III. Condensation des Desoxybenzoïns mit Bernsteinsäureester.

7. γ -Benzyliden- γ -phenylbrenzweinsäure;

von *Karl Russwurm*.

Diese Säure

wurde nach verschiedenen Verfahren bereitet; die beste Ausbeute lieferte das folgende:

Zu 69 g in Aether suspendirtem alkoholfreien Natriumäthylat wird eine mässig warme Lösung von 100 g Desoxybenzoïn in 90 g Bernsteinsäureester hinzugegeben und der Aether sofort auf dem Wasserbade abgedampft. Die Flüssigkeit färbt sich bei steigender Temperatur dunkler, das fein vertheilte Natriumäthylat verwandelt sich allmählich in eine dickflüssige, braune Masse, die beim Erkalten zu einem festen Kuchen von Natriumsalzen erstarrt. Die daraus abgeschiedenen Säuren werden mit Barythydrat oder Natronlauge verseift. In beiden Fällen erhält man beim Ansäuern der hierbei entstandenen Salze neben Bernsteinsäure und Benzoësäure nur die γ -Benzyliden- γ -phenylbrenzweinsäure. Die Ausbeute betrug 50 pC. der theoretisch berechneten.

Andere Versuche, die Synthese dieser Säure bei Eiskühlung oder bei gewöhnlicher Temperatur auszuführen, hatten wenig günstige Erfolge, so z. B. waren in einem Falle bei achtwöchiger Reaktionsdauer nur 16 pC. entstanden.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure schmilzt bei 151° bis 152° ohne Zersetzung und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

I. 0,3552 g, lufttrocken, verloren bei 100° 0,0382 g.

II. 0,5140 g, „ „ „ 100° 0,0560 g.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$		I.	II.
H_2O	10,84	10,75	10,89

- I. 0,2152 g, wasserfrei, gaben 0,5750 CO₂ und 0,1042 H₂O.
 II. 0,3212 g, „ „ 0,8545 CO₂ „ 0,1580 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	72,97	72,87	72,55
H	5,40	5,38	5,47

Die Säure krystallisirt aus Benzol in flachen Nadeln, die bei 110° unter Abgabe von einem Molekül Krystallbenzol schmelzen.

- I. 0,4335 g verloren bei 80° 0,0895 g.
 II. 0,5115 g „ „ 80° 0,1045 g.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₆ O ₄ + C ₆ H ₆	Gefunden	
		I.	II.
C ₆ H ₆	20,86	20,65	20,43

Die γ -Benzyliden- γ -phenylbrenzweinsäure ist in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, schwer in Schwefelkohlenstoff und fast unlöslich in Petroläther. Sie scheidet sich aus ihren wässrigen Lösungen je nach der Concentration in verschiedener Form aus. Eine heisse fünfprocentige Lösung gelatinirt beim Erkalten; eine einprocentige lässt die Säure in feiner, schwer filtrirbarer Form ausfallen; aus einer 0,25—0,3 procentigen krystallisirt sie in kleinen Blättchen. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Ihre elektrische Leitfähigkeit wurde von Herrn Dr. Foote gemessen.

ν	μ	100 m	100 k
640	84,45	24,13	0,0120
1280	111,45	31,84	0,0116
2560	143,45	40,99	0,0111
K = 100 k = 0,0120			

Durch Einwirkung von Acetylchlorid lässt sich die Säure nicht anhydrisiren. Sie bleibt bei gewöhnlicher Temperatur ganz unverändert und liefert beim Erwärmen eine gelbe Lösung, aus deren dunkelbraunem Verdampfungsrückstand unveränderte Säure zurückgewonnen werden konnte.

		Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ (COOH) ₂
Es gebrauchten zur Neutralisation:		
I.	0,0983 g Säure 0,0364 KOH	0,0372
II.	0,1500 g „ 0,0829 KOH	0,0843

Das *Baryumsalz*, $C_{18}H_{14}O_4Ba + 3H_2O$, wird auf Zusatz von Chlorbaryum zur neutralen Lösung des Natriumsalzes in Form von mikroskopisch kleinen, warzenförmigen Krystallcomplexen gefällt. Es ist in heissem und kaltem Wasser gleich schwer löslich.

I. 0,1942 g, exsiccator trocken, verloren bei 100° 0,0220 g.

II. 0,8898 g, „ „ „ „ 100° 0,1015 g.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{18}H_{14}O_4Ba + 3H_2O$		I.	II.
H_2O	11,13	11,33	11,41

I. 0,2345 g, wasserfrei, gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1275 $BaSO_4$.

II. 0,3325 g, wasserfrei, gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1797 $BaSO_4$.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{18}H_{14}O_4Ba$		I.	II.
Ba	31,79	31,98	31,79

Das *Calciumsalz*, $C_{18}H_{14}O_4Ca$, wird auf dieselbe Weise wie das Baryumsalz gewonnen; es ist gleichfalls schwer löslich in Wasser und krystallisirt in weissen Schüppchen, die unter dem Mikroskop als kreisrunde Ketten oder grössere Complexe erscheinen.

