IV. Ueber δ -Ketonsäuren;
von D. Vorländer und A. Knöttsch.

Acrylsäureester und Acetessigester.

α -Acetglutarsäureester.

Die Darstellung einer grösseren Menge Acrylsäureester aus Allylalkohol¹⁾ bietet keine Schwierigkeit, wenn man die Reinigung der Zwischenproducte, Dibrompropylalkohol und Dibrompropionsäure, unterlässt.

Man behandelt den in Schwefelkohlenstoff gelösten Allylalkohol mit Brom²⁾ und oxydirt den rohen, von Schwefelkohlenstoff befreiten Dibrompropylalkohol mit Salpetersäure. Die unreine, theils ölige, theils krystallinische Dibrompropionsäure wird mit Alkohol übergossen und durch Salzsäuregas esterificirt: Ausbeute 760 g rectificirter Dibrompropionsäureäthylester aus je 400 g Allylalkohol. Bei der Behandlung des Esters mit Zink und bei der Abscheidung des Acrylsäureesters treten leicht Verluste ein; wir erhielten aus 700 g Dibrompropionsäureester, der in Portionen von je 100 g verarbeitet wurde, 140 g Acrylsäureester.

Aus *Acrylsäureester* und *Acetessigester* entsteht kein Hydroresorcylsäureester, sondern α -Acetglutarsäureester.

Man löst 11,5 g Natrium in der 10- bis 12fachen Menge absoluten Alkohols, setzt zunächst 70 g Acetessigester und dann 50 g Acrylsäureester hinzu und lässt 24 Stunden stehen. Die Reaction verläuft unter Erwärmung, und beim Erhitzen im Wasserbade ist der Geruch des Acrylsäureesters schon nach 10—20 Minuten verschwunden. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure destillirt man den Alkohol ab und entzieht das ölige Reactionsproduct der zurückbleibenden Flüssigkeit mit

¹⁾ Münder und Tollens, diese Annalen **167**, 222; Caspary und Tollens, diese Annalen **167**, 248.

²⁾ Michael, Norton, Amer. chem. Journ. **2**, 18.

Aether. Aus dem über Chlorcalcium getrockneten Oel gewinnt man durch Destillation im Vacuum unter 30 mm Druck hauptsächlich zwei Theile. Das niedriger siedende Oel (100—140°) enthält unveränderten Acetessigester, das höher siedende (um 180°) besteht aus *Acetglutarsäureäthylester*, der nach wiederholter Destillation bei 174—177° übergeht.

0,2626 g gaben 0,5484 CO₂ und 0,1932 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₈ O ₆	
C	57,39	56,96
H	7,83	8,17

Der Versuch ist mehrfach wiederholt worden — unter Anwendung einer ätherischen Lösung an Stelle der alkoholischen, bei niedriger Temperatur oder bei 100° im geschlossenen Rohre — stets mit demselben Erfolg.

Verseift man das Reactionsproduct aus Acrylsäureester und Acetessigester mit kalter alkoholischer Kalilauge, so erhält man *Glutarsäure*, welche nach dem Umkrystallisiren aus Toluol bei 96° schmilzt.

0,2680 g Säure erforderten zur Neutralisation 37,3 ccm Natronlauge (Fact. 0,1070).

Aequivalentgewicht:

Berechnet	Gefunden
66	67

Das *Zinksalz* der Säure zeigt die bekannten Eigenschaften. 0,1935 g gaben 0,0805 ZnO.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₆ O ₄ Zn	
Zn	33,34	33,38

Etwa vorhandenes Hydroresorcin kann der Beobachtung nicht entgangen sein, da es mit Hülfe der in Wasser kaum löslichen Formaldehydverbindung so leicht aufzufinden ist.

γ-Acetylbuttersäure.

Beim Kochen mit Salzsäure wird der aus Acrylsäureester entstandene Acetglutarsäureester in Kohlensäure und Acetbutter-

säure gespalten, welche durch ihr charakteristisches Verhalten an feuchter und trockner Luft und an dem Schmelzpunkte des Hydrats zu erkennen ist. Das *Semicarbazon* der Säure wurde analysirt.

