

Die Reaction erscheint vollkommen analog derjenigen, durch welche Baeyer und Schillinger *) von der Triphenylmethancarbonsäure zum Phenylanthranol gelangten, überraschend aber ist es, daß die Naphtolbildung so außerordentlich leicht und ohne Anwendung von wasserentziehenden Körpern stattfindet, während Baeyer bei seinen Versuchen immer concentrirte Schwefelsäure, Phosphorsäure-Anhydrid oder andere energisch wirkende Mittel anwenden mußte, um die Wasserabspaltung zu bewirken.

Es kann diese sehr interessante Naphtolbildung wohl als eine Bestätigung der heute fast allgemein angenommenen Formel des Naphtalins dienen. Sie ist jedenfalls einfacher, glatter und verständlicher als alle bis jetzt bekannten Uebergänge vom Benzol zum Naphtalin, zugleich aber wird durch sie ein neuer Beweis dafür geliefert, daß die α -Wasserstoffatome des Naphtalins mit den der Verbindungsstelle benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind.

V. Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf die beiden Phenylcrotonsäuren;

von *Hugo Erdmann*.

Die folgende Untersuchung ist im Anschluß an die Arbeit meines Bruders Ernst Erdmann **) in der Absicht unter-

*) Diese Annalen **202**, 54.

) Daselbst **216, 179.

nommen, die Kenntnisse über die Veränderungen, welche ungesättigte aromatische Säuren durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erleiden, zu erweitern.

1) *Phenylmethacrylsäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO-OH} \end{smallmatrix}$.

Die Phenylmethacrylsäure (von ihrem Entdecker Phenylcrotonsäure genannt) wurde zuerst von Perkin aus Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium dargestellt *). Conrad und Bischoff, welche dieselbe näher untersuchten **), benutzten zur Reinigung der Säure das schwerlösliche Baryumsalz.

Ich fand eine bequemere Darstellungsmethode, welche die Bereitung von Propionsäureanhydrid unnöthig macht. Analog der in der Technik üblichen Zimmtsäuredarstellung aus essigsaurem Salz und Benzalchlorid erhitzte ich fein gepulvertes, bei 140° getrocknetes propionsaures Natrium (4 Mol. ***) mit Benzalchlorid (1 Mol.) 8 bis 10 Stunden lang im Paraffinbad auf 150°. Die Reaction wurde in einem Kolben ausgeführt, durch dessen durchbohrten Stopfen ein etwa 1 m langes dünnes Glasrohr ging, welches den Luftzutritt und damit die Benzoësäurebildung auf ein Minimum beschränken sollte. Die Masse bräunt sich ein wenig und es findet eine geringe Entwicklung von Kohlensäure statt.

Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und Propionsäure sowie unzersetzt gebliebenes Bittermandelöl mit Wasserdämpfen abdestillirt. Dann wurde mit überschüssigem kohlensaurem Natrium versetzt, filtrirt,

*) Journ. of chem. soc. 1877, I, 391.

**) Diese Annalen 204, 188.

***) Die Reaction scheint bei Ueberschufs von Natriumsalz noch besser zu verlaufen. Bei der Zimmtsäuredarstellung wird ebenfalls ein bedeutender Ueberschufs von Acetat angewandt.

mit Salzsäure neutralisirt und das Baryumsalz der Phenylmethacrylsäure durch Chlorbaryum gefällt. Die daraus freigemachte Säure wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und schmolz dann in Uebereinstimmung mit den Angaben von Conrad und Bischoff constant bei 78°.

Für die Erkennung sowohl als für die Reinigung der Säure ist ihre grofse Krystallisationsfähigkeit aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin von Interesse. Löst man dieselbe in Chloroform, fügt das gleiche Volumen Ligroin und einige Tropfen Wasser hinzu und läfst in einer Krystallisationschale stehen, so scheidet sich nach dem Verdunsten des Chloroforms die in Ligroin schwerer lösliche Säure in langen, starken, büschelförmig vereinigten Nadeln ab, welche einen brillanten Diamantglanz besitzen. Sie enthalten Flüssigkeits einschlüsse und sind vermuthlich wasserhaltig. Man erhält dieselben auch aus ganz unreiner Säure.