I. 0,1570 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0265 CaO .

II. 0,2103 g gaben 0,0352 CaO .

Berechnet für		Gefunden	
$C_{18}H_{14}O_4Ca$		I.	II.
Ca	11,98	12,06	11,95

Das *Silbersalz*, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$, scheidet sich beim Versetzen einer Natriumsalzlösung mit salpetersaurem Silber als ein ziemlich lichtbeständiger Niederschlag aus. Das Salz konnte ohne merkliche Zersetzung bei 80° getrocknet werden.

I. 0,3330 g gaben 0,1398 Ag, 0,5132 CO_2 und 0,0833 H_2O .

II. 0,3730 g „ 0,1575 Ag.

III. 0,4005 g „ 0,1690 Ag.

Berechnet für		Gefunden		
$C_{18}H_{14}O_4Ag_2$		I.	II.	III.
Ag	42,35	41,98	42,23	42,20
C	42,35	42,03	—	—
H	2,75	2,78	—	—

Der *Diäthylester*, $C_{16}H_{14}(COOC_2H_5)_2$, wurde durch sechsstündiges Kochen einer Lösung von 40 g Säure in 200 g Alkohol und 20 g concentrirter Schwefelsäure gewonnen.

Die ätherische Lösung des durch Fällung der alkoholischen Reactionsflüssigkeit mit Wasser entstandenen zähen Körpers wurde mit Sodalösung gewaschen. Sie hinterlässt beim Eindunsten 37 g eines dickflüssigen Oeles, dessen grösster Theil zwischen 230° und 240° destillirt. Der anfangs ölige Ester erstarrt nach einigen Tagen zu einer weissen Masse. Er ist leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und krystallisirt aus Petroläther vom Siedep. 37° in warzenförmigen Krystallaggregaten, die bei $39-41^{\circ}$ schmelzen. Bei gewöhnlichem Druck lässt er sich nicht unzersetzt verflüchtigen.

I. 0,1786 g gaben 0,4911 CO_2 und 0,1080 H_2O .

II. 0,2035 g „ 0,5587 CO_2 „ 0,1264 H_2O .

	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	75,00	74,99	74,88
H	6,82	6,72	6,90

Die beim Verseifen des Esters mit fünfprocentiger Kalilauge erhaltene Lösung giebt beim Ansäuern die ursprüngliche Säure vom Schmelzp. $151-153^{\circ}$; auch das durch Kochen des Esters mit Barythydratlösung entstandene schwer lösliche Baryumsalz ist das der reinen γ -Benzyliden- γ -phenylbrenzweinsäure.

Versuch, den Diäthylester mit Natriummalonester zu verbinden. Giebt man zu 5,75 g in absolutem Alkohol suspendirtem Natriummalonester (ein Molekül) 11 g Benzylidenphenylbrenzweinsäureester hinzu, so findet weder bei gewöhnlicher Temperatur noch nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade eine sichtbare Reaction statt.

Bei der Verseifung des aus dem Gemisch durch Wasser gefällten Oeles erhält man zunächst ein schwer lösliches, körniges Baryumsalz. Es lieferte bei der Zersetzung mit Salzsäure 12,2 g einer klebrigen Säure, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol und Wasser als Benzylidenphenylbrenzweinsäure er-

kannt wurde. Aus dem Filtrate und den wässrigen Auszügen dieses Salzes, aus denen zunächst das überschüssige Barythydrat durch Einleiten von Kohlensäure entfernt worden war, schied sich beim Einengen das malonsaure Baryum in Form einer auf der Flüssigkeit schwimmenden Schimmeldecke ab.

Eine Vereinigung beider Ester hatte demnach nicht stattgefunden.

Oxydation der γ -Benzyliden- γ -phenylbrenzweinsäure.

Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 20 g Säure und 20 g krystallisiertem Natriumcarbonat in zwei Litern Wasser liess ich 1080 ccm zweiprocentige Kaliumpermanganatlösung allmählich in Portionen von 30—50 ccm zufließen. Die Färbung verschwand anfangs schnell, gegen Ende der Reaction langsamer.