0,1333 g gaben 25,2 ccm Stickgas bei 12,5° und 770 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{13}N_3O_3$	
N	22,46	22,74

Das *Oxim der Acetbuttersäure* entsteht beim Auflösen der Säure in der berechneten Menge wässriger Hydroxylaminlösung. Aether entzieht der Flüssigkeit nach 12 stündigem Stehen ein Oel, welches bald krystallinisch erstarrt. Das aus wenig heissem Wasser oder aus Benzol umkrystallisirte, im Vacuum getrocknete Oxim schmilzt bei 103 — 104°. Es ist in Alkohol, Wasser, Essigäther und kochendem Benzol löslich. Die wässrige Lösung reagirt sauer.

0,1374 g gaben 0,2486 CO_2 und 0,1028 H_2O .

0,1977 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 8,5° und 745 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{11}O_3N$	
C	49,65	49,34
H	7,59	8,31
N	9,66	9,89

0,1666 g erforderten zur Neutralisation 19,0 ccm Natronlauge (Fact. 0,06076).

Aequivalentgewicht:

Berechnet	Gefunden
145	144,3

Anhydrid der Acetbuttersäure,

Die wasserfreie Säure wird mit der vier- bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid fünf bis sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alsdann destillirt man die Essigsäure und

das überschüssige Essigsäureanhydrid möglichst vollständig ab und schüttelt das zurückbleibende Oel mit Natriumcarbonatlösung. Aus der über geglühtem Kaliumcarbonat entwässerten ätherischen Lösung des Oeles gewinnt man das Anhydrid der Acetbuttersäure als eine unter gewöhnlichem Druck bei 194° bis 195° siedende, mit Alkohol und Aether mischbare, farblose Flüssigkeit. Es ist in kalter Natronlauge schwer löslich; beim Erwärmen mit der Lauge geht es allmählich in Lösung und verwandelt sich in acetbuttersaures Natrium.

0,2949 g erforderten 40,7 ccm Natronlauge (Fact. 0,0649).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_8O_2$	
NaOH	35,72	35,83

An feuchter Luft zieht es Wasser an; die hierbei entstehende Acetbuttersäure wurde mit Hülfe des Semicarbazons identificirt.

Schüttelt man das Anhydrid mit dem doppelten Volumen concentrirten wässrigen Ammoniaks, so entsteht unter Erwärmung eine klare Flüssigkeit, welche nach dem Verdunsten im Vacuum neben Schwefelsäure eine theils krystallinische, theils syrupöse Masse hinterlässt. Die abgeschiedenen Krystalle wurden aus Chloroform umkrystallisirt. Das Amid schmilzt bei 114°, ist in Wasser und Alkohol löslich, weniger in Aether.

0,1982 g gaben 0,4021 CO_2 und 0,1522 H_2O .

0,2921 g „ 26,5 ccm Stickgas bei 15° und 766 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{11}O_2N$	
C	55,81	55,33
H	8,52	8,53
N	10,85	10,75

Das *p*-Toluid,

bildet sich beim Erhitzen des Anhydrids mit überschüssigem *p*-Toluidin im Wasserbade. Den nach der Behandlung der gelben Schmelze mit verdünnter Salzsäure bleibenden Rückstand krystallisirt man aus kochendem Wasser um. Das Toluid scheidet sich in glänzenden, weissen Blättchen aus, löst sich in Alkohol und warmem Aether und schmilzt bei 123° . Von Salzsäure und von Natronlauge wird es nicht aufgenommen.

0,1581 g gaben 0,4107 CO_2 und 0,1122 H_2O .

0,2105 g „ 11,4 ccm Stickgas bei 10° und 750 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$	Gefunden
C	71,24	70,82
H	7,76	7,88
N	6,39	6,41

Spaltung der Phenylhydroresorcyssäure.

Acetylbenzylmalonsäure,

Zur Darstellung dieser zweibasischen Ketonsäure kocht man 20 g Phenylhydroresorcyssäureester oder dessen Natriumsalz mit 50—60 g krystallisiertem Baryumhydroxyd und 400 ccm Wasser während sechs bis acht Stunden. Das in Wasser schwerlösliche Baryumsalz der Säure, welches sich beim Kochen ausscheidet, wird abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen. Die Säure selbst, eine amorphe Masse, ist in Wasser leicht löslich und wird durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie schmilzt bei etwa 115° unter Kohlensäureentwicklung und geht in Phenylacetbuttersäure über.

