Darstellung einseitig substituierter Stilbene verwenden.

So wurde früher<sup>19)</sup> aus dem  $\alpha$ -Oxidiphenylbutyrolacton das gewöhnliche Stilben erhalten. Neuerdings habe ich zusammen mit Herrn Kehren aus dem  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -isopropylphenylbutyrolacton das Stilben der folgenden Formel:

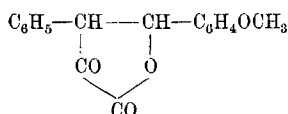


vom Schmelzp.  $85^\circ$  gewonnen; dasselbe ergab ein Dibromid vom Schmelzp.  $181^\circ$ .

In sehr guter Ausbeute lässt sich das folgende Stilben:

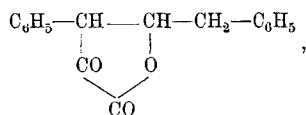


(Schmelzp.  $135^\circ$ ) aus dem Oxolacton der Formel:



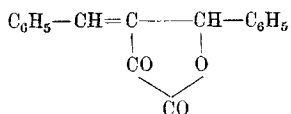
erhalten, wie die in Gemeinschaft mit Herrn Lattermann ausgeführte Untersuchung ergab. Bemerkenswerth ist, dass das Dibromid dieses Stilbens, welches bei  $177^\circ$  schmilzt, sein Brom sehr leicht beim Umkrystallisiren aus Alkohol wieder abgibt.

Eine Zersetzung in diesem Sinne liess sich dagegen nicht erreichen bei dem Oxolacton der Formel:



welches unzersetzt destillirt.

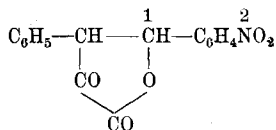
Bei dem Lacton:



<sup>19)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2223 (1898).

fand wohl Zersetzung statt, aber ohne dass ein charakterisierbares Product abzuscheiden war.

Desgleichen ergab auch das Lacton

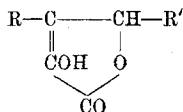


Zersetzung, jedoch verlief dieselbe so heftig, dass bei einem bestimmten Punkte die Schmelze explosionsartig aus dem Gefäss herausgeschleudert wurde.

## 2. Constitution der $\alpha$ -Oxolactone.

Die Bildung der Stilbene aus den Oxolactonen lässt sich leicht mit Hilfe der bisher gebrauchten Ketonformel der Oxolactone verstehen. Neben der Ketonformel war aber für die Oxolactone auch noch die tautomere Enolformel zu berücksichtigen.

Für die Enolformel:



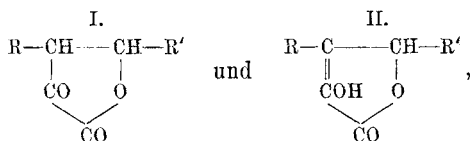
konnte die Thatsache geltend gemacht werden, dass in allen bisher beobachteten Fällen die Alkyl-, Acetyl- und Benzoylderivate niedriger schmolzen, als das Oxolacton selbst. Wenn auch in vielen Fällen die am Sauerstoff substituirten Derivate niedriger schmelzen, als die Ausgangskörper, so ist doch eine grosse Menge von Ausnahmen bekannt, so dass es nicht gestattet erscheint, einen sicheren Schluss aus den Schmelzpunkten der Derivate auf ihre Constitution und die Constitution der Ausgangskörper zu ziehen.

Es ist mir nun, wie in den Ber. d. deutsch. chem. Ges.<sup>20)</sup> bereits kurz mitgetheilt, gelungen, auf stereochemischem Wege eine Entscheidung dieser Frage herbeizuführen.

<sup>20)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2344 (1903).



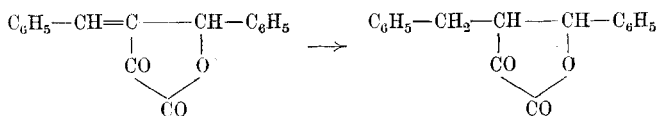
Betrachtet man die beiden in Betracht kommenden Formeln:



so sieht man leicht, dass die Formel I zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält und deshalb Körper dieser Art in zwei racemischen Modificationen auftreten sollten. Construiert man dagegen die Formel II, welche nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, mit Hülfe des Modells, so sieht man leicht, dass hier nur eine racemische Modification denkbar ist.

Wenn es nun gelingt stereoisomere  $\alpha$ -Oxolactone darzustellen, so ist für diese der Beweis erbracht, dass dieselben die Ketonformel besitzen und es wird für die ganze Klasse der Oxolactone, soweit sie sich chemisch mit den gefundenen stereoisomeren Oxolactonen gleich verhalten, im höchsten Grade wahrscheinlich, dass sie wirkliche Oxolactone vorstellen.

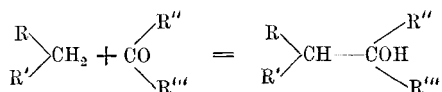
Das erste Paar stereoisomerer  $\alpha$ -Oxolactone habe ich zusammen mit Herrn Fedorowsky erhalten durch Reduction des  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -benzyliden- $\gamma$ -phenylbutyrolactons mit Zink und Eisessig:



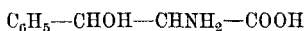
Das eine derselben schmilzt bei  $137^\circ$  und krystallisirt in derben, rhombischen Krystallen, die in Wasser fast unlöslich sind, das andere dagegen krystallisirt aus Wasser in dünnen Blättchen, die bei  $134^\circ$  schmelzen. Das letztere Lacton ist in Eisessig sehr viel leichter löslich als das erstere. Chemisch verhalten sich beide Lactone vollkommen gleich, so dass eine Structurisomerie vollkommen ausgeschlossen erscheint. Diese beiden Lactone sind entstanden durch Addition von Wasserstoff an ein Mol. mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom und

zwar derart, dass bei der Addition ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet wird.

Ich habe nun darauf hingewiesen<sup>21)</sup>, dass in diesem Falle, wenn durch Addition von Wasserstoff oder anderen einfachen Molekülen an ein ungesättigtes Molekül, welches bereits eine Asymmetrie enthält, sehr viel häufiger alle der Theorie nach möglichen Modificationen entstehen, als wenn bei der Condensation nach dem Schema:



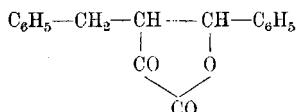
gleichzeitig zwei asymmetrische Kohlenstoffatome entstehen. So hat Fittig bei der Darstellung seiner Paraconsäuren, deren Bildung nach dem obigen Schema verläuft, stets nur eine der zwei möglichen racemischen Modificationen erhalten. Eine Ausnahme dagegen bildet die Bildung der zwei stereoisomeren Phenylserine:



bei der Condensation von Benzaldehyd und Glycocoll<sup>22)</sup>.

Der Regel entsprechend hatte ich bei den zuerst untersuchten Condensationen der Phenylbrenztraubensäure mit Aldehyden stets nur die eine der möglichen zwei racemischen Modificationen erhalten.

Ebenso fand ich, zusammen mit Fedorowsky, dass bei der Condensation von Benzaldehyd mit Benzylbrenztraubensäure nur das eine und zwar das höher schmelzende der beiden obigen stereoisomeren Lactone:



gebildet wird.

<sup>21)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 1935 (1902).

<sup>22)</sup> Diese Annalen **307**, 106 (1899).



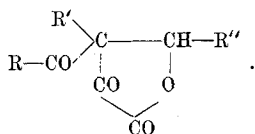
farblosen Nadeln, die bei 198° schmolzen. Die Körper lassen sich, da die Löslichkeitsunterschiede nicht sehr gross sind, am besten durch Auslesen von einander trennen.

Der Körper vom Schmelzp. 198° erwies sich isomer mit dem Lacton vom Schmelzp. 186° und liess sich durch anhaltendes Kochen mit Eisessig in diesen überführen. Chemisch verhalten sich beide Lactone vollkommen gleich und können daher nur als stereoisomer betrachtet werden.

Ein Versuch, bei dem die Condensation bei 30—40° vorgenommen wurde, ergab nur Tafeln, wodurch bewiesen erscheint, dass die Selection bei dem Aufbau dieser stereoisomeren  $\alpha$ -Oxolactone nur von der Temperatur abhängt.

Von besonderer Wichtigkeit erschien nun noch das Studium der Acetyl- und Benzoylderivate dieser stereoisomeren  $\alpha$ -Oxolactone. Denn wenn auch den  $\alpha$ -Oxolactonen nach dem Gesagten die Ketonformel zukommt, so war es doch denkbar, dass sich die Acetyl- und Benzoylderivate von der Enolformel ableiteten. Da, wie gesagt, nur eine Enolformel möglich ist, so hätte unter dieser Voraussetzung aus beiden  $\alpha$ -Oxolactonen nur ein Acetyl- resp. Benzoylderivat entstehen sollen.

Die Untersuchung lehrte jedoch, dass aus beiden stereoisomeren Oxolactonen je eine Acetyl- resp. Benzoylverbindung entsteht, woraus hervorgeht, dass auch diese Derivate Abkömmlinge der Ketonform sind und ausgedrückt werden müssen durch die allgemeine Formel:



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

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

Aus dem Lacton vom Schmelzp. 205°: dünne Blättchen vom Schmelzp. 130°.

Aus denselben Lactonen entstehen bei der Benzoylirung:  
Aus Lacton, Schmelzp. 208°: feines Krystallpulver, Schmelzpunkt 177°.

Aus Lacton, Schmelzp. 205°: feines Krystallpulver, Schmelzpunkt 172°.

Die beiden  $\alpha$ -Oxolactone aus Cuminol ergaben bei der Acetylirung:

Lacton, Schmelzp. 186°: eine Acetylverbindung vom Schmelzp. 120° in Rhomben krystallisirend.

Lacton, Schmelzp. 198°: eine in Nadeln krystallisirende Acetylverbindung vom Schmelzp. 156°.

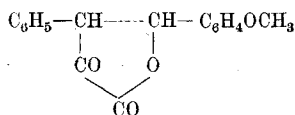
Bei der Benzoylirung derselben Lactone:

Lacton, Schmelzp. 186°: feine Nadeln vom Schmelzp. 170°.

Lacton, Schmelzp. 198°: grössere Nadeln vom Schmelzpunkt 126°.

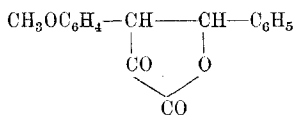
Endlich seien noch die sonst dargestellten  $\alpha$ -Oxolactone und ihre Derivate hier kurz zusammengestellt.

Aus Phenylbrenztraubensäure und Anisaldehyd:



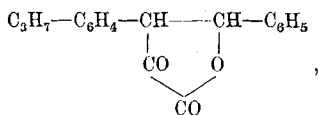
viereckige Tafelchen vom Schmelzp. 190°. Benzoylverbindung: centrisc gruppierte Nadeln vom Schmelzp. 170°. Acetylverbindung: Nadelchen, Schmelzp. 116° (Lattermann).

Aus p-Methoxyphenylbrenztraubensäure mit Benzaldehyd das structurisomere  $\alpha$ -Oxolacton:



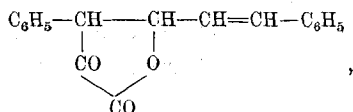
Prismen vom Schmelzp. 180°. Die Verbindung, aus Alkohol krystallisirt, enthält ein Mol. Krystallalkohol (Wittenberg).

Aus der p-Isopropylphenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd entsteht ein, zu den oben beschriebenen Oxolactonen aus Cuminol und Phenylbrenztraubensäure structurisomeres, Lacton:



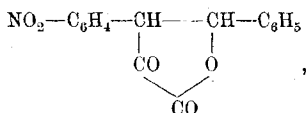
farblose Kryställchen vom Schmelzp. 212° (Matter). Während also die Verstellung der Methoxylgruppe eine Schmelzpunktniedrigung hervorbringt, findet bei derselben Verstellung der Isopropylgruppe eine bedeutende Erhöhung des Schmelzpunktes statt.

Aus Zimmtaldehyd und Phenylbrenztraubensäure wurde erhalten:



$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , homolog zu dem Oxolacton aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure; kleine Nadeln vom Schmelzp. 179° (Braun).

Aus o-Nitrophenylbrenztraubensäure und Benzaldehyd wurde erhalten:



in gelblichen Krystallen vom Schmelzp. 171°.

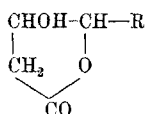
Benzoylverbindung: farblose Rhomboëder vom Schmelzp. 162°.

Acetylverbindung: feine Nadelchen vom Schmelzp. 118°.

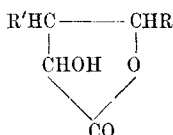
Zu ausserordentlich wichtigen Resultaten führte die Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone. Die Reduction verläuft, wie bereits früher mitgetheilt, verschieden je nachdem man mit Natriumamalgam, oder mit Zinkstaub und Eisessig reducirt. Im ersteren Falle werden  $\alpha$ -Hydroxylactone, im anderen Falle  $\beta\gamma$ -unge-sättigte  $\alpha$ -Hydroxysäuren erhalten.