Die vereinigten Aetherauszüge des Magansuperoxyds und der von diesem abfiltrirten wässrig-alkalischen Flüssigkeit hinterliessen nach dem Verdampfen des Lösungsmittels 5,20 g eines hellgelben Oeles, welches durch seinen Geruch, durch die Fähigkeit, ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung zu reduciren, ferner beim Stehen an der Luft Benzoësäure zu liefern, als Benyaldehyd erkannt wurde.

Die wässrig-alkalische Flüssigkeit enthält hauptsächlich β -benzoylpropionsaures Natrium, ferner die Natriumsalze der Benzoësäure und einer bei 203—204° schmelzenden Säure und schliesslich Spuren von oxalsaurem Natrium; essigsaures Natrium war nicht vorhanden.

Die Trennung der Säuren wurde folgendermassen ausgeführt:

Die auf 300 ccm eingedampfte Oxydationsflüssigkeit lässt auf Zusatz von Salzsäure einen weissen, krystallinischen Körper ausfallen, welcher nach dem Trocknen 13,20 g wiegt. Er krystallisirt aus seiner concentrirten Benzollösung in kleinen Blättchen und aus heissem Wasser in prächtigen, bei 115° bis 116° schmelzenden Nadeln, die sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt roth färben. Diese Färbung, der Schmelzpunkt,

die Krystallform und die Analysen stimmen mit den Eigenschaften der β -Benzoylpropionsäure überein.

I. 0,1862 g gaben 0,4580 CO₂ und 0,0940 H₂O.

II. 0,2003 g „ 0,4939 CO₂ „ 0,1024 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	67,41	67,08	67,25
H	5,62	5,61	5,68

Zur genaueren Charakterisirung der Säure wurden noch das Oxim und das Kalksalz dargestellt.

Das Oxim, nach dem Verfahren von Dollfus¹⁾ bereitet, schmilzt bei 129—131°.

β -Benzoylpropionsaures Calcium, (C₁₀H₉O₃)₂Ca, gewonnen durch Digeriren einer wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat, krystallisirt in langen Nadeln. Das Salz schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser.

I. 0,2290 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,0323 CaO.

II. 0,2221 g, „ 120° „ „ 0,0313 CaO.

	Berechnet für (C ₁₀ H ₉ O ₃) ₂ Ca	Gefunden	
		I.	II.
Ca	10,15	10,09	10,08

Die wässrigen und die benzoligen Mutterlaugen der 13,2 g Säure wurden gesondert verarbeitet.

Aus dem Rückstande der Benzol-Mutterlauge konnte die reichlich vorhandene Benzoylpropionsäure von der gleichfalls anwesenden Benzoësäure durch Ueberleiten eines Dampfstromes befreit werden. Das saure trübe Destillat wurde mit Soda neutralisirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Beim Ansäuern fielen 0,9 g Benzoësäure aus.

Die wässrigen Mutterlaugen der 13,2 g Säure wurden im Hagemann'schen Apparate bis zur Erschöpfung ausgeäthert. Als Rückstand des Aetherauszugs blieben 3,7 g einer gelben, syrupösen Säure, welche im Exsiccator allmählich erstarrte, sich beim Digeriren mit wenig Wasser zunächst wieder verflüssigte und dann nur theilweise löste. Der gelöste und beim

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1932.

Erkalten in Nadeln und Blättchen (0,6 g) auskrystallisirte Theil enthielt noch etwas Benzoylpropionsäure. Die nicht gelöste Säure schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol unter vorherigem Erweichen bei 203—204° und gab bei der Analyse Zahlen, die auf einen Körper von der empirischen Formel $C_{18}H_{14}O_5$ stimmen.

0,1991 g gaben 0,5084 CO_2 und 0,0838 H_2O .

	Berechnet für $C_{18}H_{14}O_5$	Gefunden
C	69,68	69,65
H	4,52	4,68

Eine Säure $C_{18}H_{14}O_5$ könnte auf folgende Weise entstanden sein: Die Benzylidenphenylbrenzweinsäure wird bei der Oxydation zunächst in die unbeständige Dioxysäure

übergeführt, welche unter sofortiger Wasserabspaltung eine Oxy-lactonsäure $C_{18}H_{16}O_5$ von folgenden zwei Formeln liefern kann:

und

Durch das überschüssige Permanganat würde die Säure $C_{18}H_{16}O_5$ zu einer Säure $C_{18}H_{14}O_5$ oxydirt werden, welche eine Ketonsäure sein müsste und deren Entstehung man nur mit der ersteren der beiden obigen Formeln vereinbaren könnte:

Da mir leider nur 0,5 g zur Verfügung standen, konnte ich keine weiteren Untersuchungen anstellen.

Das Resultat dieses Oxydationsversuches ist also folgendes: Die Benzylidenphenylbrenzweinsäure ist fast ausschliesslich in β -Benzoylpropionsäure und Benzaldehyd gespalten worden. Die Benzoësäure verdankt ihre Entstehung der Oxydation des Benzaldehyds.