Das *Baryumsalz*, erhalten durch Fällung der Säurelösung mit Barytwasser, enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

0,1796 g gaben 0,0987 Baryumsulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{12}O_5Ba + 2H_2O$	
Ba	32,54	32,29

Stollé hat diese Säure (Schmelzp. 113—114°) in derselben Weise aus dem Dicarbonsäureester

bereitet und einige Salze, auch das Baryumsalz (+ 2H₂O) und den Methylester beschrieben.

β-Phenyl-γ-acetbuttersäure,

Bei der Spaltung des Phenylhydroresorcins oder des Hydroresorcylsäureesters mit Salzsäure oder Schwefelsäure entstehen neben Phenylacetbuttersäure mehr oder weniger harzige Producte. Man kocht, um die Säure in grösserer Menge zu bereiten, die Hydroresorcinderivate mit Baryumhydroxydlösung, wie oben angegeben, 15—20 Stunden, versetzt mit Salzsäure bis zur schwachen Reaction auf Tropäolinpapier und dampft ein. Die zweibasische Ketonsäure geht hierbei fast vollständig in die einbasische über, welche beim Erkalten der eingeeengten Flüssigkeit zum Theil auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge gewinnt man den Rest durch Ausziehen mit Aether, durch Erhitzen der vom Aether befreiten öligen Säure auf 120—130° bis zur Beendigung der Kohlensäureabspaltung und durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Schwefelkohlenstoff. Schmelzpunkt 84°.

0,2978 g gaben 0,7596 CO₂ und 0,1818 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{14}O_3$	
C	69,90	69,53
H	6,79	6,78

Die Säure ist in Naphtalinlösung grösstentheils dimolekular.

Molekulargewicht:

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{12}H_{14}O_3)_2$	
	432	376 359

Das *Baryumsalz* wurde durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat bereitet. Beim Verdunsten des Wassers über concentrirter Schwefelsäure bleibt das Salz als amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse zurück.

0,2908 g gaben 0,1241 Baryumsulfat.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{12}H_{14}O_3)_2Ba$	
Ba	25,04	25,08

Der *Aethylester* entsteht bei vier- bis fünfstündigem Kochen der Säure (zehn Theile) mit absolutem Alkohol (zehn Theile) und concentrirter Schwefelsäure (ein Theil). Er siedet bei 186—189° unter 20 mm Druck.

0,2330 g gaben 0,6089 CO_2 und 0,1674 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{18}O_3$	
C	71,80	71,25
H	7,69	7,98

Die *Ueberführung des Aethylesters in Phenylhydroresorcin* gelang nicht in alkoholischer Lösung, wohl aber in Gegenwart von absolutem Aether mit alkoholfreiem Natriumalkoholat durch 24 stündiges Stehenlassen. Das durch verdünnte Schwefelsäure aus der wässrigen Salzlösung gefällte und aus Wasser umkrystallisirte Phenylhydroresorcin schmilzt um 180° nach vorhergehender Rothfärbung gegen 150°.

0,1834 g erforderten zur Neutralisation 9,0 cem Natronlauge (Fact. 0,1070).

Aequivalentgewicht:

	Berechnet	Gefunden
	188	190

Das *Oxim der Phenylacetbuttersäure* gewinnt man durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Säure mit wässriger Lösung von freiem Hydroxylamin. Es scheidet sich beim Abdunsten des Alkohols ab und krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden Tafeln. Schmelzp. 127° . Die Verbindung ist in Natriumcarbonat und in verdünnten Mineralsäuren löslich. Von Alkohol und Aether wird sie leicht, von kaltem Wasser weniger aufgenommen.

Ein bei $93-94^{\circ}$ schmelzendes Oxim, welches Michael und Freer³⁾ angeblich erhalten haben, konnten wir nicht darstellen.

0,2194 g gaben 0,5203 CO_2 und 0,1362 H_2O .