**IV. Ueber  $\alpha$ -Hydroxylactone.**

Während durch die Arbeiten von Fittig<sup>23)</sup> und seinen Schülern eine grosse Menge von  $\beta$ -Hydroxylactonen:

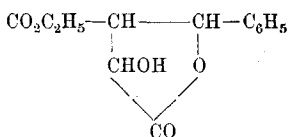


bekannt geworden ist, welche sich leicht durch Oxydation der  $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren erhalten lassen, waren  $\alpha$ -Hydroxylactone von der allgemeinen Formel:



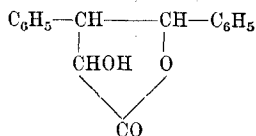
bisher fast nicht bekannt.

Wohl das erste  $\alpha$ -Hydroxylacton wurde von W. Wislicenus<sup>24)</sup> aus dem Ketophenylparaconsäureester durch Reduction erhalten:



Auf Grund dieser Untersuchung durfte man erwarten, aus den  $\alpha$ -Oxolactonen ganz allgemein zu den zugehörigen  $\alpha$ -Hydroxylactonen zu gelangen.

Wie die Untersuchung von Erlenmeyer jun. und Lux<sup>25)</sup> zeigte, entstehen bei der Reduction des  $\alpha$ -Oxidiphenylbutyrolactons mit Natriumamalgam zwei stereoisomere  $\alpha$ -Hydroxylactone der Formel:

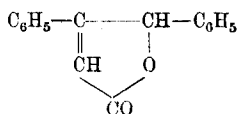


<sup>23)</sup> Diese Annalen **283**, 291.

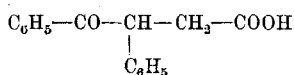
<sup>24)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2147.

<sup>25)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2224.

welche wegen der ausserordentlich leichten Veränderlichkeit ein besonderes Interesse beanspruchen. Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure gehen dieselben zuerst in das Diphenylcrotonlacton der Formel:



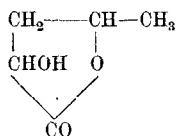
über und bei weiterem Erhitzen in die  $\gamma$ -Ketonsäure:



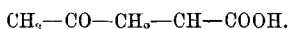
die sogenannte Desyllessigsäure.

Wegen dieser höchst merkwürdigen Verwandlung erschien es von Wichtigkeit, ein umfangreicheres experimentelles Material auf dem Gebiete der  $\alpha$ -Hydroxylactone zu sammeln.

Einen anderen Weg zur Darstellung von  $\alpha$ -Hydroxylactonen hat Fittig zusammen mit Lepère<sup>26)</sup> betreten, indem sie auf das Aldol Blausäure einwirken liessen. Sie erhielten dabei ein nicht näher untersuchtes Cyanhydrin, welches nach der Verseifung ebenfalls zu zwei stereoisomeren  $\alpha$ -Hydroxylactonen der Formel:



führte, die sich beim Kochen mit Salzsäure wie die Hydroxylactone von Erlenmeyer jun. und Lux, in die  $\gamma$ -Ketonsäure, in diesem Falle in die Lävulinsäure überführen liessen:



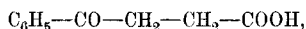
Einen dritten Weg zur Darstellung von  $\alpha$ -Hydroxylactonen habe ich vor Kurzem zusammen mit Herrn Giloy<sup>27)</sup> angegeben.

<sup>26)</sup> Inaug.-Dissert. Strassburg i. E. 1900.

<sup>27)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 3767 (1902).

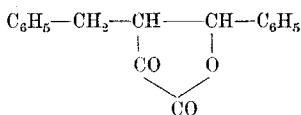


Derselbe beruht auf der Reduction von  $\alpha\gamma$ -Diketonsäuren und führte uns bei der Reduction der Benzoylbrenztraubensäure zu dem  $\alpha$ -Hydroxyphenylbutyrolacton, welches sich gleichfalls mit spielender Leichtigkeit durch Kochen mit Salzsäure in die  $\gamma$ -Ketonsäure, die Benzoylpropionsäure,

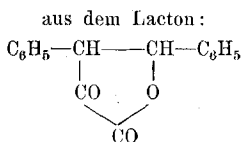


verwandeln lässt.

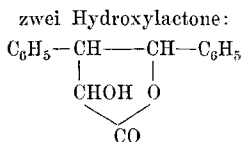
Um nun den merkwürdigen Reactionsmechanismus bei der Umwandlung der  $\alpha$ -Hydroxylactone in die zugehörigen  $\gamma$ -Keton-säuren näher zu studiren, habe ich mit mehreren Schülern aus den folgenden  $\alpha$ -Oxolactonen die  $\alpha$ -Hydroxylactone dargestellt und auf ihre Umwandlungsfähigkeit geprüft. Bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone hat sich herausgestellt, dass in der Mehrzahl der Fälle zwei cis-transisomere Hydroxylactone gebildet werden. Merkwürdig ist es, dass gerade in den zwei Fällen, wo bei der Condensation zwei stereoisomere  $\alpha$ -Oxolactone entstanden waren, diese bei der Reduction nur ein Hydroxylacton ergaben, während aus den stereoisomeren Oxolactonen der Formel:



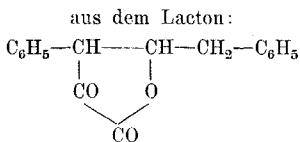
je zwei stereoisomere Hydroxylactone entstanden. Es wurde erhalten:



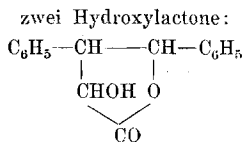
Schmelzp. 206°



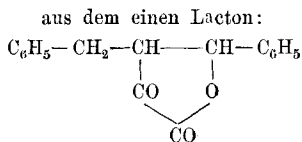
Schmelzp. 127° und 170° (Lux).



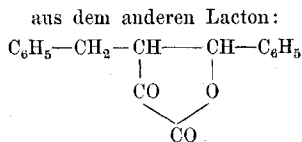
Schmelzp. 171°



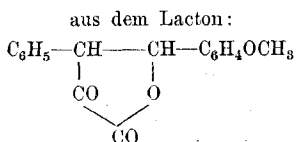
Schmelzp. 113° und 153° (Reis).



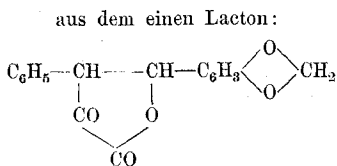
Schmelzp. 134°



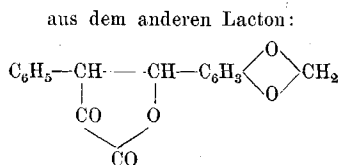
Schmelzp. 137°



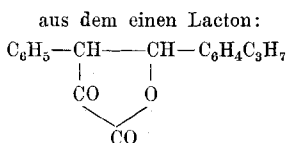
Schmelzp. 190°



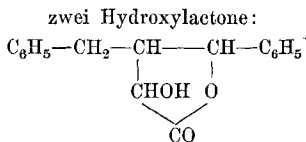
Schmelzp. 205°



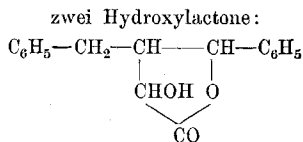
Schmelzp. 208°



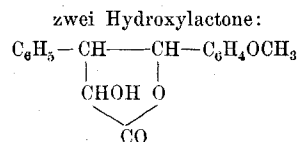
Schmelzp. 186°



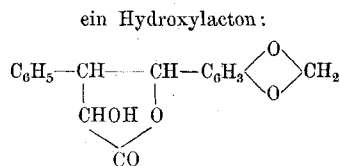
Schmelzp. 109–110° und 155–156°.



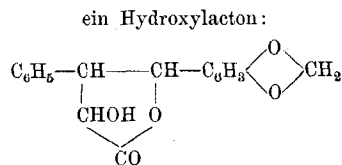
Schmelzp. 110° und 155°  
(Fedorowsky).



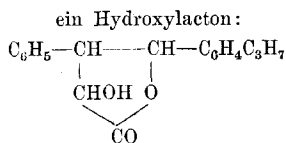
Schmelzp. 123° und 155°  
(Lattermann).



Schmelzp. 153°.

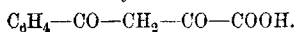


Schmelzp. 155° (Braun).

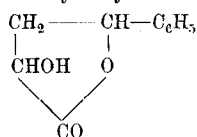


Schmelzp. 169° (Kehren).

aus der Benzoylbrenztraubensäure:



ein Hydroxylacton:



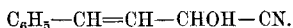
Schmelzp. 125° (Giloy).

Die Bildung der  $\alpha$ -Hydroxylactone aus den  $\alpha$ -Oxolactonen ist gleichzeitig ein Beweis für die Lactonnatur der Oxolactone.

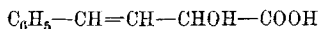
Ehe ich nun auf die Umlagerung der Hydroxylactone eingehen kann, muss ich erst auf die  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren eingehen, welche gleichfalls mit verdünnter Salzsäure gekocht in  $\gamma$ -Ketonsäuren übergehen.

### V. Ueber $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigte Säuren.

Zur Darstellung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren muss man theoretisch über die Cyanhydrine der ungesättigten Aldehyde gelangen können. Praktisch war diese Reaction schon seit geraumer Zeit und von einer Reihe von Forschern<sup>27)</sup> mit dem Zimmtaldehyd versucht worden. Wie die Untersuchungen zeigten, addirt der Zimmtaldehyd in normaler Weise Blausäure und das entstehende Cyanhydrin hat die Formel:



Bei der Verseifung durch Kochen mit Salzsäure entsteht aus diesem Cyanhydrin, wie zu erwarten, eine Säure der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , die man lange Zeit hindurch als die Phenyl- $\alpha$ -oxyisocrotonsäure der Formel:



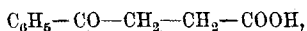
ansprach. Es ist dies um so merkwürdiger, als eine Reihe von Beobachtungen, die an dieser Säure gemacht wurden, durchaus nicht mit der obigen Formel in Einklang zu bringen waren.

<sup>27)</sup> Matsumoto, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, 1145 (1875); Peine, ebenda **17**, 2114 (1884); Tiemann und Biedermann, ebenda **24**, 4065 und 4074 (1891); E. Fischer und Stewart, ebenda **25**, 2555 (1892); Pulvermacher, ebenda **26**, 462 (1893).

Die Frage nach der Constitution dieser Säure wurde von Fittig aufs Neue aufgeworfen und beantwortet. Fittig<sup>28)</sup> hatte früher auf einem anderen Wege eine Säure der Formel

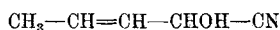


erhalten, die ihrer Bildung nach Benzoylpropionsäure war:

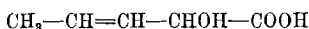


sie erwies sich identisch mit der auf anderem Wege erhaltenen Benzoylpropionsäure.

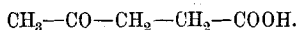
Bei der Bearbeitung dieser Säure fiel es ihm auf, dass die Beschreibung der isomeren Phenyl- $\alpha$ -oxyisacetonsäure in sehr vielen Punkten mit den bei der Benzoylpropionsäure gemachten Beobachtungen übereinstimmte; er verglich in Gemeinschaft mit Ginsberg<sup>29)</sup> beide Säuren mit einander und stellte ihre Identität fest. Bei der weiteren Untersuchung gelang es ihm durch Verseifung des Cyanhydrins in der Kälte die eigentliche Phenyl- $\alpha$ -oxyisocrotonsäure zu erhalten und von dieser zu zeigen, dass sie bei kurzem Kochen mit Salzsäure in die Benzoylpropionsäure übergeht. In Gemeinschaft mit Schaak<sup>30)</sup> konnte er dann weiter zeigen, dass aus dem Cyanhydrin des Crotonaldehyds:



durch Verseifung in der Kälte gleichfalls eine  $\alpha$ -hydroxy- $\beta$ -ungesättigte Säure der Formel:



entsteht, die bei weiterem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure ebenfalls die isomere  $\gamma$ -Ketonsäure, die Lävulinsäure liefert:



Vor den Untersuchungen von Fittig und Schaak hatte bereits Lobry de Bruyn<sup>31)</sup> die Addition von Blausäure an

<sup>28)</sup> Diese Annalen **256**, 81 (1889).

<sup>29)</sup> Diese Annalen **299**, 1 (1898).

<sup>30)</sup> Diese Annalen **299**, 1 (1898).

<sup>31)</sup> Bull. soc. chim. **42**, 159.

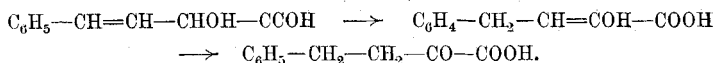
Crotonaldehyd untersucht, ohne aber die bei der Zersetzung des Cyanhydrins mit Salzsäure entstehende Säure der Formel:



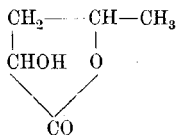
in ihrer Natur zu erkennen.

Weiter muss für die folgenden Betrachtungen erwähnt werden, dass die beiden von Fittig und Schülern untersuchten  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren bei der Bromaddition ein Mol. Brom aufnehmen und dabei übergeführt werden zunächst in ein Dibromid, welches aber leicht durch Verlust von Bromwasserstoff in ein Monobromlacton übergeht.

