7) Ueber die Phenyl-Oxypivalinsäure;

von *Rud. Fittig* und *Harry W. Jayne*.

Die vorstehenden Versuche gestatten einen neuen Einblick in die Reactionen, welche bei der von Perkin entdeckten synthetischen Methode stattfinden. Sie zeigen zunächst, daß das zugesetzte Anhydrid an der Reaction nicht direct theilgenommen ist, denn sonst hätte, da Essigsäureanhydrid angewandt wurde, Zimmtsäure entstehen müssen, aber bei keinem einzigen der vielen von uns ausgeführten Versuche war eine Spur Zimmtsäure entstanden. Ob und wie weit diese Folgerung zu verallgemeinern ist, läßt sich im Augenblick noch nicht sagen, da ihr die positiven Angaben von Perkin entgegenstehen, daß bei Anwendung von Essigsäureanhydrid und verschiedenen fettsauren Salzen immer nur Zimmtsäure gebildet werde. Um diesen Widerspruch zu lösen, müßte zunächst genau studirt werden, ob und welche Reactionen beim Erwärmen von Essigsäureanhydrid mit den Salzen der verschiedenen ein- und zweibasischen Säuren stattfinden. Diejenigen Chemiker, welche der Ansicht von Perkin beipflichten, werden vielleicht annehmen, daß bei den oben mitgetheilten Versuchen zunächst eine Umsetzung und Bildung von Bernsteinsäureanhydrid stattfinde und daß das Benzaldehyd sich erst mit diesem verbinde. Wir halten das für sehr unwahrscheinlich und werden nächstens über eine Reihe von Versuchen berichten, welche zeigen, daß auch bei Anwendung solcher Säuren, die keine Anhydride bilden, wie Malonsäure, Isobernsteinsäure, die Reaction von Perkin ebenfalls und zwar mit ganz besonderer Leichtigkeit, sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, aber immer in dem Sinne verläuft, daß die Condensation zwischen dem Aldehyd und dem angewandten Natriumsalz stattfindet und das zugesetzte Essigsäureanhydrid nicht direct dabei theilgenommen ist.

Hiermit stimmen auch die schon früher von Ogliastro *) erhaltenen Resultate überein, der complicirtere aromatische Verbindungen durch die Einwirkung von Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Anisaldehyd auf alphetolylsaures und phenylglycolsaures Natrium bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhielt und zu dem Schluss gelangte, dass bei der Anwendung von Salzen *aromatischer Säuren* die Reaction in anderer Weise verlaufe, als bei der Anwendung von Salzen nicht *aromatischer Säuren*. Unsere Beobachtungen zeigen, dass diese Schlussfolgerungen zu enge gefasst sind **).

Weiter aber — und das scheint uns das wichtigere Resultat zu sein — zeigen die Versuche, dass die ungesättigten Säuren nicht die eigentlichen Producte der Reaction sind, dass die Synthese nicht in Folge einer Wasserabspaltung zu Stande kommt, sondern diese Wasserabspaltung ein secundärer Process ist, der nur stattfindet, wenn das eigentliche Reactions-

*) Gaz. chim. 8, 429; 9, 428, 433; 10, 481.

**) Die Publicationen von Ogliastro waren mir sehr wohl bekannt, als ich die kurze Notiz über unsere Versuche für die Berichte der deutsch. chem. Ges. (1824) schrieb. Da Herr Paterno es gleich nachher für eine Pflicht des Patriotismus hielt, sein Erstaunen darüber auszusprechen, dass ich die Arbeiten seines Landsmannes unberücksichtigt gelassen habe (s. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1824, 2120), so möchte ich diese Gelegenheit benutzen, um Herrn Paterno zu bemerken, dass man in Deutschland bei ganz kurzen vorläufigen Mittheilungen nicht sämtliche Gelehrte anzuführen pflegt, welche über den gleichen oder einen ähnlichen Gegenstand gearbeitet haben. Wir bedauern gewiss, dass unseren italienischen Fachgenossen im Vergleich mit uns die wissenschaftliche Forschung so sehr erschwert ist, aber wir glauben nicht, dass sie berechtigt sind, aus diesem Umstande den Anspruch abzuleiten, dass ihre Arbeiten in exceptioneller Weise zu berücksichtigen sind. Die in den letzten Jahren, besonders von Herrn Paterno, bei jeder Gelegenheit für seine italienischen Fachgenossen erhobenen Prioritätsreclamationen scheinen mir diesen Anspruch zu enthalten.