0,2925 g „ 16,2 ccm Stickgas bei 18° und 764 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$	Gefunden
C	65,16	64,68
H	6,79	6,90
N	6,33	6,46

0,3538 g erforderten zur Neutralisation 14,8 ccm Natronlauge (Fact. 0,1070).

Äquivalentgewicht:

Berechnet	Gefunden
221	223,5

Das *Anhydrid*,

wurde in derselben Weise dargestellt, wie das Anhydrid der γ -Acetbuttersäure. Es ist ein eigenthümlich riechendes, unter 33 mm Druck bei $177-180^{\circ}$ siedendes Oel, mischbar mit Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol und Aether, nicht mit Petroläther. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Natronlauge oder Kaliumcarbonatlösung gefällt. In kochendem Wasser löst es sich reichlich auf und scheidet sich beim Er-

³⁾ Journ. f. pract. Chem. [2] **43**, 393.

kalten der Lösung aus. Mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig.

Obwohl die Analysen stimmende Werthe nicht ergaben, kann kein Zweifel sein, dass das Anhydrid von der angegebenen Zusammensetzung vorliegt.

- I. 0,3407 g gaben 0,9456 CO_2 und 0,2127 H_2O .
 II. 0,2385 g „ 0,6565 CO_2 „ 0,1418 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$	I.	II.
C	76,60	75,68	75,06
H	6,38	6,93	6,60

Die wässrige Lösung reagirt sauer in Folge der beginnenden Zersetzung, der Bildung von Phenylacetbuttersäure, und beim Stehen an feuchter Luft werden in dem öligen Anhydrid bald Krystalle der Säure sichtbar. Die Verwandlung ist nach mehrwöchigem Stehen eine vollständige; sie findet leicht statt, wenn man das Anhydrid mit Natronlauge und Alkohol im Wasserbade erhitzt.

0,3528 g erforderten 29,9 cem Natronlauge (Fact. 0,0649).

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2$	
NaOH	21,27	22,01

Die durch Wasseraufnahme oder durch Kochen mit Natronlauge aus dem Anhydrid hervorgehende *Phenylacetbuttersäure* schmilzt bei 84° .

0,3104 g gaben 0,7968 CO_2 und 0,1895 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$	
C	69,90	69,98
H	6,79	6,78

Das *Amid*,

oder

scheidet sich krystallinisch ab, wenn das Anhydrid mit überschüssigem concentrirten Ammoniak geschüttelt wird. Die aus kochendem Wasser umkrystallisirte, an der Luft getrocknete Verbindung enthält ein Molekül Krystallwasser, welches im Vacuumexsiccator entweicht.

I. 0,7901 g verloren 0,0604 H₂O.

II. 0,5084 g „ 0,0380 H₂O.

Berechnet für		Gefunden	
C ₁₂ H ₁₅ O ₂ N + H ₂ O		I.	II.
H ₂ O	8,07	7,64	7,47

0,1836 g der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,4706 CO₂ und 0,1190 H₂O.

0,2043 g gaben 11,5 cem Stickgas bei 7,5° und 769,5 mm Druck.

Berechnet für		Gefunden
C ₁₂ H ₁₅ O ₂ N		
C	70,25	69,88
H	7,32	7,20
N	6,83	6,91

Das Amid ist in Alkohol, Eisessig, Essigäther und kochendem Wasser leicht, in Aether und Benzol schwer löslich. Aus Wasser krystallisirt es in kleinen, tafeligen, meist büschelförmig gruppirten Prismen. Beim Kochen mit Natronlauge wird es allmählich in *Ammoniak* und *Phenylacetbuttersäure* gespalten, welche aus der mit Schwefelsäure übersättigten Flüssigkeit nach längerem Stehen in grossen Prismen auskrystallisirt. Es schmilzt nicht scharf bei etwa 128°, wenn es rasch erhitzt wird. Hält man die Temperatur einige Zeit auf 90—100°, so bilden sich Wassertropfen an den kälteren Stellen des Röhrchens; die Verbindung schmilzt, und nach 10—15 Stunden erstarrt das bräunliche Oel noch während des Erhitzens krystallinisch (Darstellung des Amidanhydrids). Die Gewichtsabnahme entsprach dem Verluste von zwei Molekülen Wasser, als das an der Luft getrocknete Amid C₁₂H₁₅O₂N + H₂O auf 100° erhitzt wurde.