Je 10 g Phenylmethacrylsäure wurden mit einem Gemisch von 40 cbcm concentrirter Schwefelsäure und 60 cbcm Wasser am Rückfluskühler erhitzt und im starken Sieden erhalten, bis sich nach dem Erkalten keine Krystalle von unveränderter Phenylmethacrylsäure mehr ausschieden (16 bis 20 Stunden). Die Flüssigkeit trübt sich schon vor dem Sieden und es tritt Kohlensäureentwicklung ein. Nach beendigter Reaction schwimmt ein etwas dickflüssiges Oel auf der Oberfläche.

Jetzt wurde genau so verfahren, wie E. Erdmann für das aus Zimmtsäure erhaltene Reactionsproduct angiebt. Der gesammte Kolbeninhalt wurde in Reagensgläser geschüttet, die sich oben ansammelnde Schicht mit Aether verdünnt, mit der Saugpipette sorgfältig abgehoben und mit einer Lösung von Natriumcarbonat geschüttelt.

In der alkalischen Lösung war keine der Distyrensäure entsprechende Säure, sondern nur etwas unveränderte Phenylmethacrylsäure enthalten.

Das Reactionsproduct war demnach nur in der ätherischen Lösung enthalten. Dieselbe wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbad das zurückbleibende Oel aus einer Kugelhöhre fractionirt. Das Thermometer steigt bis 315° und nun geht die Substanz bis 325° über. Durch wiederholtes Fractioniren gelang es nicht, einen Körper von ganz constantem Siedepunkt zu erhalten. Destillirt man aber das Rohproduct zunächst mit Wasserdämpfen und vereinigt die in dem Destillat vertheilten Oeltropfen durch Schütteln mit Aether, so hinterläßt die ätherische Lösung ein Oel, welches ganz constant bei 322 bis 323° siedet.

Die so dargestellte Verbindung ist eine weingelbe Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch, sie ist dünnflüssiger als das nicht durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigte Product. In einer Kältemischung erstarrt sie nicht, sondern wird nur dickflüssig.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die für die empirische Formel C_9H_{10} stimmen.

0,1455 g lieferten 0,4889 CO_2 und 0,1120 H_2O .

	Berechnet für C_9H_{10}	Gefunden
C	91,53	91,63
H	8,47	8,55.

Ich bezeichne den Kohlenwasserstoff als *Methronol*.

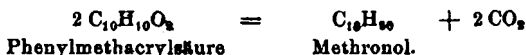
Bei der Dampfdichtebestimmung stiefs ich auf Schwierigkeiten, welche in einer theilweisen Zersetzung des Kohlenwasserstoffs ihren Grund hatten. Die Bestimmung wurde im Paraffinbad nach der Methode von Victor Meyer*) ausgeführt, lieferte jedoch erst dann übereinstimmende Resultate, als ich mittelst zweier Thermometer, von denen das eine bis zum Boden, das zweite nur wenig in das Paraffin eintauchte,

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 2253.

die Temperatur des Bades genau controlirte. Dieselbe durfte unten 350° nicht überschreiten und oben nicht unter 340° sinken. Angewandt wurden 0,10 bis 0,15 g.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}$		Gefunden
D	= 8,17	D ₁	= 8,06
		D ₂	= 8,00
		D ₃	= 8,05.

Die durch die Analyse gefundene Formel C_9H_8 muß also verdoppelt werden. Das Methronol bildet sich aus der Phenylmethacrylsäure nach der Gleichung :



Bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure und von einem Gemisch dieser mit concentrirter Schwefelsäure auf das Methronol entstehen gelbe Nitroverbindungen, welche auf keine Weise krystallisirt erhalten werden konnten und deshalb nicht eingehender untersucht wurden.