Ferner die Beobachtung, dass die wirkliche Phenyl- $\alpha$ -oxyisocrotonsäure beim Kochen mit verdünnter Natronlauge durch Wanderung der doppelten Kohlenstoffbindung nach der Carboxylgruppe hin in die isomere  $\alpha$ -Ketonsäure, die Benzylbrenztraubensäure übergeht:



Endlich muss erwähnt werden, dass bei der Umwandlung der  $\alpha$ -Hydroxyisocrotonsäure in Lävulinsäure als Nebenproduct ein Hydroxylacton aufgefunden wurde, welches damals als  $\alpha$ -Hydroxylacton der Formel:



aufgefasst werden konnte, das aber nach der jetzt vorliegenden Untersuchung von Lepère als ein  $\beta$ -Hydroxylacton angesehen werden muss, denn es gelang Lepère zu zeigen, dass aus dem Cyanhydrin des Aldols die beiden möglichen racemischen  $\alpha$ -Hydroxylactone entstehen, die aber verschieden sind von dem Lacton von Schaak.

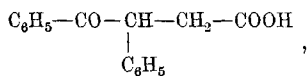
Wir haben also in den  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren eine zweite Kategorie von Substanzen, welche wie die  $\alpha$ -Hydroxylactone leicht in die  $\gamma$ -Ketonsäuren übergehen und es lag von

vornherein der Gedanke nahe, dass zwischen beiden Reactionen ein Zusammenhang bestehe.

Ehe ich aber auf die Besprechung dieser merkwürdigen Umlagerungen eingehe, will ich vorher die Besprechung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren zu Ende führen.

Wie schon erwähnt, verhalten sich die  $\alpha$ -Oxolactone bei der Reduction verschieden, je nachdem man als Reductionsmittel Natriumamalgam oder Zink und Eisessig anwendet. Natriumamalgam erzeugt, wie im letzten Abschnitte gezeigt,  $\alpha$ -Hydroxylactone. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig dagegen entstehen die Zinksalze von Säuren, welche mit den  $\alpha$ -Hydroxylactonen isomer sind. Die erste Säure dieser Art habe ich in Gemeinschaft mit Lux<sup>32)</sup> aus dem  $\alpha$ -Oxo-diphenylbutyrolacton dargestellt. Die so erhaltene Säure, welche bei 125° schmilzt, färbt Eisenchloridlösung nicht, sie löst sich unter Kohlensäureentwicklung in doppeltkohlensaurem Natron und kommt auf Zusatz von Salzsäure wieder unverändert heraus. Durch Umsetzung des Silbersalzes mit Jodmethyl, als durch Behandlung einer methylalkoholischen Lösung mit Salzsäuregas, entsteht ein und derselbe in feinen Nadeln vom Schmelzpt. 89° krystallisirende Ester, der durch Verseifung wieder in die Säure zurückverwandelt wird.

Bei kurzem Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht daraus das von Klingemann zuerst erhaltene Diphenylcrotonlacton, bei längerem Kochen dagegen wird die isomere  $\gamma$ -Keton-säure, die Desylessigsäure:

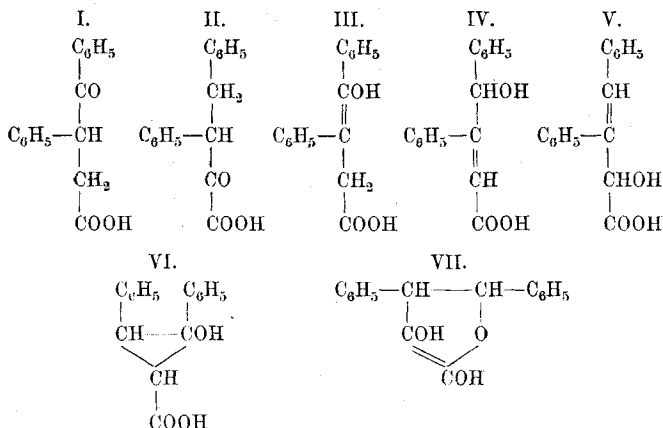


erhalten. Endlich addirt die Säure Brom und verwandelt sich dabei in zwei bromhaltige Substanzen, die der geringen Menge wegen damals nicht genauer untersucht werden konnten.

<sup>32)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2227 (1898).

*Constitution der Säure  $C_{16}H_{14}O_3$ .*

Für eine Säure der Formel:

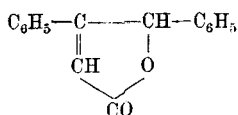
welche nach ihrer Bildung aus dem  $\alpha$ -Oxidiphenylbutyrolacton zwei Phenylgruppen enthält, sind folgende Formeln möglich:

Da die Säure grundverschieden ist von der Desylessigsäure, aber leicht in diese übergeht, so fällt Formel I ausser Betracht. Ebenso fällt die Formel II weg. Erstens deshalb, weil nach der Untersuchung von Fittig die analog constituirte Benzylbrenztraubensäure beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nicht in Benzoylpropionsäure übergeht und daher auch nicht anzunehmen ist, dass eine nach Formel II constituirte Säure in Desylessigsäure überführbar wäre. Ferner aber musste eine nach II constituirte Säure als substituirtes Phenylbrenztraubensäure mit Eisenchlorid eine Färbung ergeben, was jedoch nicht der Fall ist.

Formel III fällt weg, da eine solche Säure nach der Erlenmeyer'schen Regel nicht existenzfähig ist.

Formel IV hat Thiele<sup>33)</sup> als Ausdruck der Constitution meiner Säure für möglich gehalten. Eine Säure dieser Constitution muss leicht in ein Diphenylcrotonlacton der Formel:

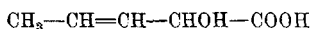
<sup>33)</sup> Diese Annalen **303**, 217 (1898).



überführbar sein. Wie erwähnt, geht die Säure allerdings leicht in das Klingemann'sche Diphenylcrotonlacton über und dieses Lacton hat nach den neuesten Untersuchungen von Thiele<sup>34)</sup> die obige Formel eines  $\alpha\beta$ -ungesättigten Lactons. Trotzdem lässt sich auch die Möglichkeit der Formel IV leicht ausscheiden. Denn da das obige Lacton durch Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade sehr leicht in Desylessigsäure übergeht, so müsste die Säure, falls sie die Formel IV hätte, als die diesem Lacton zu Grunde liegende Säure, unter denselben Bedingungen in Desylessigsäure übergehen, was jedoch nicht der Fall ist.

Eine Substanz der Formel VII müsste als ein Diphenyldihydroxydihydrofuran zwei Metallatome zu binden im Stande sein und müsste bei stärkerem Erhitzen mit Alkalien in die Salze einer  $\alpha\gamma$ -Dihydroxysäure verwandelt werden können, aus welchen dann beim Ansäuern ein  $\alpha$ -Hydroxylacton entstehen müsste. Da sich die Säure aber ganz anders verhält, so fällt auch diese Formel weg und es bleiben nur die Formeln V und VI übrig.

Die Formel V hatte ich früher auf Grund folgender Ueberlegung ausschalten zu müssen geglaubt. Ausgehend von der Ansicht, dass die von Fittig beobachteten Umwandlungen der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren über die  $\alpha$ -Hydroxylactone erfolge, hatte ich gezeigt, dass die beiden  $\alpha$ -Hydroxy- $\beta\gamma$ -diphenylbutyrolactone thatsächlich leicht in die  $\gamma$ -Ketonsäure verwandelt werden können, eine Beobachtung, welche die Richtigkeit meiner Ansicht zu bestätigen schien. Ferner hatte, wie schon erwähnt, Schaak bei der Umwandlung der Säure



<sup>34)</sup> Diese Annalen **319**, 155 (1901).



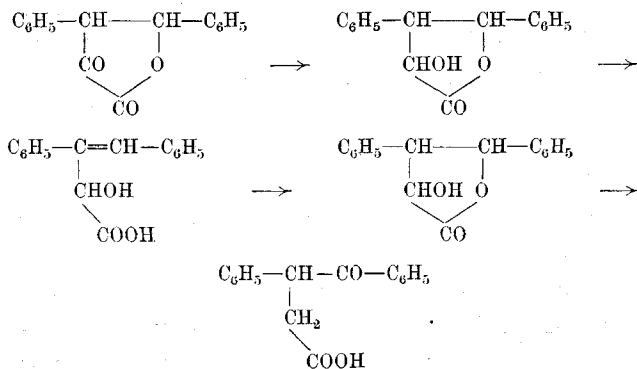
neben der Lävulinsäure ein Hydroxylacton erhalten, welches man nach den damaligen Kenntnissen als  $\alpha$ -Hydroxylacton auffassen konnte, bis die Arbeit von Lepère die beiden möglichen  $\alpha$ -Hydroxylactone kennen lehrte und ihre Verschiedenheit von dem Schaak'schen Lacton feststellte.

Also auf Grund der Schaak'schen Untersuchung erschien damals die Ansicht wohl gerechtfertigt, dass die Umwandlung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren über die  $\alpha$ -Hydroxylactone erfolge.

Da nun die in Gemeinschaft mit Lux untersuchte Säure



bei der Reduction des  $\alpha$ -Oxidiphenylbutyrolactons entsteht und damals die Ansicht nahe lag, dass sich dieselbe aus primär gebildetem  $\alpha$ -Hydroxylacton gebildet habe, da aber gleichzeitig bei der Reaction Desylessigsäure gebildet war, so hätte man für die Bildung der Desylessigsäure aus dem  $\alpha$ -Oxolacton die folgende Reactionsfolge annehmen müssen:



Eine solche Reactionsfolge erscheint aber unmöglich, somit musste auch die Formel V fallen und es blieb nur die Möglichkeit der Formel VI, welche ich früher unter Vorbehalt angenommen habe.

Wenn sich nun in der Folge, wie gleich zu beschreiben sein wird, herausgestellt hat, dass die Säure



dennoch der Formel V entspricht, so muss daraus gefolgert werden, dass entweder die Hydroxylactone nicht Zwischenproducte darstellen bei der Umwandlung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in die  $\gamma$ -Ketonensäuren, oder aber, dass die Hydroxylactone nicht Vorproducte sind bei der Bildung dieser Säuren bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone mit Zinkstaub und Eisessig.

Bei der Wichtigkeit, welche diese Säuren für die Beurteilung dieser merkwürdigen Umlagerungen in die  $\gamma$ -Ketonensäuren besitzen, habe ich neuerdings zusammen mit Herrn Arbenz<sup>35)</sup> das Studium der aus dem  $\alpha$ -Oxidiphenylbutyrolacton entstehenden Säure vom Schmelzp. 125° von Neuem wieder aufgenommen.

Da die Möglichkeit der anderen Formeln im Vorstehenden genügend ausgeschlossen ist, handelte es sich nur mehr auf Grund von Reactionen eine Auswahl zu treffen zwischen den Formeln V und VI. Es gelang dies auf Grund des Verhaltens der Säure gegen Brom einerseits und andererseits gegen kochende Natronlauge.

Wie bereits Lux gefunden hatte, addirt die Säure ein Mol. Brom. Es zeigte sich jedoch, dass bereits beim Abdampfen der Chloroformlösung, in welcher die Addition vorgenommen worden war, bei gewöhnlicher Temperatur Abspaltung von Bromwasserstoff stattfand. Krystallisirt man den Verdunstungsrückstand vorsichtig aus Chloroform um, so erhält man, wie schon Lux gefunden hatte, zweierlei Krystalle, die einen asbestähnliche, verfilzte Nadeln, die anderen durchsichtige, farblose Krystalle.

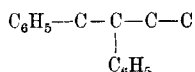
Krystallisirt man beide Arten von Krystallen öfters aus Chloroform oder besser aus verdünntem Alkohol um, so erhält man einen ganz anderen, einheitlichen, in derben Nadeln krystallisirten Körper, der sich, wie sein Schmelzpunkt, die Grünfärbung mit Eisenchlorid und die Mischprobe mit  $\alpha$ -Oxidiphenyl-

<sup>35)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 916 (1903).

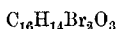
butyrolacton zeigt, identisch mit diesem Lacton erweist, die alkoholische Mutterlauge riecht stark nach Bromäthyl, ein Zeichen, dass bei der Krystallisation sich Bromwasserstoff abgespalten hat.

Es lässt sich also auf diesem Wege die durch Zinkstaub und Eisessig erzielte Reduction durch die Behandlung mit Brom einfach wieder rückgängig machen.

Trotz der leichten Zersetzlichkeit der zuerst entstandenen gebromten Producte gelang es, wenn auch mit vieler Mühe, durch Auslesen eine Trennung zu bewirken. Da die Producte bereits beim Aufbewahren Bromwasserstoff verlieren, so konnten keine genauen Analysen erhalten werden. Nachdem aber die beiden Körper sowohl aus dem  $\alpha$ -Oxidiphenylbutyrolacton entstanden sind und so leicht wieder in dieses Lacton übergehen, woraus hervorgeht, dass sie beide die Kohlenstoffkette:



unversehrt enthalten, so genügen die Analysen vollkommen, um für den einen Körper die Formel:

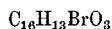


und für den anderen die Formel:



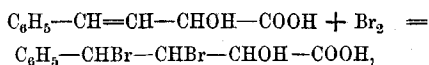
aufzustellen.