	Berechnet für	Ausbeute.	Gefunden
	20 g Dicarbonsäure		Benzaldehyd 5,2 g } entspr. 5,98 g
Benzaldehyd	7,16 g		Benzoësäure 0,9 g } Benzaldehyd
			γ -Ketonsäure 12,30 g
Benzoylpropionsäure	12,03 g		Säure (Schmelzp. 203—204°) 0,5 g,
			Oxalsäure, nur Spuren.

Die Oxalsäure, welche ich bei der Aufarbeitung dieser Oxydation absichtlich unberücksichtigt liess, tritt nach früheren Untersuchungen in so geringer Menge auf, dass ihr Kalksalz, gewonnen bei der Oxydation von 10 g Benzylidenphenylbrenzweinsäure, zu einer Analyse nicht ausreichend war.

$\beta\gamma$ -Diphenyl- β -brombutyrolactonessigsäure,

Eine Lösung von 5 g γ -Benzyliden- γ -phenylbrenzweinsäure in Chloroform wurde mit etwas mehr als der auf zwei Atome berechneten Menge Brom versetzt. Unter Temperaturerhöhung begann sofort eine so lebhafte Bromwasserstoffentwicklung, dass dem Gefässe dicke Nebel entstiegen. Nach 24 Stunden wurde die hellgelbe Lösung im trocknen Luftstrome eingedunstet und der feste Rückstand zweimal aus wenig Chloroform umkrystallisiert. Man erhält weisse, glänzende Blättchen, welche je nach Art des Erhitzens bei 141—143° oder 144—145° unter ganz schwacher Gelbfärbung und lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoff schmelzen.

(Ueber die in den Mutterlaugen enthaltenen Producte siehe Seite 170.)

I. 0,2309 g gaben 0,4871 CO₂ und 0,0880 H₂O.

II. 0,2568 g „ 0,1307 AgBr.

III. 0,2965 g „ 0,1502 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₈ H ₁₅ O ₄ Br	I.	II.	III.
C	57,60	57,53	—	—
H	4,00	4,23	—	—
Br	21,33	—	21,65	21,55

Die $\beta\gamma$ -Diphenyl- β -brombutyrolactonessigsäure ist in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich, schwerer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff und unlöslich in Petroläther. Wegen ihrer Unbeständigkeit gegen heisses Wasser und kalte Sodalösung liess sich eine Titration und die Darstellung von Metallsalzen nicht ausführen.

Bei einem Versuche, 10 g Benzylidenphenylbrenzweinsäure bei Gegenwart von Wasser zu bromiren, wurde ein vorwiegend halogenfreies Product gewonnen. Die feinzerriebene Säure verwandelte sich auf Zugabe des Broms unter deutlicher Wärmeentwicklung in eine braune Paste, die nach zwölfstündigem Stehen und häufigem Durchkneten, durch Waschen mit Wasser möglichst von überschüssigem Brom befreit und im Exsiccator getrocknet, allmählich hart und bröckelig wurde.

Aus diesem Rohproduct konnte durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff nur das unten beschriebene, in Nadeln krystallisirende Dilacton isolirt werden, während die verschmierten Rückstände aus den Mutterlaugen, welche vielleicht etwas Bromlactonsäure enthielten, bei Behandlung mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln keine Krystalle lieferten.

Da die reine Bromlactonsäure beim Stehen mit Wasser in der Kälte gar keinen oder nur Spuren Bromwasserstoff abspaltet (vergl. Versuch I des folgenden Abschnittes), muss schon die bei der Reaction erfolgende Temperaturerhöhung beschleunigend auf die Abspaltung des Bromwasserstoffs gewirkt haben.

Verhalten der $\beta\gamma$ -Diphenyl- β -brombutyrolactonessigsäure gegen Wasser, Sodalösung und beim Schmelzen. Stabile $\beta\gamma$ -Diphenyl-crotonlactonessigsäure und Lacton der $\beta\gamma$ -Diphenyl- β -oxybutyrolactonessigsäure,

Um festzustellen, unter welchen Bedingungen und in welchem Verhältniss sich die beiden bromfreien Producte bilden, sind die nachstehenden sechs Versuche angestellt worden.

I. 0,5 g Bromlactonsäure blieben mit 50 g Wasser drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das Filtrat gab auf Zusatz von Silbernitrat eine ganz schwache Trübung, während der bromhaltige ungelöste Theil denselben Schmelzpunkt wie das angewandte Bromproduct zeigte. Bei mittlerer Temperatur findet also so gut wie gar keine Bromwasserstoffabspaltung statt.