Rauchende Schwefelsäure löst das Methronol bei gelindem Erwärmen. Durch Eintragen in Wasser und Neutralisiren mit kohlensaurem Baryum wurde ein Baryumsalz erhalten, welches in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich war und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Genau nach den Vorschriften von E. Erdmann für die Bromirung des Distyrols wurde Methronol in Schwefelkohlenstoff, Aether oder Chloroform gelöst und die berechnete Menge Brom, mit demselben Lösungsmittel verdünnt, zugesetzt. Entfärbung trat binnen kurzer Zeit ein, doch nie ohne Bromwasserstoffentwicklung. Das Product war halbflüssig.

Interessantere Resultate lieferte die Oxydation des Methronols. 3 g Methronol wurden mit einem Gemisch von 20 cbcm Schwefelsäure, 40 cbcm Wasser und 25 g Kaliumdichromat am Rückflußkühler erhitzt. Es entwich Kohlensäure und ein intensiver Geruch nach Acetaldehyd machte sich bemerkbar.

Nach einstündigem Kochen schien die Reaction beendet. Es hatte sich eine harte, grüne Chromverbindung gebildet; außerdem schied die Lösung beim Erkalten eine kleine Menge weißer Kryställchen vom Habitus und Schmelzpunkt der Benzoësäure ab. Es wurde abfiltrirt und die Lösung sowie das Ungelöste für sich untersucht.

Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Wasserdämpfen destillirt. Die übergehende Säure wurde mit kohlen-saurem Calcium neutralisirt, filtrirt und zur Trockene eingedampft. Der bedeutende Rückstand, welcher aus einer lockeren, schneeweißen Salzmasse bestand, wurde nochmals gelöst, filtrirt und mit einer Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Das ausgefallene Silbersalz wurde nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu einer Silberbestimmung verwandt.

0,2629 g bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,1687 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_2H_3O_4Ag$	
Ag	64,67	64,17.

Die flüchtige Säure ist somit Essigsäure. Der etwas zu gering gefundene Silbergehalt hat wohl seinen Grund in einer Verunreinigung mit Benzoësäure, deren völlige Entfernung schwer zu erreichen ist. — Im Rückstand von der Destillation mit Wasserdampf war kein organischer Körper vorhanden.

Die bei der Oxydation abgeschiedene Chromverbindung wurde durch abwechselndes wiederholtes Kochen mit Salzsäure (concentrirte Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) und mit einer Lösung von Natriumcarbonat aufgeschlossen. Die Säuren der Chromverbindung gingen dabei allmählich in Lösung und es blieb ein gelber harziger Rückstand.

Die salzsauren Lösungen wurden vereinigt und mit Aether ausgeschüttelt; die alkalischen Lösungen wurden angesäuert

und ebenfalls mit Aether ausgezogen. Alles vom Aether Aufgenommene wurde sodann vereinigt und mit Wasserdämpfen destillirt. Dabei ging eine flüchtige Säure über, während eine andere zurückblieb.

Das Destillat wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, eingedampft und das entstandene Calciumsalz zur Krystallisation gebracht. Da die so erhaltenen Krystalle noch undeutlich waren, wurde daraus die Säure gefällt und dieselbe aus Wasser umkrystallisirt. Sie schmolz bei 120° und glich in Form und Geruch durchaus der Benzoësäure. Die Säure wurde wiederum in das Calciumsalz verwandelt, welches nunmehr in den charakteristischen Formen des benzoësauren Calciums krystallisirte und sich durch die Analyse als solches erwies.

	Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3H_2O$	Gefunden
3 H_2O	16,07	15,75
Ca	11,90	11,87.

Die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure war somit Benzoësäure.