Die derben Krystalle stellen auf Grund der Analyse den Körper der ersten Formel dar. Der Körper reagirt stark sauer und ist daher als das Dibromid einer Säure aufzufassen, während die asbestähnlichen Nadeln die Zusammensetzung

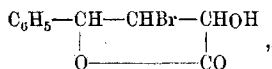


besitzen. Da sie neutral reagiren, so müssen sie als Monobromlacton aufgefasst werden.

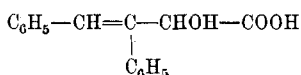
Dieses Verhalten der Säure gegenüber Brom steht in voller Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Fittig bei der Behandlung der Phenyl- $\alpha$ -oxycrotonsäure, welche ebenfalls ein Mol. Brom addirt unter Bildung des Dibromids:



welches dann leicht Bromwasserstoff verliert unter Bildung des Monobromlactons:



so dass man der Säure  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$  auch die analoge Constitution, nämlich:



zuschreiben muss.

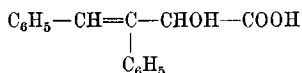
Nicht weniger beweisend für die Constitution der Säure ist ihr Verhalten gegen kochende Natronlauge. Bei kurzem Erwärmen der Säure mit Natronlauge liess sich keine Veränderung wahrnehmen, erst bei anhaltendem Kochen mit concentrirter Natronlauge beobachtet man das Auftreten eines mit Wasserdämpfen flüchtigen Oels, welches nach frischen Baumschwämmen riecht. Dasselbe liess sich, als es sich nicht mehr vermehrte, mit Wasserdampf abdestilliren, wobei es im Kühler erstarrte.

Die Untersuchung ergab durch Schmelzpunkt und Mischprobe die Identität mit Dibenzyl. In der alkalischen Lösung liess sich eine reichliche Menge von Oxalsäure nachweisen. Demnach zerfällt die Säure gemäss der Gleichung:



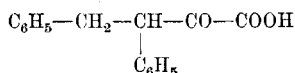
in Dibenzyl und Oxalsäure.

Durch einfache Wasseraufnahme lässt sich allerdings die Zersetzung der Säure:



in Dibenzyl und Oxalsäure nicht verstehen. Die Zersetzung wird aber sofort verständlich, wenn man sich daran erinnert, dass die analog zusammengesetzte Phenyl- $\alpha$ -oxyisocrotonsäure von Fittig beim Kochen mit Natronlauge in Benzylbrenztrauben-

säure übergeht. Dieselbe Umlagerung führt dann bei obiger Säure zur Benzylbrenztraubensäure:



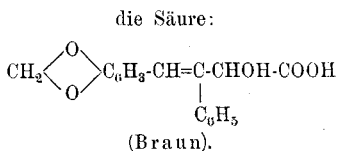
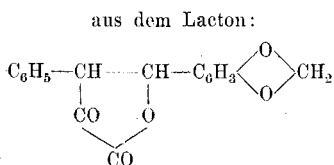
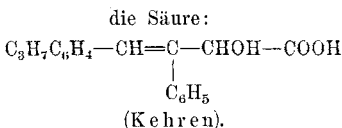
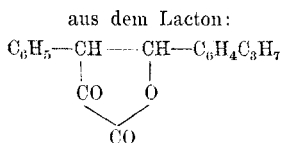
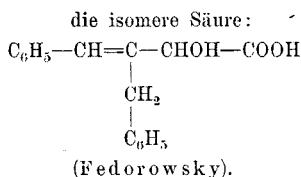
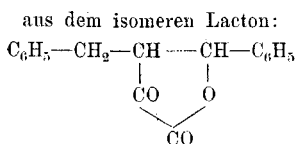
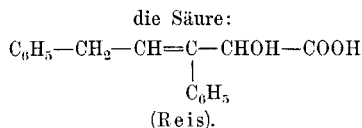
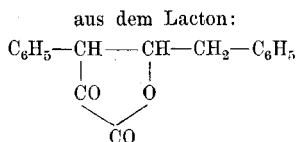
die aber offenbar nicht beständig ist, sondern in dem Maasse, wie sie entsteht, gleich weiter zersetzt wird in Dibenzyl und Oxalsäure.

Mit der Erkenntniss der Constitution der Säure



als  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure ist ein zweiter Weg gefunden, um zu Säuren dieser Kategorie zu gelangen, der es gestattet eine viel grössere Anzahl dieser Säuren zu erhalten, als die Addition von Blausäure an ungesättigte Aldehyde.

Auf demselben wurden die folgenden Säuren aus den entsprechenden Oxolactonen gewonnen:



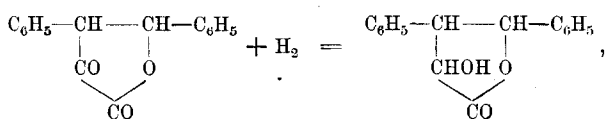


Säuren höher liegt, als der der  $\gamma$ -Ketonsäuren, in anderen Fällen das Umgekehrte stattfindet.

Ehe ich nun zur Besprechung der dritten erst neuerdings aufgefundenen synthetischen Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren übergehe, erscheint es angezeigt, erst auf die Bildung dieser Säuren bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone mit Zinkstaub und Eisessig einzugehen.

*Ueber die Bildung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren bei der Reduction von  $\alpha$ -Oxolactonen mit Zinkstaub und Eisessig.*

Dass Reductionsmittel verschieden zu wirken im Stande sind, ist wohl lange bekannt, trotzdem muss es auffallend erscheinen, dass bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone, je nachdem man mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und Eisessig reducirt, zwei ganz verschiedenen Körperklassen angehörende Verbindungen entstehen und zwar derart, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, einen genetischen Zusammenhang zwischen den beiden Reductionsproducten zu liefern. Die Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone zu den  $\alpha$ -Hydroxylactonen ist leicht zu verstehen,

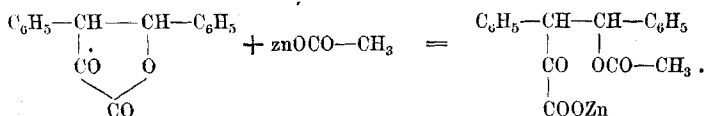


d. h. die  $\alpha$ -Ketongruppe nimmt in normaler Weise Wasserstoff auf und geht dabei über in die Gruppe  $\text{CHOH}$ . Dass diese Reduction nicht bei geschlossenem Lactonringe stattfindet, ergibt sich daraus, dass am Ende der Reduction im Reactionsgemisch das Natriumsalz der  $\alpha\gamma$ -Dihydroxysäure gelöst enthalten ist.

Offenbar ist der Verlauf der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone zu den  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren sehr viel complicirter, als der bei der Reduction zu den Hydroxylactonen.

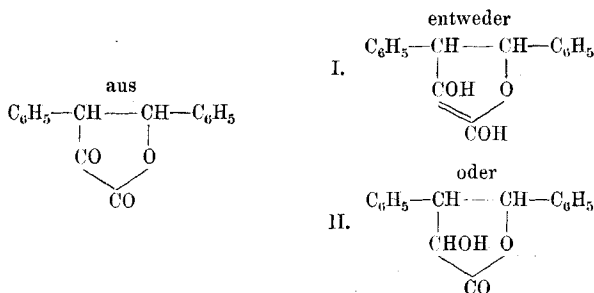
Bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig bilden sich Säuren, man hat daher anzunehmen, dass bei der Reaction ebenfalls der Lactonring aufgespalten wird. Diese Aufspaltung

kann nun entweder vor oder nach der Addition von Wasserstoff stattfinden. Als aufspaltendes Agens könnte zunächst das bei der Reaction entstehende Zinkacetat angesehen werden. Wie nun besondere Versuche zeigten, die des Oefteren zusammen mit den Herren Lux und Reis angestellt wurden, bleibt sowohl das  $\alpha$ -Oxidiphenylbutyrolacton als das  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolacton bei vielstündigem Kochen mit Zinkacetat und Eisessig völlig unverändert. Dadurch erscheint die Möglichkeit der folgenden Reaction ausgeschlossen:



Danach musste die Reduction zunächst bei geschlossenem Lactonringe vor sich gehen.

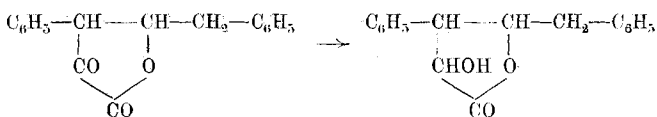
Unter dieser Voraussetzung konnte sich bilden:



Körper der Formel I liessen sich bei keiner der studirten Reactionen auffinden. Wenn sie sich auch in erster Reactionsphase bildeten, so ist es sehr wahrscheinlich, dass sie in dieser Form nicht bestehen bleiben, sondern der Erlenmeyer'schen Regel folgend, in die Körper der Formel II d. i. in die  $\alpha$ -Hydroxylactone umgelagert werden.

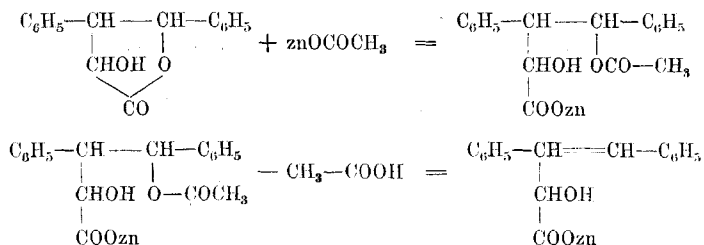
Trotz genauester Untersuchung liess sich bei allen studirten Reductionen nur in einem Falle die Bildung eines Hydroxylactons nachweisen, nämlich bei der Reduction des  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -benzylbutyrolactons mit Zinkstaub und Eisessig.



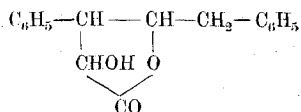


Man könnte hiernach versucht sein, anzunehmen, dass auch bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone mit Zinkstaub und Eisessig in erster Phase  $\alpha$ -Hydroxylactone entstehen, die dann weiter in die  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren übergeführt würden.

Wenn die  $\alpha$ -Hydroxylactone die ersten Producte der Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig auf die  $\alpha$ -Oxolactone sind, so müssten dieselben bei der Einwirkung von Zinkacetat und Eisessig in die zugehörigen  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren verwandelt werden können:

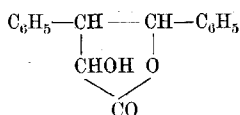


Eine grosse Reihe von Versuchen, fertig gebildete  $\alpha$ -Hydroxylactone durch Kochen mit Zinkacetat und Eisessig in die ungesättigten Säuren überzuführen, ergaben alle ein negatives Resultat, so dass daraus zu schliessen ist, dass die  $\alpha$ -Hydroxylactone nicht die ersten Reductionsproducte vorstellen. Danach muss das in dem einen Falle entstandene  $\alpha$ -Hydroxylacton:

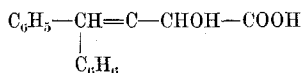


als Nebenproduct aufgefasst werden.

Endlich wurde noch ein Versuch ausgeführt, fertiges  $\alpha$ -Hydroxylacton der Formel:



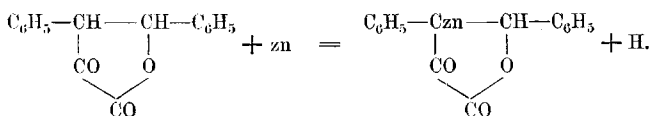
durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig in das Zinksalz der ungesättigten Säure:



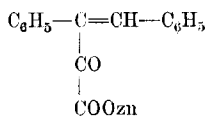
überzuführen. Da auch dieser Versuch nicht die Spur der ungesättigten Säure ergab, ist mit Sicherheit anzunehmen, dass bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone mit Zinkstaub und Eisessig nicht zuerst  $\alpha$ -Hydroxylactone entstehen.

Als einzige Möglichkeit für den Reactionsverlauf bei der Einwirkung von Zink und Eisessig auf die  $\alpha$ -Oxolactone bleibt daher nur noch die folgende:

Nicht das Zinkacetat, sondern das Zink selbst greift in erster Linie das  $\alpha$ -Oxolacton an, unter Bildung einer Zinkverbindung:



Die so entstehende Zinkverbindung kann sich nun beim Erhitzen umlagern in das Zinksalz der Formel:



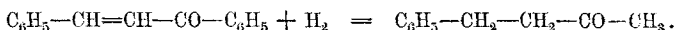
und dieses Zinksalz wird dann in dem Maasse, wie es entsteht zu dem Zinksalz der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure reducirt.

Freilich sprachen gegen diesen Reductionsverlauf eine Reihe von bekannten Thatsachen. Es erschien daher von grosser Wichtigkeit, die Frage nach der Reduction der  $\beta\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Ketonsäuren experimentell zu prüfen.