II. 0,5 g Bromlactonsäure wurden fünf Minuten lang mit 100 ccm Wasser digerirt; der grösste Theil blieb ungelöst. Nach dem Erkalten wurde Soda zugegeben und die alkalische Flüssigkeit mehrere Male mit Aether durchgeschüttelt. Die ätherische Lösung enthielt 0,16 g Dilacton. Die stark eingeeengte wässrig-alkalische Lösung gab beim Ansäuern 0,22 g eines flockigen Niederschlags der stabilen $\beta\gamma$ -Diphenylcrotonlactonessigsäure. Gesamtausbeute an bromfreiem Product: 0,38 g. Berechnet: 0,39 g.

III. 0,5 g Bromlactonsäure wurden 12 Stunden lang mit 500 ccm Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach etwa sechs Stunden erweichte der anfangs ungelöste Theil und ging darauf bald in Lösung. Die erkaltete Flüssigkeit wurde in gleicher Weise wie oben mit Aether und Soda behandelt. Ausbeute: 0,03 g Dilacton und 0,32 g Lactonsäure.

Der auffallende Unterschied in den Mengenverhältnissen der beiden bromfreien Körper bei dem zweiten und dritten

Versuche liess vermuthen, dass das Dilacton bei Gegenwart von viel Wasser und bei langem Kochen allmählich in die ungesättigte Lactonsäure übergehen würde. Dass in der That eine solche Umwandlung erfolgt, wird durch den folgenden Versuch bewiesen.

IV. 0,5 g Dilacton wurden 12 Stunden lang mit 700 ccm Wasser gekocht, wobei bis auf einen ganz kleinen Rückstand alles in Lösung ging. Der ebenso wie oben verarbeiteten Flüssigkeit wurden 0,06 g Dilacton und 0,32 g Lactonsäure entzogen.

V. Durch Einwirkung von kalter zehnprocentiger Sodaauslösung oder Natronlauge wird die Diphenylbrombutyrolactonessigsäure sofort unter Bromwasserstoffabspaltung in ein Gemenge von Dilacton und Lactonsäure verwandelt.

VI. Dasselbe Gemenge entsteht beim Schmelzen der Bromlactonsäure.

Das Dilacton (Lacton der $\beta\gamma$ -Diphenyl- β -oxybutyrolactonessigsäure.)

Man gewinnt dieses Dilacton durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder aus einer Benzol-Petroläther-Mischung in Form feiner, langer Nadeln; bei 185° beginnt es zu erweichen und zwischen 189—191° schmilzt es ohne Zersetzung.

I. 0,2361 g gaben 0,6337 CO₂ und 0,1031 H₂O.

II. 0,2196 g „ 0,5910 CO₂ „ 0,0935 H₂O.

III. 0,2140 g „ 0,5777 CO₂ „ 0,0952 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₄	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	73,47	73,20	73,40	73,62
H	4,76	4,85	4,73	4,94

Zu Analyse I und II wurde ein aus verdünntem Alkohol, zu III ein aus Benzol-Petroläther umkrystallisirtes Product verwandt.

Das Dilacton ist in Benzol, Alkohol und Chloroform ziemlich leicht löslich, schwer löslich in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

Verhalten gegen Kalilauge.

a. *Bei gewöhnlicher Temperatur.* Versucht man das Dilacton in verdünnt alkoholischer Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zu titrieren, so erhält man Zahlen, welche ergeben, dass nur ein Lactonring unter Bildung einer Oxymonocarbonsäure aufgespalten wird, während der andere Lactonring intact bleibt. (Vergl. Seite 154.)

		Berechnet für
Es brauchten zur Neutralisation:		$C_{17}H_{16}O_3COOH$
I. 0,1400 g Dilacton	0,0266 KOH	0,0251
II. 0,1385 g „	0,0268 KOH	0,0249

Nachdem festgestellt war, dass das Dilacton bereits durch Kochen mit Wasser unter Aufspaltung des a-Lactonringes in die Diphenylcrotonlactonessigsäure übergeführt werden kann, ist bewiesen, dass der a-Ring viel weniger widerstandsfähig ist als der b-Lactonring. Deshalb wird auch der Vorgang bei der Titration des Dilactons mit Kalilauge durch folgende Gleichung auszudrücken sein:

b. *Durch überschüssige siedende Kalilauge* werden beide Lactonringe gesprengt.

Nachdem eine abgewogene Menge des Dilactons mit einer etwa drei Molekülen Kaliumhydroxyd entsprechenden Menge $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge zwei Stunden am Rückflusskühler unter Abschluss der Kohlensäure der Luft im Wasserbade gekocht worden war, wurde in der auf 0° abgekühlten Lösung das überschüssige Alkali mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure zurücktitriert.