I. 0,6022 g verloren 0,0945 H₂O.

II. 1,8586 g „ 0,2938 H₂O.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{12}H_{13}ON + 2H_2O$		I.	II.
H_2O	16,14	15,70	15,81

Das *Amidanhydrid*, $C_{12}H_{13}ON$, löst sich leicht in Alkohol, Eisessig, Essigäther und warmem Benzol, reichlich in Aether. Aus kochendem Wasser, in dem es schwer löslich ist, krystallisiren zackige, oft dem Salmiak ähnliche Zwillingsgebilde oder lange Nadeln. Es verwandelt sich beim Sieden der wässrigen Lösung nicht wieder in das wasserhaltige Amid, schmilzt scharf bei 137° , ist in Alkalilauge und verdünnter Säure unlöslich, wie das Amid, und wird beim Kochen mit der Lauge unter Ammoniakabspaltung zersetzt.

Dasselbe Amidanhydrid erhält man aus dem *Aethylester der Phenylacetbuttersäure* durch mehrstündiges Erhitzen mit überschüssigem alkoholischen *Ammoniak* im Rohre auf 150° bis 160° . Nach dem Verdunsten des Alkohols bleibt die Verbindung krystallinisch zurück und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser und wenig Alkohol von harzigen Nebenproducten leicht befreit werden.

I.	0,1509 g	gaben	0,4236 CO_2	und	0,0981 H_2O .
II.	0,1243 g	„	0,3510 CO_2	„	0,0806 H_2O .
III.	0,1189 g	„	0,3334 CO_2	„	0,0761 H_2O .
IV.	0,1510 g	„	0,4272 CO_2	„	0,0980 H_2O .
V.	0,1908 g	„	0,5362 CO_2	„	0,1234 H_2O .
VI.	0,1519 g	„	10,1 ccm	Stickgas bei 21° und 756 mm Druck.	

	Berechnet für	Gefunden ⁴⁾					
	$C_{12}H_{13}ON$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	77,02	76,56	77,02	76,43	77,14	76,65	—
H	6,95	7,22	7,20	7,11	7,21	7,18	—
N	7,49	—	—	—	—	—	7,57

Aus einer kalten Lösung von 0,2 g *Amidanhydrid* und 0,1 g *Natriumnitrit* in einem Liter Wasser krystallisiren nach Zusatz von *verdünnter Schwefelsäure* beim Stehen kleine, weisse Nadeln. Die in Alkohol schwer lösliche Verbindung giebt keine

⁴⁾ Zu den ersten drei Analysen diente die aus Amidhydrat, zu den übrigen die aus dem Aethylester gewonnene Substanz.

Liebermann'sche Reaction und schmilzt gegen 188° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Sie löst sich nicht in Natronlauge, geht aber beim Kochen mit der Lauge allmählich unter Ammoniakabspaltung in Lösung. Dieselben Eigenschaften hat ein Körper, welcher aus der wässrigen Lösung des *Amidhydrats* durch Natriumnitrit und Schwefelsäure in geringer Menge gefällt wird (0,3 g aus 2 g Amid).

Die Analysen führen anscheinend zu der Formel $C_{13}H_{14}O_3N_2$ (gefunden: C 61,18, H 6,11, N 12,20 und 11,59 pC., berechnet: C 61,55, H 5,98, N 11,97 pC.); es bedarf jedoch einer eingehenderen Untersuchung, um die Zusammensetzung festzustellen.

Das *Anhydrid der Phenylacetbuttersäure* vereinigt sich mit *Methylamin* und *Anilin* zu Alkylamiden, welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt keine Veränderung erleiden.

Das *Methylamid*,

entsteht beim Schütteln des Anhydrids mit wässrigem, etwa 30procentigem Methylamin. Es löst sich in Alkohol, in kochendem Wasser und reichlich in Aether. Schmelzp. 143° .

0,1280 g gaben 0,3357 CO_2 und 0,0916 H_2O .