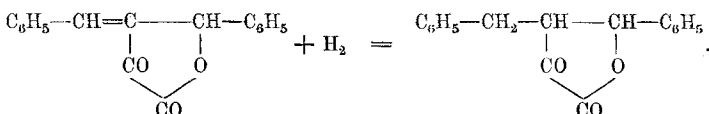
Die  $\beta\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Ketonsäuren enthalten dieselbe Gruppe, wie das Benzalaceton, nämlich:



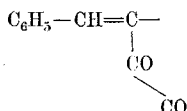
Von den ungesättigten Ketonen dieser Formel wurde nachgewiesen, dass sie bei der Reduction die gesättigten Ketone ergeben<sup>38)</sup>:



In Uebereinstimmung mit diesem Reductionsverlaufe bei dem Benzalaceton steht auch der in Gemeinschaft mit Fedorowsky von mir entdeckte Reductionsverlauf bei dem  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -benzyliden- $\gamma$ -phenylbutyrolacton, welches wie folgt reducirt wird:



Dieses erstere Lacton enthält dieselbe Gruppe wie die  $\beta\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Ketonsäuren:



und seine Reductionsweise sollte beweisend sein für die Reductionsweise der ungesättigten  $\alpha$ -Ketonsäuren. Andererseits aber erscheint der zuletzt angenommene Reactionsverlauf bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone mit Zink und Eisessig so zwingend, dass es unbedingt erforderlich erschien, die Reduction der  $\beta\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Ketonsäuren zu studiren. Wie schon erwähnt ist nach den Untersuchungen von Claisen und Baeyer die Brenztraubensäure im Stande solche ungesättigte  $\alpha$ -Ketonsäuren zu liefern. Die von Baeyer erhaltene o-Nitrocinnamylameisensäure erschien indessen wegen ihrer Nitrogruppe für diese Reductionsreactionen nicht besonders geeignet, während die von Claisen erhaltene Cinnamylameisensäure der Beschrei-

<sup>38)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 1886 (1890); **29**, 375 (1896).

bung nach sehr wenig einladende Eigenschaften zeigt. Trotzdem habe ich zusammen mit Herrn Stirn das Studium der letzteren Säure wieder aufgenommen.

*Ueber die Entstehung und Reduction  $\beta\gamma$ -ungesättigter  
 $\alpha$ -Ketonsäuren.*

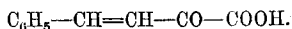
Bei den ersten Darstellungen der Cinnamylameisensäure wurde, genau den Angaben Claisen's entsprechend, diese Säure als gelblich gefärbtes Oel erhalten. Die Trennung der Säure von den nebenher entstandenen Producten und von unverändertem Benzaldehyd wird durch Lösung der gebildeten Säure in Soda bewerkstelligt. Als wir nun in der Folge solche Natriumsalze in überschüssiger Sodalösung längere Zeit stehen liessen, so erhielten wir bei dem darauffolgenden Ansäuern ein Oel, welches alsbald theilweise oder ganz in schöne, glänzende, gelbe Blättchen überging. Die Analyse der lufttrocknen Substanz ergab die Zusammensetzung



Unter dem Exsiccator aber verlor der Körper die einem Molgew. Wasser entsprechende Gewichtsmenge und ergab dann bei der Analyse die Zusammensetzung:



d. i. die Formel der Cinnamylameisensäure:



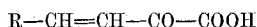
Mit dieser Formel in Uebereinstimmung stehen die folgenden Reactionen des Körpers. Beim Kochen mit Natronlauge spaltet sich Benzaldehyd ab. Mit Phenylhydrazin erhält man ein orangegelb gefärbtes Hydrazon der Formel:



In Chloroformlösung addirt die Verbindung ein Mol. Brom. Danach ist nicht daran zu zweifeln, dass die Verbindung Cinnamylameisensäure vorstellt. Die von Claisen zuerst erhaltene ölige Säure ist wahrscheinlich eine andere Modification der Cinnamylameisensäure.

Da jedoch auf dem angegebenen Wege grössere Mengen der Säure nicht zu erhalten waren, versuchte ich die Säure durch Condensation mit Natronlauge zu erhalten, zumal die vorher erhaltene Säure durch die Wirkung des Alkalis aus der obigen Säure entstanden sein musste.

Wie bereits mitgetheilt<sup>39)</sup>, gelingt es vorzüglich auf diesem Wege die reine feste Cinnamylameisensäure zu erhalten. Die weitere Untersuchung ergab, dass auch die anderen aromatischen Aldehyde auf diesem Wege mit der Brenztraubensäure zu prachtvoll gelb bis orangegelb gefärbten Säuren der allgemeinen Formel:

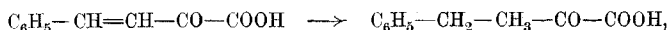


zusammentreten, über welche ich bald zu berichten gedenke.

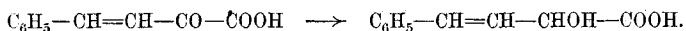
Nachdem es so gelungen war, eine  $\beta\gamma$ -ungesättigte  $\alpha$ -Keton-säure in reinster Form zu erhalten, wurde nun untersucht, wie sich dieselbe bei der Reduction verhält.

Als besonders günstiges Moment für diese Untersuchung ist der Umstand zu erwähnen, dass die beiden voraussichtlich bei der Reduction entstehenden Säuren bereits durch die Untersuchungen von Fittig<sup>40)</sup> und W. Wislicenus<sup>41)</sup> bekannt waren.

Entweder wurde der Wasserstoff an die Cinnamylameisensäure so addirt, wie bei dem Benzalaceton und dem  $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -benzyliden- $\gamma$ -phenylbutyrolacton, dann musste die von Fittig und Wislicenus untersuchte Benzylbrenztraubensäure entstehen:



oder aber es wurde die Ketongruppe reducirt und dann war die Bildung der von Fittig aus dem Cyanhydrin des Zimmtaldehyds erhaltenen Phenyl- $\alpha$ -oxyisocrotonsäure zu erwarten:



<sup>39)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 2517 (1903).

<sup>40)</sup> loc. cit.

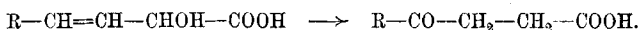
<sup>41)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3133 (1898).

Der Versuch hat gelehrt, dass die reine Cinnamylameisensäure nur an der Ketongruppe reducirt wird, unter Bildung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure, welche, wie ihr Schmelzpunkt  $137^{\circ}$  und der leichte Uebergang in Benzoylpropionsäure zeigt, identisch ist mit der Fittig'schen Phenyloxyisocrotonsäure. Diese Thatsache spricht sehr zu Gunsten der Ansicht, dass bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone zu den  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren intermediär die Bildung  $\beta\gamma$ -ungesättigter  $\alpha$ -Ketonsäuren stattfindet.

Mit der Auffindung der Darstellungsmethode der  $\beta\gamma$ -ungesättigten  $\alpha$ -Ketonsäure und ihrer Reduction zu den  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren ist ein dritter neuer Weg gefunden, solche Säuren zu erhalten. Nachdem aber diese Säuren mit Salzsäure so leicht in  $\gamma$ -Ketonsäuren, mit Alkali in  $\alpha$ -Keton säuren übergehen, so hat man hier eine neue Methode zu verzeichnen zur Darstellung bestimmter  $\gamma$ - resp.  $\alpha$ -Ketonsäuren.

## VI. Ueber den Reactionsmechanismus bei der Umwandlung der $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in die $\gamma$ -Ketonsäuren.

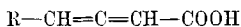
Für den Uebergang der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in  $\gamma$ -Ketonsäuren existiren von vornherein die folgenden Möglichkeiten:



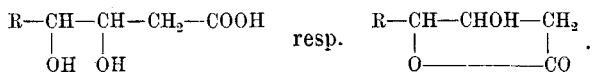
Entweder wird zuerst der Sauerstoff in  $\alpha$ -Stellung weggenommen. Diese Wegnahme von Sauerstoff ist nur derart denkbar, dass die Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatom aus dem Molekül als Wasser austritt.

Die Abspaltung von Wasser kann in zweierlei Weise erfolgen: erstens, indem OH in  $\alpha$ -Stellung mit H in  $\beta$ -Stellung oder zweitens, indem OH in  $\alpha$ -Stellung mit Wasserstoff in  $\beta$ -Stellung austritt.

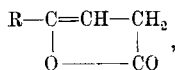
Im ersten Falle würde sich eine doppelt ungesättigte Säure der Formel:



bilden, die dann zwei Mol. Wasser addiren könnte unter Bildung von:

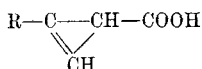


Aus dem  $\beta$ -Hydroxylacton könnte dann wieder Wasser abgespalten werden unter Bildung eines  $\beta\gamma$ -ungesättigten Lactons:



welches dann unter Wasseraufnahme in leicht verständlicher Weise in die  $\gamma$ -Ketonsäure übergehen könnte.

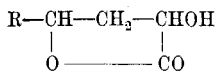
Im zweiten Falle musste sich eine Säure der Formel:



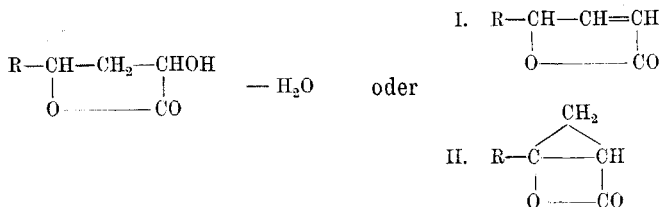
bilden.

Die Annahme einer solchen Wasserabspaltung ist aber wegen ihrer Unwahrscheinlichkeit direct von der Hand zu weisen.

Die zweite Möglichkeit beruht nun darauf, dass bei noch vorhandenem Sauerstoff in  $\alpha$ -Stellung in  $\gamma$ -Stellung Sauerstoff zugeführt wird. In diesem Falle musste in erster Reactionsphase ein  $\alpha$ -Hydroxylacton entstehen:



Aus diesem musste dann in zweiter Linie das  $\alpha$ -Hydroxyl als Wasser austreten. Der Wasseraustritt kann wieder in zweierlei Weise gedacht werden:

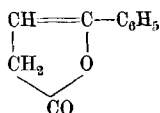


Aus dem Lacton I, wie aus dem Lacton II könnte dann durch Umlagerung das  $\beta\gamma$ -ungesättigte Lacton und daraus die  $\gamma$ -Ketonsäure entstehen.

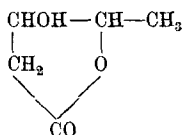
Das Experiment musste nun zwischen diesen Möglichkeiten entscheiden.

Zu Gunsten der ersten Möglichkeit hat sich Fittig entschieden.

Derselbe hatte bei der Umlagerung der Phenyl- $\alpha$ -Oxyisocrotonsäure als Zwischenproduct das ungesättigte Lacton:

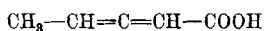


erhalten. Bei der Umwandlung der Oxypentensäure in Lävulin säure hatte er mit Schaak ein Hydroxylacton beobachtet, welches er als  $\beta$ -Hydroxylacton auffasst:



Die Richtigkeit dieser Auffassung bewies später Lepère.

Ausser dem Hydroxylacton beobachteten Fittig und Schaak noch eine flüchtige Säure und stellten für dieselbe ohne analytischen Beleg die Formel:



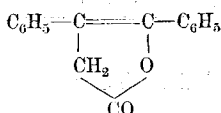
auf.

Beide Körper werden als Zwischenproducte aufgefasst, obwohl sie natürlich ebenso gut Nebenproducte sein können.

Gleichzeitig mit den vorerwähnten Untersuchungen wurden die Versuche von Erlenmeyer jun. und Lux ausgeführt über die Reduction des  $\alpha$ -Oxy- $\beta\gamma$ -diphenylbutyrolactons. Die bei der Reduction mit Natriumamalgam daraus entstehenden  $\alpha$ -Hydroxylactone ergaben beim Kochen mit Salzsäure die  $\gamma$ -Ketonsäure, die Desylessigsäure. Als Zwischenproduct liess sich, wie bei der Umwandlung der Phenyl- $\alpha$ -oxyisocrotonsäure in Benzoyl-

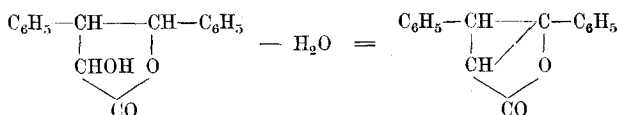


propionsäure, die Bildung eines ungesättigten Lactons nachweisen. Es war dies das von Klingemann durch Wasserabspaltung aus der Desylessigsäure erhaltene Diphenylcrotonlacton, dem man damals ganz allgemein, in Uebereinstimmung mit Klingemann, die Formel:

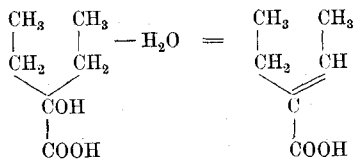


zuschrieb.

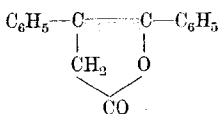
Diese Resultate führten Erlenmeyer jun. zur Annahme der zweiten der obigen Möglichkeiten, welche besagt, dass aus den  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren zuerst ein  $\alpha$ -Hydroxylacton entsteht, welches dann weiter Wasser verliert. Von den beiden Möglichkeiten des Wasseraustritts nimmt Erlenmeyer jun. die zweite an:



und zwar deshalb, weil eine Abspaltung von OH in  $\alpha$ -Stellung mit H in  $\beta$ -Stellung bisher nur bei solchen Körpern beobachtet war, bei denen neben der OH-Gruppe an demselben Kohlenstoffatom sich noch ein Kohlenwasserstoffradical befand wie z. B.