Der Destillationsrückstand enthielt eine in Wasser schwer lösliche Säure, die zunächst durchaus keine Neigung zeigte zu krystallisiren. Sie wurde in das Calciumsalz verwandelt, welches außerordentlich leicht in Wasser und auffallend leicht in kaltem absolutem Alkohol löslich war. Letzteres Verhalten diente zur Reinigung der Säure. Die Lösung des Calciumsalzes wurde zur Trockene verdampft, wobei das Salz als farbloser Gummi hinterblieb. Derselbe wurde mit kaltem Alkohol einige Zeit digerirt, wobei nur eine geringe Menge von Verunreinigungen zurückblieb, filtrirt und nach dem Verdunsten des Alkohols und Lösen in Wasser die Säure daraus gefällt. Dieselbe schied sich anfangs flüssig ab, erstarrte jedoch schnell krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus viel heißem Wasser erhält man sie in großen wasserhellen, stark

glänzenden Prismen, welche Krystallwasser enthalten und dasselbe schon beim Stehen im Exsiccator, schnell beim Erhitzen auf 100° verlieren, wobei sie ein verwittertes Aussehen annehmen. Die Säure schmilzt unter Wasser; der Schmelzpunkt der getrockneten Säure dagegen liegt bei 127°.

Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$.

0,2484 g lufttrocken gaben bei 100° 0,0176 H_2O ab.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$	Gefunden
H_2O	7,38	7,08.

0,2216 g bei 100° getrocknet gaben 0,6054 CO_2 und 0,0936 H_2O .

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3$	Gefunden
C	74,34	74,51
H	4,43	4,69.

Die Säure hat somit die Zusammensetzung der Benzoylbenzoësäure und stimmt in allen ihren Eigenschaften so vollständig mit der von Zincke entdeckten und von Plaskuda *) genau beschriebenen Orthobenzoylbenzoësäure überein, daß ihre Identität mit dieser Säure nicht dem geringsten Zweifel unterliegen kann. Sie ist das Hauptproduct der Oxydation und entsteht in so namhafter Menge, daß diese Methode vielleicht mit Vortheil zu ihrer Darstellung benutzt werden kann. Zur Reinigung kann aufser dem Calciumsalz auch das in Wasser ziemlich schwer lösliche Ammoniumsalz verwandt werden.

Der gelbe Rückstand, welcher bei der Zersetzung der Chromverbindung nicht in Lösung gegangen war, verdankte seine halbweiche Beschaffenheit einem Gehalt an unverändertem Methronol, welches sich der Oxydation entzogen hatte und welches durch Destillation mit Wasserdampf entfernt werden konnte. Es blieb ein gelber Rückstand, der in wenig heifsem Eisessig gelöst, beim Erkalten in gelben Nadeln krystallisirte.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 988.

Durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel wurde der Körper in prächtig glänzenden, hellgelben Nadeln erhalten, welche alle Eigenschaften des *Anthrachinons* besaßen. Sie schmolzen bei 275° und gaben mit Natronlauge und Zinkstaub die so charakteristische Anthrachinonreaction.

Ein anderer Körper war in diesem Rückstand nicht nachzuweisen.

Somit sind, um es kurz zusammenzufassen, Orthobenzoylbenzoësäure, Essigsäure, Benzoësäure, Kohlensäure und Anthrachinon die Oxydationsproducte des Methronols; die Reihenfolge der Namen dürfte der Menge, in welcher sie sich bilden, entsprechen.

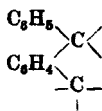
Diese Resultate, nach welchen das Methronol eine augenscheinliche Analogie mit dem von Fittig aus der Isatropasäure dargestellten *Atronol* *) zeigt, legten die Vermuthung nahe, daß die Phenylmethacrylsäure sich analog der Atropasäure leicht werde polymerisiren lassen, aber die in dieser Absicht gemachten Versuche schlugen fehl. Weder durch tagelanges Kochen mit Wasser, noch durch Kochen mit Salzsäure, noch durch Erhitzen für sich im verschlossenen Kölbchen wurde die Phenylmethacrylsäure wesentlich verändert.