0,1375 g „ 7,9 ccm Stickgas bei $16,5^{\circ}$ und 758 mm Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}O_2N$	Gefunden
C	71,24	71,52
H	7,76	7,95
N	6,39	6,69

Es wird von wässrigem concentrirten Methylamin aufgenommen, und zuweilen erhält man beim Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator eine aus warmem Aether in langen Nadeln krystallisirende Verbindung mit Methylamin, vielleicht $2C_{13}H_{17}O_2N + \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. (Gefunden: C 66,01, H 8,60, N 9,25, 9,22, 9,13 pC.; berechnet: C 66,53, H 8,42,

N 8,63 pC.) Diese löst sich sehr leicht in kaltem Wasser mit stark alkalischer Reaction auf und giebt das Methylamin nicht im Vacuum neben concentrirter Schwefelsäure, sondern erst beim Erhitzen über 100° ab, hierbei in das neutrale Methylamid (Schmelzp. 143°) übergehend.

Das in Wasser schwer lösliche *Anilid*⁵⁾,

krystallisirt aus Alkohol oder Essigsäure in schmalen Blättchen und schmilzt bei 135° .

0,2348 g gaben 0,6612 CO_2 und 0,1410 H_2O .

0,2674 g „ 12,2 ccm Stickgas bei 6° und 770 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$	
C	76,88	76,79
H	6,76	6,67
N	4,98	5,64

Lacton der β -Phenyl- δ -Oxycapronsäure,

Das Lacton siedet nach Michael und Freer bei 271° bis 273° unter 17 mm Druck, nach Stollé bei $194-195^{\circ}$ unter 13 mm Druck.

Um die Widersprüche zwischen diesen Beobachtungen aufzuklären, musste das Lacton von Neuem dargestellt werden.

Zu einer Mischung von 12 g Phenylacetbuttersäure und 250 ccm Wasser giebt man bei Zimmertemperatur im Verlaufe von zwei bis drei Tagen 400 g fünfprocentiges Natriumamalgam. Die mit verdünnter Schwefelsäure übersättigte Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt. Die sauren Bestandtheile, deren

⁵⁾ Es wird wie das p-Toluid der Acetbuttersäure (Seite 321) dargestellt.

abermalige Behandlung mit Natriumamalgam lohnend ist, entzieht man dem Aether mit Sodalösung. Das über Chlorcalcium getrocknete Lacton destillirte unter 20 mm Druck bei 190° bis 192° über; die Angabe von Michael und Freer bezüglich des Siedepunktes dürfte daher nicht zutreffend sein. Es ist in Alkohol leicht löslich, reichlich in heissem Wasser, und die neutrale wässrige Lösung nimmt selbst beim Kochen keine saure Reaction an.

0,1787 g gaben 0,4921 CO₂ und 0,1243 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₂	Gefunden
C	75,78	75,11
H	7,37	7,73

Verdünnte Natronlauge verwandelt das in Alkohol gelöste Lacton in der Kälte langsam, rasch beim Erhitzen, in das Salz der δ -Oxycapronsäure.

1,2698 g Lacton erforderten 62,5 ccm Natronlauge (Fact. 0,1070).

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₄ O ₂	Gefunden
NaOH	21,05	21,06

Das *Silbersalz* wird durch Silbernitrat als weisser Niederschlag aus der mit Natronlauge behandelten Lösung des Lactons gefällt.

0,1655 g gaben 0,0565 Silber.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₅ O ₃ Ag	Gefunden
Ag	34,29	34,14

Die freie Oxysäure scheint in wässriger Lösung einigermaßen beständig zu sein, denn die mit wenig verdünnter Salpetersäure versetzte Lösung des neutralen Natriumsalzes reagirt auf Lackmus stark sauer (nicht auf Methylorange) und behält die saure Reaction beim Erhitzen.

Spaltung der Anisylhydroresorcylsäure. *β -Anisyl- γ -acetbuttersäure,*

Das Natriumsalz des Anisylhydroresorcylsäureesters (25 g) wird mit Baryumhydroxydlösung (90 g kryst. Baryumhydroxyd und 500 ccm Wasser) 20 Stunden gekocht. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die rohe Ketonsäure als Oel ab, welches nach dem Erhitzen auf 160—170° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erstarrt. Die Anisylacetbuttersäure krystallisirt aus kochendem Wasser in strauchförmigen Gebilden. Schmelzp. 104°. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

I. 0,1592 g gaben 0,3828 CO₂ und 0,1014 H₂O.II. 0,1576 g „ 0,3841 CO₂ „ 0,1031 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₃ H ₁₆ O ₄	I.	II.
C	66,10	65,58	66,45
H	6,78	7,07	7,27

0,2570 g erforderten zur Neutralisation 16,7 ccm Natronlauge (Fact. 0,0649).