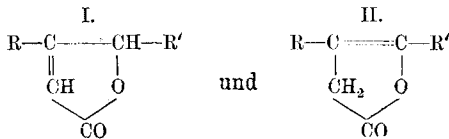


Das Lacton mit dem Trimethylenringe sollte sich dann gleich weiter umlagern in das Diphenylcrotonlacton:

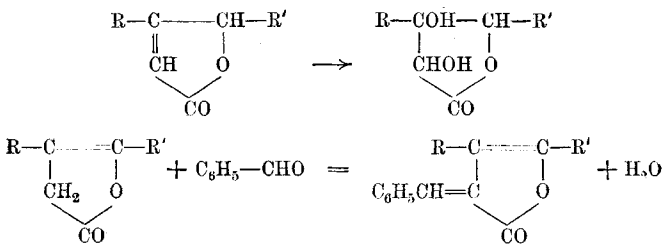


In eine neue Phase trat die Frage nach diesen merkwürdigen Umlagerungen durch die bald darauffolgenden, schönen Untersuchungen von Thiele.

Derselbe zeigte, dass den  $\gamma$ -Ketonsäuren je zwei structurisomere ungesättigte Crotonlactone entsprechen, welche durch die allgemeinen Formeln:



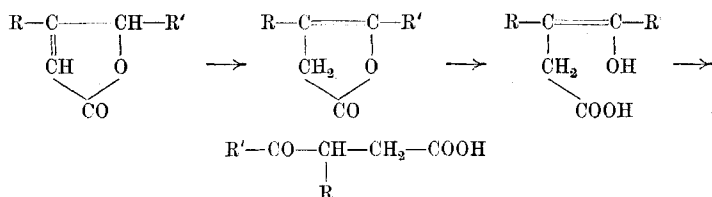
ausgedrückt werden müssen. Die Strukturverschiedenheit liess sich dadurch nachweisen, dass die nach I constituirten ungesättigten Lactone bei der Oxydation Dihydroxylactone ergeben, während sich die nach II constituirten Lactone mit Benzaldehyd leicht zu Condensationsproducten von schöner gelber Farbe verbinden:



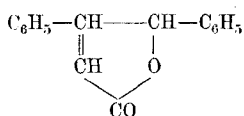
Beide Arten von Lactonen gehen nun, wie Thiele fand, sowohl durch Säuren als durch Alkalien leicht in dieselbe  $\gamma$ -Ketonsäure über.

Von beiden Lactonen ist eines stets labil und lässt sich leicht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das andere stabile verwandeln. Während aber in einigen Fällen das  $\beta\gamma$ -ungesättigte Lacton das labile und das  $\alpha\beta$ -ungesättigte Lacton das stabile ist, findet in anderen Fällen das Umgekehrte statt. Weiter muss man aber annehmen, dass auch die stabilen Lactone wieder rückwärts in die labilen verwandelt werden können. Diese Rückverwandlung findet offenbar statt, wenn ein stabiles

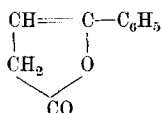
$\alpha\beta$ -ungesättigtes Lacton beim Kochen mit Salzsäure in die  $\gamma$ -Ketonsäure verwandelt wird:



Als besonders wichtig für die weitere Betrachtung ist die von Thiele festgestellte Thatsache, dass dem lange bekannten Klingemann'schen Lacton die Formel:

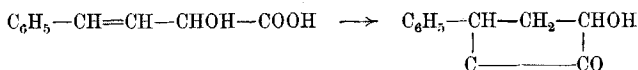


zukommt, während das von Fittig beobachtete Phenylcrotonlacton, das als Zwischenproduct bei der Umwandlung der Phenyl- $\alpha$ -oxyisocrotonsäure in Benzoylpropionsäure auftritt, die Formel:

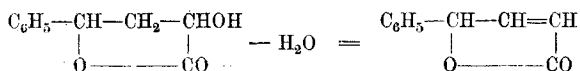


besitzt.

Auf Grund dieser Ergebnisse schließt sich Thiele insofern meiner Ansicht über die Umwandlung von  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren an, als er annimmt, dass diese Säuren in erster Reactionsphase in  $\alpha$ -Hydroxylactone übergehen, z. B.:

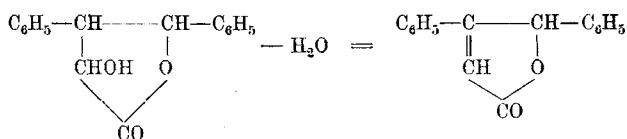


Bezüglich der Wasserabspaltung aus diesen Lactonen macht aber dann Thiele die von meiner Ansicht abweichende Annahme, dass dieselbe in der folgenden Weise erfolge:



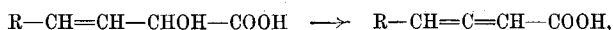
Das so gebildete  $\alpha\beta$ -ungesättigte Lacton geht dann nach Thiele über das  $\beta\gamma$ -ungesättigte Lacton in die  $\gamma$ -Ketonsäure über.

Einen Beweis für diese Annahme erblickt Thiele in der Bildung des Klingemann'schen Lactons aus den beiden Hydroxylactonen von Erlenmeyer jun. und Lux:

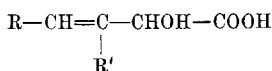


Nach dem Folgenden wird man allerdings nicht umhin können, diese Auffassung von Thiele über die Wasserabspaltung bei  $\alpha$ -Hydroxylactonen anzunehmen.

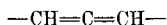
Dass die Hypothese von Fittig, wonach bei dem Uebergange der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in  $\gamma$ -Ketonsäuren doppelt ungesättigte Säuren als Zwischenproducte entstehen sollen:



keine allgemeine Gültigkeit besitzt, lässt sich leicht beweisen. Der Beweis ist dadurch erbracht, dass die von mir aus den Oxolactonen durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entstehenden Säuren die Constitution:



besitzen. Wie sich gezeigt hat, gehen alle diese Säuren leicht in die  $\gamma$ -Ketonsäuren über. Da sie aber alle zum Unterschied von den zwei von Fittig untersuchten Säuren in  $\beta$ -Stellung ein Radical an Stelle von Wasserstoff enthalten, so ist bei diesen Säuren die Bildung doppelt ungesättigter Säuren mit der Gruppe:



als Zwischenproducte unmöglich.

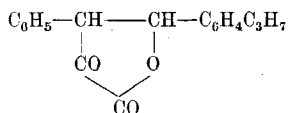
Aber auch die Annahme, dass bei der Umwandlung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in die  $\gamma$ -Ketonsäuren zu-

erst  $\alpha$ -Hydroxylactone als Zwischenproducte entstehen, eine Annahme, die auf den ersten Blick so sehr plausibel erschien, lässt sich auf Grund der folgenden Beobachtungen nicht mehr länger aufrecht erhalten.

Wie oben gezeigt, lassen sich alle aus den  $\alpha$ -Oxolactonen durch Zinkstaubreduction entstehenden  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in die isomeren  $\gamma$ -Ketonsäuren verwandeln. Dieselben  $\alpha$ -Oxolactone ergaben aber durchweg bei der Reduction mit Natriumamalgam  $\alpha$ -Hydroxylactone. Bei der Untersuchung derselben zeigte es sich nun, dass nur einige von ihnen, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure, in die zugehörigen  $\gamma$ -Ketonsäuren verwandelt werden. Es ergibt sich daraus mit aller Sicherheit, dass bei der Umwandlung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in  $\gamma$ -Ketonsäuren die  $\alpha$ -Hydroxylactone nicht Zwischenproducte sein können.

Die Beschreibung eines Beispiels mag genügen, um die Richtigkeit dieser Schlussfolgerung zu erhärten.

Wie schon erwähnt<sup>42)</sup> habe ich zusammen mit Herrn Kehren bei der Condensation von Cuminol mit Phenylbrenztraubensäure zwei stereoisomere  $\alpha$ -Oxolactone der Formel:



erhalten. Bei der weiteren Untersuchung des einen dieser Lactone, welches bei 186° schmilzt, wurden die folgenden Resultate erhalten:

Die Reduction mit Natriumamalgam ergab ein in Nadeln krystallisirendes  $\alpha$ -Hydroxylacton vom Schmelzpt. 169°.

Zur Umwandlung dieses Hydroxylactons durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in die  $\gamma$ -Ketonsäure wurden die zwei folgenden Versuche angestellt. Bei dem einen Versuche wurde

<sup>42)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 919 (1903).

acht Stunden mit Salzsäure von 12 pC. gekocht, das andere Mal 12 Stunden mit 20 procentiger Salzsäure. In beiden Fällen wurde das Lacton unverändert zurückgewonnen und liess sich keine Spur einer Säure nachweisen.

Die Reduction desselben Oxolactons mit Zinkstaub und Eisessig dagegen ergab das folgende Resultat. Nach 12stündiger Reduction von 8 g Oxolacton mit 16 g Zinkstaub und 150 ccm Eisessig wurde aus dem Reaktionsgemisch erhalten: Aus der essigsäuren Lösung beim Versetzen mit Wasser ein dicker, weisser Niederschlag, welcher theilweise löslich war in Natriumbicarbonat. Der unlösliche Rückstand, aus Alkohol krystallisirt, schmolz bei 124° und zeigte die Zusammensetzung eines ungesättigten Lactons von der Formel:



Aus der Bicarbonatlösung wurde eine Säure vom Schmelzp. 111° und der Zusammensetzung:

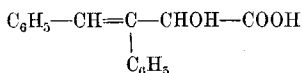


erhalten. Dieselbe Säure entsteht auch bei der Aufspaltung des ungesättigten Lactons, stellt daher die  $\gamma$ -Ketonsäure dar.

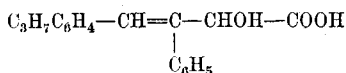
Aus dem Zinkkuchen wurde nach dem Verfahren von Lux eine Säure vom Schmelzp. 136° und der Zusammensetzung



erhalten. Da dieselbe, wie die Säure

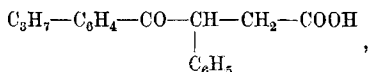


Brom addirt und da das Bromproduct beim Kochen mit Alkohol alles Brom als Bromwasserstoff unter Rückbildung der beiden stereoisomeren Oxolactone abgiebt, ist dieser Säure die folgende Constitution zuzuschreiben:



Entsprechend dieser Auffassung wurde ein Gramm der Säure bei nur dreistündigem Kochen mit 12 procentiger Salz-

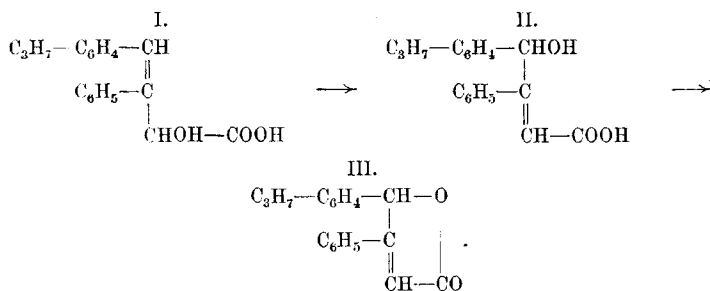
säure zum Theil in das ungesättigte Lacton vom Schmelzpunkt  $124^{\circ}$ , zum anderen Theile in die obige  $\gamma$ -Ketonsäure,



vom Schmelzp.  $111^{\circ}$  verwandelt.

Durch diese Versuche ist mit aller Schärfe bewiesen, dass das Hydroxylacton vom Schmelzp.  $169^{\circ}$  nicht das Zwischenproduct sein kann bei der Umwandlung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure in die  $\gamma$ -Ketonsäure, da diese Umwandlung unter Bedingungen stattfindet, unter denen das  $\alpha$ -Hydroxylacton vollkommen beständig ist.

Nachdem nun so alle eingangs erörterten Möglichkeiten des Uebergangs der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in die  $\gamma$ -Ketonsäuren ausgeschlossen sind, d. h. nachdem sich gezeigt hat, dass in erster Reactionsphase weder Wasser abgespalten, noch Wasser addirt wird, bleibt nur die Möglichkeit, dass intramolekular die Hydroxylgruppe aus  $\alpha$ -Stellung, unter gleichzeitiger Wanderung der Kohlenstoffdoppelbindung von der  $\beta\gamma$ - nach der  $\alpha\beta$ -Stellung, in die  $\gamma$ -Stellung übertritt, wie es die folgenden Formeln zeigen:

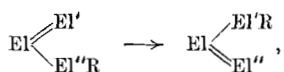


Die zuerst entstehende Säure der Formel II geht sofort den Thatsachen entsprechend in ein  $\alpha\beta$ -ungesättigtes Lacton über, welches dann bei weiterem Kochen mit Salzsäure in das  $\beta\gamma$ -ungesättigte Lacton und die  $\gamma$ -Ketonsäure übergeführt wird.