Das Verhalten der Phenylmethacrylsäure ist somit von dem der Zimmtsäure wesentlich verschieden. Während die letztere außer Distyrol die einbasische beständige Distyrensäure $C_{17}H_{16}O_2$ liefert, erhält man aus der Phenylmethacrylsäure nur Methronol, welches sich seinerseits wieder durchaus anders verhält, als das Distyrol und in seinen Oxydationsproducten eine viel größere Aehnlichkeit mit Fittig's *Atronol* $C_{16}H_{14}$ zeigt.

Die als Hauptproduct bei der Oxydation des Methronols

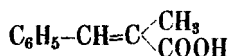
*) Diese Annalen 206, 46.

auf tretende Orthobenzoylbenzoesäure macht das Vorhandensein des Atomcomplexes :

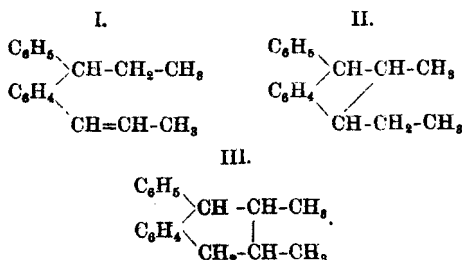


im Molecul des Methronols in hohem Grad wahrscheinlich und erklärt zugleich die nebenbei stattfindende Anthrachinonbildung.

Für die Phenylmethacrylsäure ist die von Fittig *) aufgestellte Formel :



durch die Versuche von Conrad und Bischoff**) zur Genüge festgestellt. Danach hätte man für das Methronol, wenn man die Annahme eines nur zweiwerthig fungirenden Kohlenstoffatomes in seinem Molecul ausschließt, zwischen folgenden Formeln die Wahl :

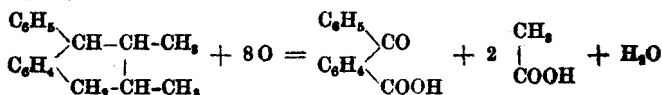


Nach Formel I wäre das Methronol ein ungesättigter Kohlenwasserstoff. Dies ist unwahrscheinlich, da kein Bromadditionsproduct desselben zu erhalten war. Formel II scheint mir etwas gezwungen; das aus dem Benzolkern verdrängte Wasserstoffatom müßte danach eine weite Wanderung unternehmen. Am besten harmoniren die Resultate mit der Formel III.

*) Diese Annalen **195**, 171.

) Daselbst **201, 184.

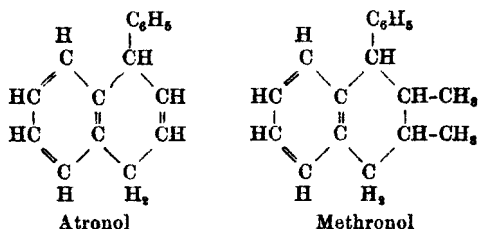
Der bei der Oxydation als Hauptreaction beobachtete Vorgang würde dann durch die Gleichung :



auszudrücken sein.

Die Bildung von Benzoësäure, deren Auftreten ich durch Wiederholung des Oxydationsprocesses mit sehr sorgfältig gereinigtem, ganz constant siedendem Methronol sicher constatirt habe, würde auf eine zu energische Wirkung des Oxydationsgemisches zurückzuführen sein, bei welcher der Benzolrest C_6H_5 , der zwei Kohlenstoffketten in der Ortho-stellung enthält, verbrannt wird.

Vergleicht man diese Formel mit derjenigen, zu welcher Fittig bei dem Studium des Atronols gelangt ist :



so erkennt man sofort die nahe Verwandtschaft der beiden Körper unter sich und mit dem Phenylnaphtalin. Das Methronol würde danach *Phenyl dimethyl tetrahydronaphtalin* sein.

2) Phenylisocrotonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Säure wurde nach der Methode von Jayne*) aus Phenylparaconsäure bereitet und durch Auflösen in kohlensaurem Natrium und Ausschütteln der Lösung mit Aether von Phenylbutyrolacton und α -Naphtol befreit. Aus der alkalischen Lösung wurde

*) Diese Annalen 216, 98.

sie durch Salzsäure wieder frei gemacht und dann durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff vollständig gereinigt.