		Berechnet für
Es hatten zur Aufspaltung gebraucht:		$C_{16}H_{14}(OH)_2(COOH)_2$ oder $C_{16}H_{13}(OH)(COOH)_2$
I. 0,2955 g Dilacton	0,1092 KOH	0,1126
II. 0,2955 g „	0,1100 KOH	0,1126
III. 0,2168 g „	0,0795 KOH	0,0826

Ueber die Differenz in den Werthen für KOH vergl. Seite 155.

Verhalten gegen Barytwasser. Kocht man 0,7 g Dilacton mit 100 g einer klaren fünfprocentigen Barytlösung drei Stunden unter Abschluss der Kohlensäure der Luft, so bildet sich zunächst ein gelbes Baryumsalz (vielleicht das Baryumsalz einer gesättigten Monoxymonocarbonsäure, die durch Aufspaltung des einen Lactonringes entstanden ist), welches sich bei längerem Erhitzen in ein weisses, körniges Salz verwandelt. Letzteres wurde nach dem Erkalten der Flüssigkeit rasch abfiltrirt und sorgfältig ausgewaschen.

I.	0,2509 g, bei 100° getrocknet, gaben	0,1314 BaSO ₄ .
II.	0,2600 g, „ 100° „ „	0,1370 BaSO ₄ .
III.	0,2142 g, „ 100° „ „	0,1100 BaSO ₄ .
IV.	0,3255 g, „ 100° „ „	0,1673 BaSO ₄ .

Berechnet für		Gefunden			
$C_{18}H_{16}O_6Ba$	$C_{18}H_{14}O_5Ba$	I.	II.	III.	IV.
Ba 29,46	30,65	30,81	30,96	30,20	30,23

Das Baryumsalz kann wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser nicht umkrystallisirt, daher auch nicht von geringen Mengen anhaftenden Baryumcarbonats getrennt werden. Die Werthe für Baryum wurden deshalb zu hoch gefunden.

Verhalten des Dilactons gegen siedendes Wasser bei Gegenwart von Carbonaten der Erdalkalien. Ebenso wie das Dilacton durch siedendes Wasser in die Diphenylcrotonlactonessigsäure umgelagert wird, entstehen bei Gegenwart von Baryum- und Calciumcarbonat die entsprechenden Salze dieser Lactonsäure. Die aus den wässrigen Salzlösungen abgeschiedene Säure hat die unten beschriebenen Eigenschaften.

Die stabile $\beta\gamma$ -Diphenylcrotonlactonessigsäure.

Diese Säure krystallisirt man am besten in der Weise um, dass man sie in heissem 90procentigen Alkohol löst und zu der heissen Lösung so lange warmes Wasser zusetzt, bis gerade eine Trübung entsteht. Beim Erkalten scheidet sie sich dann

in kleinen Nadeln ab, die sich bei 195° röthen und je nach der Art des Erhitzens bei 210—213° oder 212—214° unter Rubinrothfärbung und starker Gasentwicklung schmelzen.

Die an der Luft getrocknete Säure enthält $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallwasser.

- I. 0,4106 g Säure verloren bei 110° 0,0332 g.
 II. 0,4012 g „ „ „ 110° 0,0329 g.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{18}H_{14}O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$		I.	II.
H ₂ O	8,41	8,09	8,20

Der Schmelzpunkt der krystallwasserfreien, etwas gelb gefärbten Säure stimmt mit dem der nicht getrockneten Verbindung überein.

- I. 0,1738 g, wasserfrei, gaben 0,4668 CO₂ und 0,0740 H₂O.
 II. 0,1970 g, „ „ 0,5310 CO₂ „ 0,0838 H₂O.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{18}H_{14}O_4$		I.	II.
C	73,47	73,25	73,51
H	4,76	4,73	4,73

Die Diphenylcrotonlactonessigsäure ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in heissem Benzol und heissem Wasser, scheinbar unlöslich in Petroläther. Aus einer concentrirten warmen Chloroformlösung krystallisirt sie beim Erkalten in Nadeln aus. Ihre Monobasicität wird durch die Titration und die Zusammensetzung ihrer Salze bewiesen.

Es brauchten zur Neutralisation:		Berechnet für
		$C_{17}H_{13}O_2COOH$
I. 0,1256 g Säure	0,0241 KOH	0,0239
II. 0,1491 g „	0,0286 KOH	0,0284

Die *Erdalkalisalze* der Säure werden durch Digeriren des Dilactons mit den entsprechenden Carbonaten gewonnen. Sie sind in Wasser leicht löslich.