Es handelt sich also hier um einen Fall der directen Wanderung einer Hydroxylgruppe aus der  $\alpha$ - in die  $\gamma$ -Stellung.

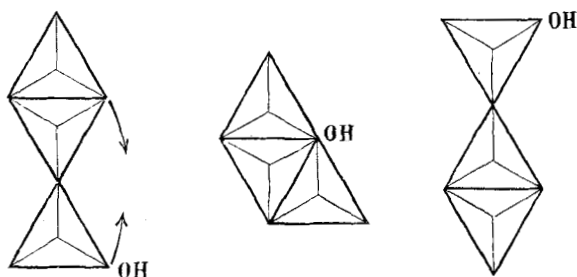
Derselbe lässt sich leicht auf das von mir aufgestellte Schema der Umlagerungen beziehen.

Dasselbe lautete in seiner allgemeinsten Form<sup>43)</sup>

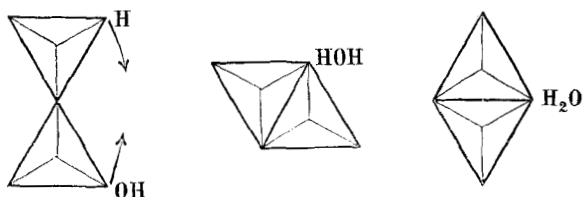


wobei für EI eingesetzt werden konnte: C und N für EI' und EI'' : CN und O, R konnte endlich sein H oder ein Alkylrest oder aber ein Säureradical; nach dem Vorstehenden kann aber R auch gleich OH sein. Wie ich schon loc. cit. angegeben habe, verlaufen diese Umlagerungen direct ohne intermediäre Anlagerung und Abspaltung.

Das Wesen dieser Umlagerungen lässt sich am besten mit den von mir gebrauchten stereochemischen Formeln verstehen. In dem vorliegenden Falle wie folgt:



Die Umlagerung tritt so in directe Analogie mit der Bildung des Aethylens aus Alkohol:

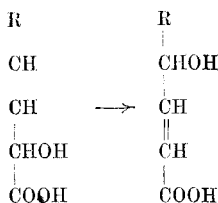


<sup>43)</sup> Diese Annalen **316**, 75 (1901).

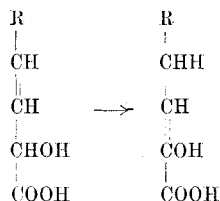


Der Unterschied beruht darauf, dass im ersten Falle OH mit einer Kohlenstoffaffinität intramolekular in Reaction tritt, im zweiten Falle dagegen mit einer Wasserstoffaffinität.

Von besonderem Interesse erscheint die zweifache Art der Umlagerung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren, nämlich einmal mit Salzsäure wandert OH von  $\alpha$ - nach  $\gamma$ -Stellung und die Doppelbindung von  $\beta\gamma$ - nach  $\alpha\beta$ -Stellung.



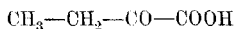
Das andere Mal mit Natronlauge wandert H von  $\alpha$ - nach  $\gamma$ -Stellung und die Doppelbindung gleichfalls von  $\gamma$ - nach  $\alpha\beta$ -Stellung:



Die einzige Ausnahme bildet die aus dem Cyanhydrin des Acroleins erhaltene Säure:

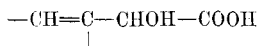


welche sowohl durch Alkali, wie durch Salzsäure in die isomere  $\alpha$ -Ketonsäure:



verwandelt wird<sup>44)</sup>.

Man sieht daraus, welch grossen Einfluss die Radicale, die mit der Gruppe:



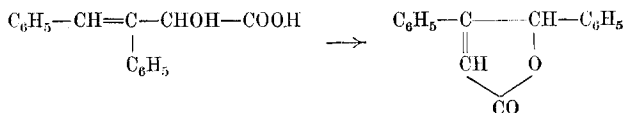
verbunden sind, auf das Reaktionsvermögen dieser Gruppe ausüben.

<sup>44)</sup> van der Sleen, Rec. trav. chim. **21**, 209.

Wenn auch durch die mitgetheilten experimentellen Ergebnisse die Annahme der Wanderung einer Hydroxylgruppe von  $\alpha$ - nach  $\gamma$ -Stellung vollkommen bewiesen erscheint, so war es doch von Wichtigkeit, dass in der Folge durch eine andere Beobachtung die gemachte Annahme sich bestätigen liess.

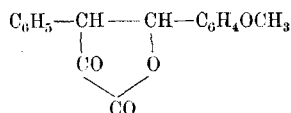
Wie oben gezeigt, hat Thiele gefunden, dass aus den  $\gamma$ -Ketonsäuren durch Abspaltung von Wasser zunächst  $\beta\gamma$ -ungesättigte Crotonlactone gebildet werden, die, wenn labil, beim Erwärmen mit Acetanhydrid in die stabilen  $\alpha\beta$ -ungesättigten Lactone übergehen. In anderen Fällen, wie bei der Benzoylpropionsäure, ist das zuerst entstehende  $\beta\gamma$ -ungesättigte Lacton das stabile und es musste daher zur Darstellung des labilen  $\alpha\beta$ -ungesättigten Lactons ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Bei der Bildung der ungesättigten Lactone, die bei der Reduction der  $\alpha$ -Oxolactone mit Zinkstaub und Eisessig aus vorher gebildeten  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren entstehen, liegt nun nach der Aufklärung der Umlagerung die Sache gerade umgekehrt, indem sich hier zuerst  $\alpha\beta$ -ungesättigte Lactone bilden, die, wenn stabil, bestehen bleiben, wie in dem Falle:



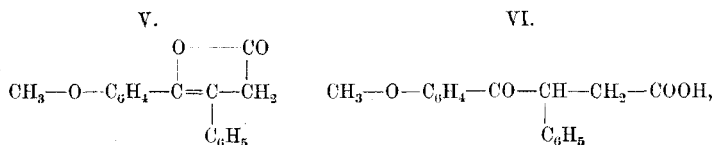
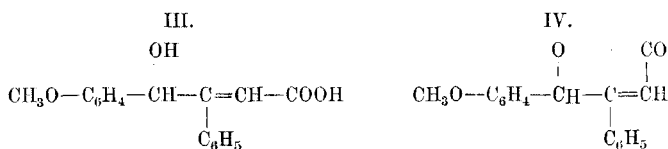
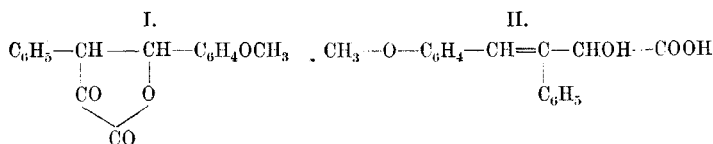
Sind dieselben dagegen labil, so werden sie sich meist unter den Reactionsbedingungen umlagern in die  $\beta\gamma$ -ungesättigten Lactone. Wenn es aber gelingt, in einem Falle dieser Art zwei Lactone, ein labiles und ein stabiles abzuscheiden, so muss auf Grund des Vorhergehenden geschlossen werden, dass das labile Lacton, welches zuerst entstanden sein muss,  $\alpha\beta$ -ungesättigt und das stabile  $\beta\gamma$ -ungesättigt ist.

In Gemeinschaft mit Herrn Lattermann habe ich nun bei der Reduction des  $\alpha$ -Oxolactons der Formel:



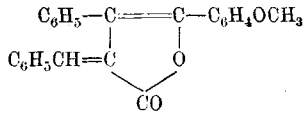
mit Zinkstaub und Eisessig neben wenig der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure zwei ungesättigte Lactone von den Schmelzpunkten  $105^\circ$  und  $122^\circ$  erhalten, von denen das niedrig schmelzende labil ist, da es durch verschiedene Agentien in das hochschmelzende übergeht. Bei der Aufspaltung geben beide dieselbe bei  $148^\circ$  schmelzende  $\gamma$ -Ketonsäure, sie verhalten sich daher genau, wie die von Thiele untersuchten Lactone.

Wenn nun die oben geäußerte Ansicht über die Umlagerung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren richtig ist, so muss die folgende Reactionsfolge angenommen werden:



d. h. das zuerst entstehende labile Lacton muss  $\alpha\beta$ -, das stabile  $\beta\gamma$ -ungesättigt sein. Nach Thiele und Strauss lassen sich nun die  $\beta\gamma$ -ungesättigten Lactone leicht als solche erkennen durch ihr Condensationsvermögen mit Benzaldehyd. Wir versuchten zuerst das labile Lacton durch Anilin mit Benzaldehyd zu condensiren. Dabei ging aber alles labile Lacton in das

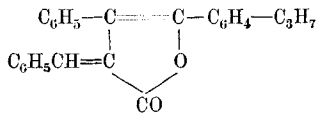
stabile über. Als ich nun aber das stabile Lacton weiter mit Benzaldehyd condensirte, erhielt ich, sowohl mit Hülfe von Anilin, als mit Piperidin ein prachtvoll orangegelb gefärbtes Lacton der Formel:



Schmelzp. 195°.

Danach ist ganz entsprechend der obigen Forderung das stabile Lacton in diesem Falle  $\beta\gamma$ - und das labile  $\alpha\beta$ -ungesättigt.

In derselben Weise liess sich zeigen, dass das schon erwähnte ungesättigte Lacton von Herrn Kehen  $\beta\gamma$ -ungesättigt ist, indem dasselbe bei der Condensation ein in gelben Nadeln krystallisirendes Lacton der Formel:

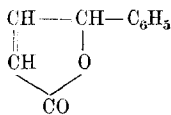


Schmelzp. 143°

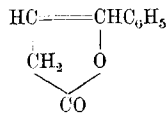
ergab.

Auch hier ist also das vorher entstandene  $\alpha\beta$ -ungesättigte Lacton, welches in diesem Falle nicht zu fassen war, labil.

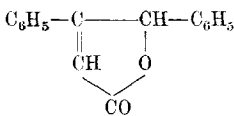
Auf Grund der bisherigen Untersuchungen über Phenyl- und Diphenylcrotonlactone ergibt sich daher die folgende Zusammenstellung:



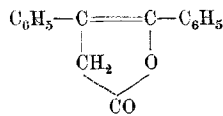
labil



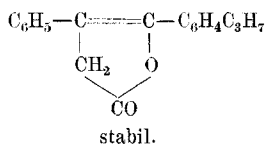
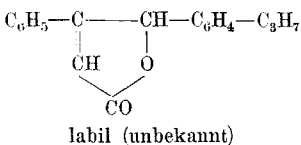
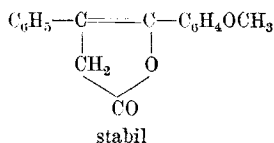
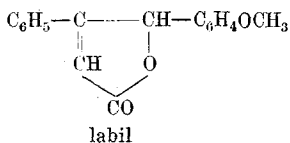
stabil



stabil



labil



D. h. in den Fällen, wo in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung zwei verschiedene Radicale, wie

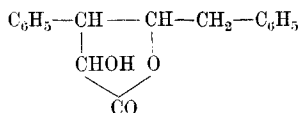
H und  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$  und  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_3\text{H}_7$ ,

stehen, sind die  $\alpha\beta$ -ungesättigten Lactone labil, die  $\beta\gamma$ -ungesättigten stabil, und in dem Falle, wo in  $\beta$ - und  $\gamma$ -Stellung das gleiche Radical Phenyl steht, ist es umgekehrt.

Man sieht daraus, wie sehr die Stabilitätsverhältnisse dieser Lactone durch die sonst im Molekül vorhandenen Radicale beeinflusst werden.

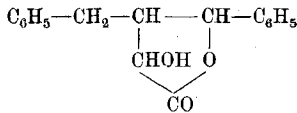
## VII. Ueber das Verhalten der $\alpha$ -Hydroxylactone beim Kochen mit Salzsäure und bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure.

Durch die zusammen mit Herrn Kehren ausgeführte Untersuchung ist in aller Schärfe der Nachweis geführt worden, dass die  $\alpha$ -Hydroxylactone nicht als Zwischenproducte bei der Umwandlung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren in  $\gamma$ -Ketonensäuren aufgefasst werden können. Zu demselben Resultate führt die Untersuchung von den Herren Reis und Fedorowsky, indem ersterer zeigte, dass das Hydroxylacton:



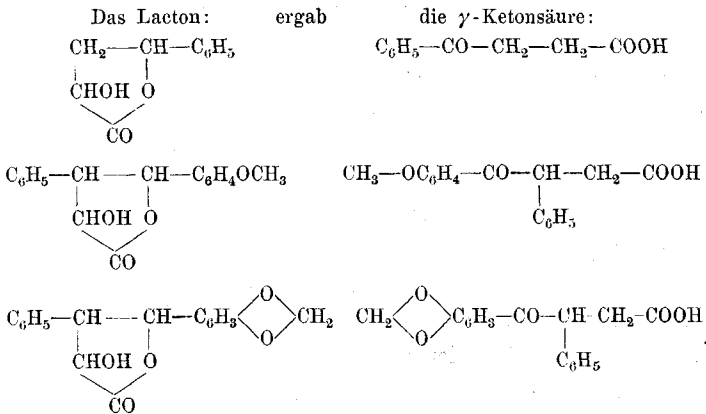
weder durch Kochen mit Salzsäure am Rückflusskühler, noch beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschlussrohre verändert wird.