product bei der Temperatur und den sonstigen Versuchsbedingungen nicht mehr beständig ist. Bei der Temperatur des Wasserbades ist in den obigen Versuchen die Phenylparaconsäure fast das einzige Product, aber diese Säure sowohl, wie ihre Salze gehen bei höherer Temperatur sehr leicht in die Isophenylcrotonsäure über und deshalb mufs, je höher die Temperatur bei der Reaction ist, um so mehr von der letzteren Säure entstehen. Hier in diesem speciellen Falle ist die Sache etwas weniger einfach, weil in Folge der Lactonbildung doch sofort eine Abspaltung von Wasser eintritt; aber diese Wasserbildung ist ein zufälliger Procefs, der nur dann eintritt, wenn die Bedingungen zur Lactonbildung vorhanden sind und der also mit der eigentlichen Perkin'schen Reaction nichts zu thun hat. Es läfst sich deshalb mit grofser Wahrscheinlichkeit annehmen, dafs das Wesentliche von Perkin's Methode eine Condensation nach Art der Aldolbildung von Wurtz ist, und dafs auch in den anderen Fällen die Oxysäuren die eigentlichen Producte derselben sind. Unter dieser Voraussetzung mufs die Reaction auch in normaler Weise noch verlaufen können, wenn das mit der Gruppe CO-OH verbundene Kohlenstoffatom nur noch ein Wasserstoffatom enthält. Nach neueren Versuchen von Perkin *) wird bei Anwendung von Isobuttersäureanhydrid, isobuttersaurem Natrium und Benzaldehyd überhaupt keine Säure mehr, sondern nur ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, das β -Butenylbenzol gebildet. Eben so erhielten Baeyer und Tönnies **) aus Furfurol und Isobuttersäure keine der Furfuracrylsäure und der Furfurangelicasäure entsprechende Säure, sondern das Furfurbutylen, $C_8H_{10}O$. Offenbar sind diese Producte, eben so wie die ungesättigten Säuren, als Spaltungsproducte der

*) J. chem. soc. 1879, 136.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1364.

zuerst gebildeten Oxysäuren anzusehen und es war anzunehmen, daß man bei Einhaltung geeigneter Temperaturen diese Spaltung würde verhindern und die eigentlichen Reactionsproducte selbst erhalten können. Der Versuch hat dies vollkommen bestätigt.

Ein Gemisch gleicher Molecule von Benzaldehyd, Isobuttersäureanhydrid und isobuttersaurem Natrium wurde drei bis vier Stunden am Rückflusskühler im Wasserbad erwärmt. Es entwickelte sich eine kleine Menge Kohlensäure und das Gemisch wurde sehr hart. Nachher wurde die Masse in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda neutralisirt und zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds mit Aether ausgeschüttelt. In diesen ging, wie die weitere Untersuchung zeigte, auch eine kleine Menge eines bei 183 bis 186° siedenden Kohlenwasserstoffs (Butenylbenzol) über. Beim Ansäuern der wässerigen Lösung schied sich ein Oel auf der Oberfläche aus, welches größtentheils aus Isobuttersäure bestand. Durch Kochen der Flüssigkeit wurde ein großer Theil davon entfernt und die rückständige Flüssigkeit dann mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Es blieb eine dicke ölige Masse zurück, aus der direct und durch Lösen in Wasser keine Krystalle erhalten wurden. Wir führten deshalb die Säure zuerst in das Baryumsalz über, reinigten dieses durch Krystallisation und zersetzten es dann mit Salzsäure. Es entstand ein weißer körniger Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heißem Wasser leicht gereinigt werden konnte.

0,2665 g gaben 0,8669 CO_2 und 0,1771 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$	Gefunden
C	68,04	68,24
H	7,21	7,88
O	24,75	—

Die Säure war also die erwartete *Phenyl-Pivalinsäure* und die Reaction war unter diesen Bedingungen, wie wir vorausgesetzt hatten, nach der Gleichung :

verlaufen.

Die *Phenyl-Oxyisobuttersäure* krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 134° schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Aus einem Gemisch von Aether und Schwefelkohlenstoff krystallisirt sie besonders schön.

Wird die Säure nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure, bei 150° schon wird die Zersetzung stürmisch und nachher destillirt reines Butenylbenzol über.

Die Bildung dieser Säure mußte daher übersehen werden, so lange man bei der für die Reaction durchaus nicht erforderlichen hohen Temperatur arbeitete.

8) Ueber die Phenylhomoparaconsäure;

von Samuel L. Penfield.

Die interessanten Resultate, welche Herr Jayne bei dem Studium der Einwirkung von Bittermandelöl auf bernsteinsaures Natrium erhielt, machten es wünschenswerth, die gleiche Reaction noch mit dem Salze einer anderen zweibasischen Säure zu versuchen. Wir wählten dazu die gewöhnliche Brenzweinsäure.

Gleiche Molecule von Bittermandelöl, trockenem brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid wurden gemischt und am Rückflusskühler in einem Paraffinbad acht bis zehn