Das *Calciumsalz*, $(C_{18}H_{13}O_4)_2Ca$, hinterbleibt beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung als braune, amorphe Masse.

170 *Stobbe, Desoxybenzoin mit Bernsteinsäureester.*

0,2013 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0168 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{18}H_{13}O_4)_2Ca$	
Ca	6,39	5,96

Das *Baryumsalz*, $(C_{18}H_{13}O_4)_2Ba$, krystallisirt aus höchst concentrirter wässriger Lösung in kleinen, gelben Nadeln.

0,1699 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0545 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{18}H_{13}O_4)_2Ba$	
Ba	18,95	18,83

Das *Silbersalz*, $C_{18}H_{13}O_4Ag$, wird durch Fällung der wässrigen Lösung des Kalksalzes mit Silbernitrat als ein weisses, grobkörniges Pulver erhalten. Es ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, wird aber von heissem Wasser unter Rothfärbung zersetzt.

I. 0,0809 g Silbersalz gaben beim Glühen 0,0216 Ag.

II. 0,1204 g „ „ „ „ 0,0320 Ag.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{18}H_{13}O_4Ag$	I.	II.
Ag	26,93	26,70	26,58

Producte, gewonnen aus den Mutterlaugen der βγ-Diphenyl-β-brombutyrolactonessigsäure.

Der Verdampfungsrückstand der Chloroformmutterlaugen der Bromlactonsäure (Seite 163) ist eine gelbe, zähflüssige Masse, aus der kein krystallinisches Product erhalten werden konnte. Erwärmt man sie mit einer zur vollkommenen Lösung unzureichenden Menge Wasser, so gewinnt man neben wenig Dilacton zwei neue bromfreie Säuren. Das Gemisch der beiden letzteren ist eine halb feste Masse, die in eine in kaltem Chloroform lösliche Säure A (Schmelzp. 95°) und eine in diesem Lösungsmittel unlösliche Säure B (Schmelzp. 169—171,5°) zerlegt werden kann. Beide Säuren werden durch Krystallisation aus Benzol gereinigt.

A. Die labile isomere Lactonsäure $C_{18}H_{14}O_4$ (Schmelzp. 95°)²⁾.

Die aus heisser Benzollösung in sternförmig gruppirten Nadeln sich ausscheidende Säure schmilzt bei 95° unter vorheriger Erweichung. Sie ist isomer mit der $\beta\gamma$ -Diphenylcrotonlactonessigsäure (Schmelzp. $212-214^\circ$). Ihr unscharfer Schmelzpunkt wird auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nicht geändert und bleibt selbst nach Entfernung des Krystallbenzols derselbe. Sie enthält 1 oder $1\frac{1}{2}$ Moleküle Krystallbenzol, welche an der Luft sehr schnell entweichen, so dass eine zuverlässige Bestimmung nicht ausgeführt werden konnte.

- I. 0,5196 g, eine halbe Stunde an der Luft gelegen, verloren bei 60° 0,1309 C_6H_6 .
- II. 0,6876 g, ebenso, verloren 0,1593 C_6H_6 .
- III. 0,5284 g, zwei Stunden an der Luft gelegen, verloren bei 60° 0,1139 C_6H_6 .
- IV. 0,4340 g, ebenso, verloren 0,0915 C_6H_6 .

Berechnet für		Gefunden			
$C_{18}H_{14}O_4 + C_6H_6$	$C_{18}H_{14}O_4 + 1\frac{1}{2}C_6H_6$	I.	II.	III.	IV.
C_6H_6 20,97	28,47	25,19	23,17	21,56	21,08

Die Analysen der benzolfreien, geschmolzenen Säure gaben folgende Werthe:

²⁾ Während der Correctur der letzten Druckbogen dieser Abhandlung lernte ich die ausführlichen Publicationen Thiele's (diese Annalen **306**, 188 und 194) über stabile und labile Crotonlactone kennen.

Die Constitution der beiden 1-Benzyl-3-phenylcrotonlactone wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

Das labile Lacton lässt sich auf verschiedene Weise in das stabile umwandeln.

Ganz ähnliche Beziehungen bestehen zwischen der „labilen isomeren“ Lactonsäure und der stabilen $\beta\gamma$ -Diphenylcrotonlactonessigsäure. Die erstere wird nicht nur, wie oben angegeben, durch

I. 0,2091 g gaben 0,5660 CO₂ und 0,0990 H₂O.

II. 0,2076 g „ 0,5603 CO₂ „ 0,0944 H₂O.

	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	73,47	73,82	73,61
H	4,76	5,26	5,05

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer löslich in warmem Schwefelkohlenstoff. Ihr Natriumsalz scheidet sich in krystallinischer Form ab, wenn man eine concentrirte Sodalösung der Säure längere Zeit stehen lässt.

siedendes Wasser, sondern auch durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ein Gemenge der stabilen Lactonsäure und des Dilactons übergeführt.