Ebenso fand Herr Fedorowsky bei einem seiner stereoisomeren Lactone der Formel:

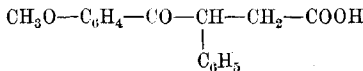


dass dasselbe beim Kochen mit Salzsäure nicht verändert wird, während die entsprechenden  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren durch Kochen mit Salzsäure glatt die  $\gamma$ -Ketonsäuren liefern.

Dagegen wurde eine Umwandlung der folgenden  $\alpha$ -Hydroxylactone durch Kochen mit Salzsäure in die  $\gamma$ -Ketonsäuren erreicht:

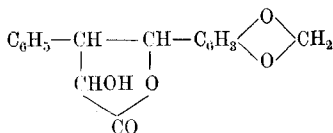


Die  $\gamma$ -Ketonsäure

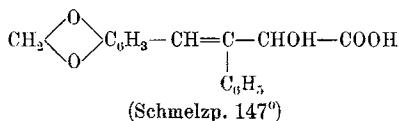


war identisch mit der aus den beiden ungesättigten Lactonen erhaltenen Ketonsäure.

Bei der Umwandlung des Hydroxylactons:

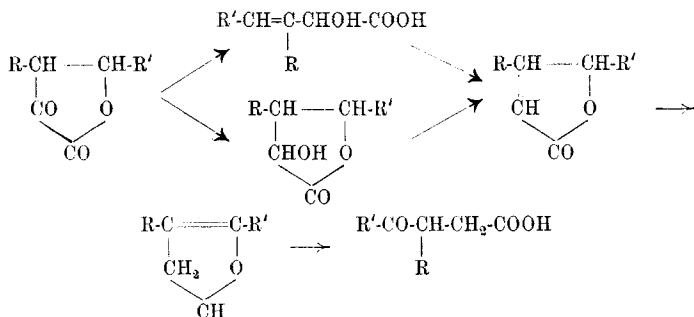


liess sich als Zwischenproduct ein ungesättigtes Lacton vom Schmelzp. 183° isoliren, welches aller Wahrscheinlichkeit nach  $\beta\gamma$ -ungesättigt ist, dasselbe erwies sich identisch mit dem ungesättigten Lacton, welches sich durch Umlagerung aus der Säure:

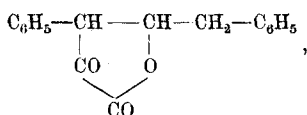


durch kurzes Kochen mit Salzsäure erhalten liess.

Aus diesen und den früheren Versuchen von Erlenmeyer und Lux ergibt sich, dass man sowohl von den  $\alpha$ -Hydroxylactonen als den  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren über die ungesättigten Lactone zu den  $\gamma$ -Ketonsäuren gelangen kann, da aber nur die letztere Reaction eine allgemeinere Gültigkeit besitzt und daher die  $\alpha$ -Hydroxylactone bei derselben nicht Zwischenproducte sein können, ist daraus der Schluss zu ziehen, dass entweder beide Reactionen von einander unabhängig sind, oder aber, dass die Hydroxylactone die Vorproducte sind, aus denen dann unter den angewandten Bedingungen die  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren, die ungesättigten Lactone und die  $\gamma$ -Ketonsäuren entstehen. Wäre letzteres der Fall, so hätte beim Erhitzen von fertig gebildetem  $\alpha$ -Hydroxylacton mit Zinkacetat und Eisessig oder mit Zinkstaub und Eisessig sich die  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigte Säure bilden müssen, was jedoch in keinem Falle stattfand. So bleibt nur die Möglichkeit eines unabhängigen Reactionsverlaufs, der sich, von den  $\alpha$ -Oxolactonen aus, wie folgt darstellt:

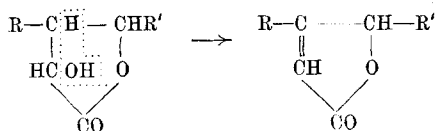


Wenn nun dennoch bei der Reduction des  $\alpha$ -Oxolactons:

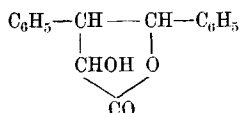


mit Zinkstaub und Eisessig, neben der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säure eines der beiden stereoisomeren  $\alpha$ -Hydroxylactone beobachtet wurde, so ist nach dem Gesagten zu schliessen, dass dasselbe in diesem Falle als Nebenproduct und nicht als Zwischenproduct aufzufassen ist.

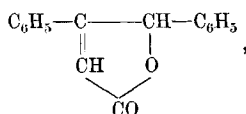
Mit der Annahme obigen Reactionsverlaufs ist in Uebereinstimmung mit Thiele angenommen, dass die  $\alpha$ -Hydroxylactone wie folgt Wasser abspalten:



In den Fällen, wo die Wasserabspaltung stattfindet, gelingt es am besten sie durch Kochen mit Salzsäure zu bewerkstelligen; bei dem Lacton:



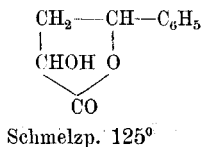
gelang es mir auch durch Behandlung des Lactons mit Essigsäureanhydrid und ein paar Tropfen Schwefelsäure das wasserfreie Lacton:



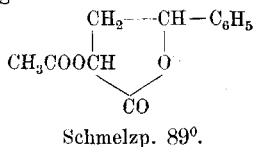
zu erhalten. Alle anderen untersuchten Hydroxylactone dagegen gaben bei der gleichen Behandlung kein ungesättigtes Lacton, sondern die Acetylverbindungen der  $\alpha$ -Hydroxylactone, aus denen diese durch Verseifung mit Alkali wieder regeneriert werden konnten.



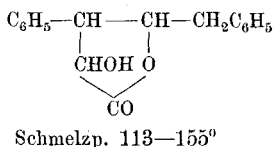
So wurde sowohl in der Kälte, als beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Schwefelsäure erhalten aus:



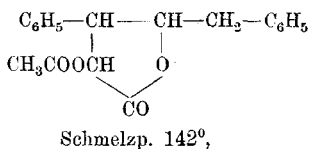
die Acetylverbindung



Aus den beiden stereoisomeren Hydroxylactonen:

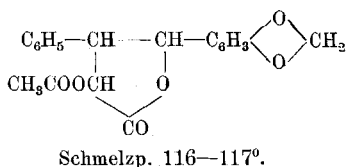
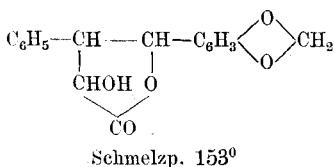


die identische Acetylverbindung



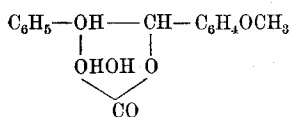
welche bei der Verseifung das Hydroxylacton vom Schmelzpunkt 155° ergab, so dass es auf diesem Wege gelingt, das eine Hydroxylacton in das stereoisomere zu verwandeln.

Aus dem Hydroxylacton:

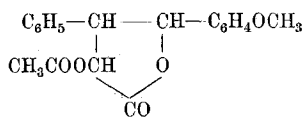


Durch Verseifung wird das Hydroxylacton regeneriert.

Aus dem Hydroxylacton:



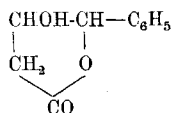
Schmelzp. 123°



Schmelzp. 117°.

Auch hier entsteht durch Verseifung das Lacton vom Schmelzp. 123°.

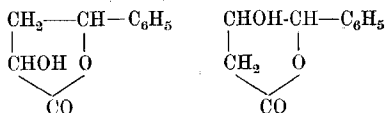
Endlich habe ich zum Vergleich in Gemeinschaft mit Herrn Roth das früher von Fittig beschriebene  $\beta$ -Hydroxylacton<sup>45)</sup> der Formel:



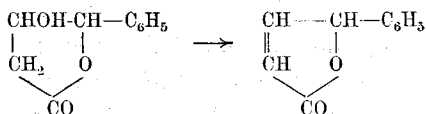
Schmelzp. 76°

durch Oxydation der Phenylisocrotonsäure dargestellt und dasselbe auf sein Verhalten gegen Salzsäure, sowie gegen Acetanhydrid und Schwefelsäure untersucht.

Dieses Lacton ist structurisomer zu dem  $\alpha$ -Hydroxylacton aus Benzoylbrenztraubensäure:

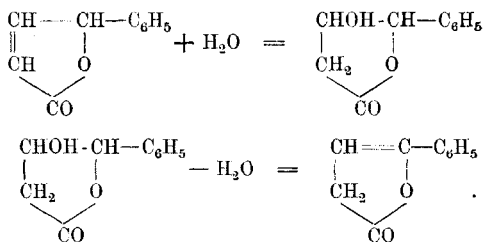


und geht wie dieses beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Benzoylpropionsäure über, aber viel weniger leicht als das  $\alpha$ -Hydroxylacton. Es ist dies um so auffallender, als sich hier die Hydroxylgruppe, wie bei der  $\beta$ -Milchsäure, in  $\beta$ -Stellung befindet und man daher ein besonders leichtes Reaktionsvermögen in dem Sinne:

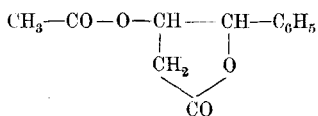


<sup>45)</sup> Diese Annalen **268**, 45 (1892).

erwarten sollte. Jedenfalls aber zeigt dieser Unterschied im Reaktionsvermögen aufs Deutlichste, dass der Uebergang der  $\alpha\beta$ -ungesättigten Lactone in die  $\beta\gamma$ -ungesättigten direct erfolgt und nicht etwa in dem Sinne:

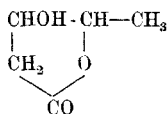


Auch bei diesem  $\beta$ -Hydroxylacton wurde versucht mit Acetanhydrid und Schwefelsäure Wasser abzuspalten, statt des erwarteten ungesättigten Lactons entstand auch hier die Acetylverbindung



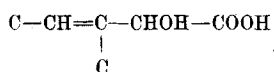
Schmelzp. 112°.

Das von Fittig und Schaak beobachtete  $\beta$ -Hydroxylacton der Formel:



ist hiernach als Nebenproduct aufzufassen, gebildet durch Addition von Wasser an das  $\alpha\beta$ -ungesättigte Lacton. In welchem Sinne dieses Lacton beim Uebergange in Lävulinsäure Wasser abspaltet, lässt sich heute nicht sagen und dürfte auch schwer zu ermitteln sein, da es wahrscheinlich ist, dass bei der Wasserabspaltung sich das stabile Lacton bildet. Da aber stabile Lactone sowohl  $\alpha\beta$ - wie  $\beta\gamma$ -ungesättigt sein können, so wird es nicht möglich sein, aus der Entstehung des einen oder des anderen Lactons einen Rückschluss zu ziehen auf die Art der Wasserabspaltung.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen ergibt sich mit voller Bestimmtheit, dass die für die Umlagerung der  $\alpha$ -hydroxy- $\beta\gamma$ -ungesättigten Säuren nothwendige Gruppe die folgende ist:

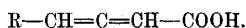


worin die beiden C kohlenstoffhaltige Radicale vorstellen.

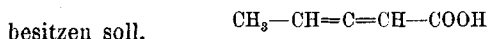
Bei Säuren mit dieser Gruppe findet die Umlagerung so statt, dass die Hydroxylgruppe aus  $\alpha$ -Stellung direct in die  $\gamma$ -Stellung übertritt, während die Kohlenstoffdoppelbildung von der  $\beta\gamma$ - nach der  $\alpha\beta$ -Stellung wandert. Sodann bildet sich das  $\alpha\beta$ -ungesättigte Lacton, welches endlich entsprechend den Beobachtungen von Thiele durch Salzsäure in die  $\gamma$ -Keton-säure verwandelt wird.

Wird in der obigen Gruppe das Radical C in  $\gamma$ -Stellung durch Wasserstoff ersetzt, so findet die Reaction nicht mehr statt.

Wird endlich in obiger Gruppe das Radical C in  $\beta$ -Stellung durch Wasserstoff vertreten, so ergibt sich neben der gewöhnlichen Umlagerung noch die von Fittig angenommene Möglichkeit der Umlagerung über eine doppelt ungesättigte Säure:



Ob diese Möglichkeit in Wirklichkeit stattfindet, muss sich durch die Untersuchung der von Fittig und Schaak beobachteten flüchtigen Säure ergeben, welche die Formel



besitzen soll.

Die Umwandlung der  $\alpha$ -Hydroxylactone in  $\gamma$ -Keton-säuren erfolgt derart, dass aus denselben Wasser abgespalten wird unter Bildung eines  $\alpha\beta$ -ungesättigten Lactons, welches dann in das  $\beta\gamma$ -ungesättigte Lacton umgelagert wird, aus welchem letzterem dann endlich durch Wasseraufnahme die  $\gamma$ -Keton-säure entsteht.

In den folgenden Abhandlungen werde ich nun das in Gemeinschaft mit meinen Schülern gefundene experimentelle Material mittheilen.