10 g reiner Phenylisocrotonsäure wurden mit einer Mischung von 20 cbcm concentrirter Schwefelsäure und 40 cbcm Wasser unter Zusatz von einem Stückchen Bimsstein 12 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten.

Es tritt keine Trübung ein; auch ein Entweichen von Kohlensäure war nicht zu constatiren. Das Product, eine dickflüssige Masse, welche beim Abgießen der Schwefelsäure vollständig an der Kolbenwandung hängen blieb, wurde mit etwas Wasser gewaschen, dann mit überschüssigem kohlen-saurem Natrium behandelt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt.

Aus der alkalischen Lösung wurde nach dem Abdampfen des gelösten Aethers durch Salzsäure eine zunächst halbweiche Säure gefällt, welche jedoch bei längerem Auskochen mit sehr viel Wasser theilweise krystallinisch erstarrte, während ein Theil ölig blieb. Das Wasser hatte ein wenig unveränderte Phenylisocrotonsäure aufgenommen, die nach dem Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff durch den Schmelzpunkt identificirt wurde, aber nur sehr wenig von der neuen Säure.

Durch Umwandlung in das Calciumsalz, welches in Wasser leicht löslich war, aber nicht krystallisirt erhalten wurde, Fällen mit Salzsäure, Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton wurden kleine, rein weisse, glänzende Nadeln erhalten, die bei etwa 179° ohne Zersetzung schmolzen und beim Abkühlen sofort wieder krystallinisch erstarrten.

Die Analyse ergab die empirische Formel der Phenylisocrotonsäure, es ist aber wohl wahrscheinlich, daß das Moleculargewicht der Säure ein größeres ist.

L. 0,1702 g bei 120° getrocknet gaben 0,4606 CO₂ und 0,0990 H₂O.

II. 0,1867 g gaben 0,5061 CO_2 und 0,1073 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	74,07	73,83	73,79
H	6,17	6,46	6,39.

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Aether, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln. Brom wird durch sie in Eisessiglösung nicht entfärbt; aber rauchende Bromwasserstoffsäure löst die Säure beim Schütteln auf.

Das Calciumsalz scheint in heissem Wasser etwas weniger löslich zu sein als in kaltem. Das Silbersalz entsteht als gelblicher, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag beim Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Calciumsalzes. Es ist in heissem Wasser mäßig löslich und scheidet sich beim Erkalten ab. Ein so dargestelltes Präparat wurde zu einer Silberbestimmung verwandt.

0,1831 g bei 100° getrocknet gaben 0,0738 Ag.

	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{Ag}$	Gefunden
Ag	40,02	40,31.

Somit zeigte auch das Silbersalz dieselbe Zusammensetzung wie das entsprechende Salz der Phenylisocrotonsäure.

Ich habe diese Säure bis jetzt nicht genauer untersucht.

Die ätherische Lösung, welche die neutralen Zersetzungsproducte der Phenylisocrotonsäure enthielt, hinterliefs nach dem Abdestilliren des Aethers eine beträchtliche Quantität eines dünnflüssigen Oeles von aromatischem Geruch, welches bei weiterer Untersuchung leicht als *Phenylbutyrolacton* erkannt wurde. Beim Kochen mit Barytwasser löste es sich rasch und vollständig auf. Nachdem das überschüssige Hydroxyd durch Kohlensäure entfernt war, wurde die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft, dann mit Eis gekühlt und vorsichtig angesäuert. Es fiel ein farbloses Oel aus,

welches schnell krystallinisch erstarrte und gleichzeitig schieden sich aus der Lösung noch zahlreiche Krystalle ab. Dieselben zeigten durchaus das Verhalten der von Jayne dargestellten *Phenylxybuttersäure*. Der Schmelzpunkt lag bei 73° . Die Krystallmasse wurde durch Zusatz von etwas mehr Wasser wieder gelöst und erwärmt, worauf plötzlich starke Trübung und Lactonabscheidung stattfand. Durch Abkühlen und Zusatz einer Spur krystallisirten Phenylbutyrolactons erstarrte dasselbe sofort zu einer weissen Krystallmasse, die aus Schwefelkohlenstoff sich beim Verdunsten in prachtvollen Krystallen abschied. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$.