Ich glaube daher, dass diese Reactionen leicht durch folgende Formeln veranschaulicht werden dürften:

Die labile Lactonsäure liefert mit methylalkoholischem Kali, ebenso wie das Thiele'sche labile Crotonlacton ein gelbes, schwer lösliches Kaliumsalz.

Ich hoffe in einer späteren Mittheilung eingehender über diese Säuren berichten zu können. (Stobbe.)

Titration der geschmolzenen Säure:

	Berechnet für
Es gebrauchten zur Neutralisation	$C_{17}H_{13}O_2COOH$
I. 0,1706 g 0,0311 KOH	0,0325
II. 0,1735 g 0,0319 KOH	0,0330

Der bei den Analysen etwas zu hoch gefundene Kohlenstoffgehalt und die bei der Titration zu niedrig gefundenen Werthe für Kaliumhydroxyd lassen auf eine geringe Kohlensäureabspaltung beim Schmelzen schliessen. Für das Eintreten einer schwachen Zersetzung spricht auch der Umstand, dass die Säure sich beim Schmelzen etwas gelb färbt und beim Erkalten zu einer glasartigen, amorphen Masse erstarrt.

Verhalten der Säure gegen siedendes Wasser. Hat man die Säure längere Zeit bis zur vollkommenen Lösung mit Wasser digerirt, so beobachtet man beim Erkalten der Flüssigkeit die Ausscheidung eines schmierigen Productes. Dieses ist ein Gemisch der stabilen $\beta\gamma$ -Diphenylcrotonlactonessigsäure und des Dilactons.

Die Säure (Schmelzp. 95°) lässt sich also durch Kochen mit Wasser in zwei ihr isomere Verbindungen überführen, aber scheinbar nur dann, wenn sie völlig gelöst ist; denn sonst hätte man ja bereits beim Kochen der Mutterlaugenrückstände der Bromlactonsäure die stabile Diphenylcrotonlactonessigsäure erhalten müssen.

B. Säure $C_{18}H_{16}O_5$ (Schmelzp. $169-171,5^\circ$).

Von diesem Producte standen etwa 0,6 g zur Verfügung. Die Säure enthält ein halbes Molekül Krystallbenzol.

0,5992 g verloren bei 90° 0,0613 C_6H_6 .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{18}H_{16}O_5 + \frac{1}{2}C_6H_6$	
C_6H_6	11,11	10,23
I. 0,2386 g, benzolfrei, gaben	0,6037 CO_2 und 0,1006 H_2O .	
II. 0,2115 g, „ „	0,5359 CO_2 „ 0,0883 H_2O .	

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{18}H_{16}O_5$	I.	II.
C	69,23	69,00	69,10
H	5,13	4,68	4,64

Die Säure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich, sehr schwer löslich in heissem Benzol, nahezu unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Sie verhält sich indifferent gegen salzsaures Semicarbazid, ist also keine Ketonsäure. Sie wird durch wasserentziehende Mittel wahrscheinlich in die stabile $\beta\gamma$ -Diphenylcrotonlactonessigsäure verwandelt.

Als der letzte Rest der Säure (0,05 g) mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure in eine Röhre eingeschmolzen war, fand bei gewöhnlicher Temperatur nur theilweise, bei 100° vollkommene Auflösung statt; bei 120° erfolgte die Abscheidung eines rubinrothen Schwammes. Der Rückstand der ätherischen Lösung dieses Schwammes war eine amorphe, rothe Masse, ähnlich dem Zersetzungsproducte, welches beim Schmelzen der stabilen Diphenylcrotonlactonessigsäure entsteht.

Diese Beobachtungen reichen nicht aus, um eine endgültige Entscheidung über die Constitution dieser Säure zu fällen, wohl aber berechtigen sie zu der Vermuthung, dass die Säure $C_{18}H_{16}O_5$ aus der Diphenylbrombutyrolactonessigsäure $C_{18}H_{15}BrO_4$ durch Ersatz des Bromatoms gegen Hydroxyl entstanden ist und dass sie unter Bromwasserstoffverlust in die ungesättigte Lactonsäure $C_{18}H_{14}O_4$ übergeht,

Sie wäre demnach als $\beta\gamma$ -Diphenyl- β -oxybutyrolactonessigsäure aufzufassen. Dass diese γ -Oxysäure beim Verlust von Wasser nicht das Dilacton liefert, ist bei ihrer grossen Neigung sich in die ungesättigte Lactonsäure umzulagern, nicht auffallend.