Aequivalentgewicht:

Berechnet	Gefunden
236	237

Das *Oxim der Säure* schmilzt bei 169°.

0,3046 g gaben 0,6877 CO₂ und 0,1902 H₂O.

0,4824 g „ 21,7 ccm Stickgas bei 7° und 775 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₇ O ₄ N	
C	62,15	61,57
H	6,77	6,94
N	5,58	5,57

0,3194 g erforderten zur Neutralisation 19,3 ccm Natronlauge (Fact. 0,0649).

Aequivalentgewicht:

Berechnet	Gefunden
251	255

Benzalacetophenon und Malonsäureester.*β-Phenyl-γ-benzoylbuttersäure,*

Durch Vereinigung von Benzalacetophenon mit Natriummalonester in ätherischer oder alkoholischer Lösung und durch Verseifung des zuerst entstehenden, nicht rein dargestellten Esters mit kochender Kalilauge erhält man die in Wasser schwer lösliche zweibasische Säure

welche bei etwa 144° schmilzt.

Äquivalentgewicht:

Berechnet	Gefunden
156	160

Die Dicarbonsäure geht während des Schmelzens unter Kohlensäureabspaltung in die einbasische Phenylbenzoylbuttersäure über. Diese löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, etwas in Aether und sehr wenig in Wasser. Aus Essigsäure krystallisirt sie in Prismen. Schmelzp. 155—156°.

0,1918 g gaben 0,5323 CO₂ und 0,1070 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₆ O ₃	Gefunden
C	76,12	75,68
H	5,97	6,19

0,2759 g erforderten zur Neutralisation 16,9 cem Natronlauge (Fact. 0,06075).

Äquivalentgewicht:

Berechnet	Gefunden
268	268,6

Das in Wasser schwer, in Eisessig und Alkohol leichter lösliche *Oxim der Ketonsäure* schmilzt bei 144 — 146°. Es hat saure Eigenschaften und wird beim Kochen mit concen-

trirter Salzsäure in Hydroxylamin und Phenylbenzoylbuttersäure gespalten.

0,1956 g gaben 0,5138 CO₂ und 0,1145 H₂O.

0,1344 g „ 5,9 ccm Stickgas bei 10° und 756 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₇ O ₃ N	Gefunden
C	72,08	71,64
H	6,00	6,50
N	4,94	5,24

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid verwandelt sich die Ketonsäure in das *Anhydrid*,

welches von kalter Natronlauge und Sodalösung nicht aufgenommen wird. Es scheidet sich beim Verdunsten der über Kaliumcarbonat entwässerten, ätherischen Lösung in strahlenförmig angeordneten Nadeln ab.

I. 0,2597 g gaben 0,7695 CO₂ und 0,1381 H₂O.

II. 0,3273 g „ 0,9719 CO₂ „ 0,1736 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	81,60	80,80	80,98
H	5,60	5,87	5,89

Wenn das Anhydrid mit Natronlauge und Alkohol erwärmt wird, so bildet sich wieder die Ketonsäure C₁₇H₁₆O₃.

	Berechnet	Gefunden
C	76,12	75,86
H	5,97	6,23

Anisalmethylisopropylketon und Malonsäureester.

(Mitbearbeitet von K. Hobohm.)

Anisylisobutyrylbuttersäure,

Aus 36 g Methylisopropylketon und 42 g Anisaldehyd entstanden in Gegenwart von 400 ccm 10 procentiger Natronlauge und 4 l Wasser 46 g *Anisalmethylisopropylketon*,

welches unter 40 mm Druck bei 217—219° siedet und bei 28° schmilzt. Höher siedende Nebenproducte bilden sich nicht.