0,1801 g gaben 0,4867 CO_2 und 0,0996 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C	74,07	73,71
H	6,17	6,15

Das neutrale Product der Einwirkung der Schwefelsäure war somit Phenylbutyrolacton.

Um zu untersuchen, ob die vorher beschriebene Säure ein secundäres Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf das zunächst gebildete Lacton sei, wurde 1 g Phenylbutyrolacton mit Schwefelsäure, die genau in der oben angegebenen Concentration gewählt war, 6 Stunden lang gekocht. In der That zeigte sich das Lacton verändert. Es hatte sich in eine dickliche, klebrige Masse verwandelt, deren Lösung in kohlensaurem Natrium durch Aether nur eine geringe Menge unveränderten Lactons entzogen werden konnte. Aus der alkalischen Lösung fielte Salzsäure eine Säure, die zunächst halbweich war und sich genau wie die aus Phenylisocrotonsäure gewonnene verhielt. Sie gab ein leicht lösliches Calciumsalz und wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren in Krystallen gewonnen, welche bei 175° schmolzen.

Die Phenylisocrotonsäure wird demnach durch die Schwefel-

säure zunächst in das isomere Phenylbutyrolacton umgewandelt, aus welchem dann durch fortgesetzte Einwirkung wieder saure Körper entstehen. Je nach der Concentration der Säure und der Dauer des Erhitzens scheinen dabei ganz verschiedene Körper aufzutreten. Will man nur die erste Umwandlung in das Lacton bewirken, so verdünnt man am besten die Schwefelsäure mit etwas mehr als dem gleichen Volumen Wasser und erwärmt die Phenylisocrotonsäure damit bis zum Kochen *).

- *) Weitere Versuche haben mir gezeigt, daß ganz allgemein die ungesättigten Säuren, aus welchen durch Anlagerung von Bromwasserstoff u. s. w. Lactone entstehen, schon beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in die isomeren Lactone übergehen, und da die Lactone der Fettreihe durch Schwefelsäure nicht oder nur äußerst langsam weiter verändert werden, so kann man die Reaction mit Vortheil zur Darstellung der Lactone benutzen. Die Umwandlung ist immer in wenig Minuten beendet. Die Allylessigsäure, die Hydrosorbinsäure u. s. w. lösen sich beim Erwärmen mit einem Gemisch von gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser, noch bevor die Flüssigkeit ins Sieden kommt, klar auf und sind dann nahezu quantitativ in die isomeren Lactone verwandelt, welche mit Aether ausgeschüttelt werden können. Die Lauronolsäure (siehe Bd. 227, 8), die Decylensäure (siehe Bd. 227, 93) verhalten sich, wie bereits mitgetheilt ist, ebenso. Zweibasische ungesättigte Säuren gehen bei gleicher Behandlung in die isomeren Lactonsäuren, die Teraconsäure in Terebinsäure (siehe Bd. 226, 265), die Vinaconsäure in die isomere Carbobutyrolactonsäure (siehe Bd. 227, 21) über.

Der Proceß ist ganz analog demjenigen, welcher bei der Umwandlung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit verdünnter Schwefelsäure in die Alkohole, z. B. von Isobutylen in Trimethylcarbinol, stattfindet. Die den Alkoholen entsprechenden Verbindungen sind hier die Oxyssäuren und diese spalten sich, wenn das Hydroxyl in der γ -Stellung sich befindet, bei den Versuchsbedingungen in Wasser und die Lactone oder Lactonsäuren.

Pittig.