0,2133 g gaben 0,5962 CO₂ und 0,1525 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₁₆ O ₂	
N	76,47	76,23
H	7,84	7,94

Man fügt 15 g Keton zu einer Suspension von *Natrium-malonsäureäthylester* (1,8 g Natrium, 12 g Ester) in *wasserfreiem Aether*, kocht die Mischung drei bis vier Stunden und destillirt den Aether ab. Der Rückstand wird in kalter, wässrig-alkoholischer Kalilauge gelöst, um den öligen Ester der Keton-dicarbonsäure sogleich zu verseifen. Nach etwa zehntägigem Stehen lässt man den Alkohol verdunsten und fällt aus der wässrigen, von harzigen Producten filtrirten Lösung des Rückstandes die Ketonsäure mit verdünnter Schwefelsäure aus. Die rohe, ölige Säure erstarrt bald, nachdem sie bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung auf etwa 150° erhitzt ist. Die einbasische Ketonsäure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Essigsäure oder aus kochendem Wasser bei 118°.

0,1114 g gaben 0,2769 CO₂ und 0,0751 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₂₀ O ₄	
C	68,18	67,79
H	7,57	7,49

Wenn bei der Anlagerung von Malonester an das Keton an Stelle der ätherischen eine kochende, *absolut-alkoholische Lösung* zur Verwendung kommt, so entstehen beträchtliche Mengen *p*-Methoxyzimmtsäure⁴⁾. Schmelzp. 171°.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O_3$	Gefunden	
C	67,42	67,09	67,34
H	5,62	5,96	5,59

Aequivalentgewicht:

Berechnet	Gefunden
178	179

Wahrscheinlich wird das Anisalmethylisopropylketon teilweise in Anisaldehyd und Isopropylketon gespalten. Der Aldehyd vereinigt sich mit Malonester zu Anisalmalonester, und durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung bildet sich dann Methoxyzimmtsäure. Es wäre auch möglich, dass Natriummalonester direct eine Spaltung in Anisalmalonester und Isopropylketon veranlasst⁵⁾.

2 g Säure wurden mit 9 g Essigsäureanhydrid drei bis vier Stunden gekocht. Man destillirt die entstandene Essigsäure und das überschüssige Essigsäureanhydrid ab und schüttelt das zurückbleibende Oel mit wässrigem concentrirten Ammoniak. Das Amid, welches sich sogleich abscheidet, ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus kochendem Wasser in feinen, weissen Nadeln. Schmelzp. 158—159°.

⁴⁾ Einhorn und Grabfield, diese Annalen **243**, 364.

⁵⁾ Aus 13 g reinem *Phoron* (Schmelzp. 28°) und zwei Molekülen Natriummalonester in kochender *absolut-alkoholischer Lösung* entstanden 5,5 g *Dimethylhydroresorcin* (Seite 314), offenbar in Folge einer Spaltung des ungesättigten Ketons, des *Phorons* in *Mesityloxyd*.

0,1448 g, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3621 CO₂ und 0,1085 H₂O.
 0,1214 g gaben 5,7 ccm Stickgas bei 5° und 756 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₂₁ O ₃ N	Gefunden
C	68,44	68,20
H	7,98	8,32
N	5,32	5,72

Ueber stereochemische Untersuchungen in der Piperidinreihe; von C. Harries.

(Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.)

Zu Anfang dieses Jahres habe ich¹⁾ einen Ueberblick der Resultate veröffentlicht, welche ich bei der Bearbeitung der Oxime der cyklischen Acetonbasen und ihrer Reductionsproducte erhielt. Ich kündigte damals an, dass ich noch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das p-Aminotrimethylpiperidin näher untersuchen wollte. Die Weiterführung der Untersuchung geleitete mich aber durch unerwartete experimentelle Ergebnisse zu allgemeineren theoretischen Gesichtspunkten, welche die ursprüngliche Anlage meiner Arbeit ganz umgestaltet haben. Es scheint mir deshalb angebracht, die neuen Resultate mit den bereits publicirten in dieser ausführlichen Abhandlung zusammen darzustellen.

Ich habe mitgetheilt, dass die cyklischen Acetonbasen leicht mit Hydroxylamin unter Bildung von Oximen reagieren. Eines derselben, das Vinylacetonaminoxim, giebt bei der Reduction das p-Aminotrimethylpiperidin:

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 521.