14) Anisaldehyd und Bernsteinsäure;

von Johannes Politis.

Nach vielen Vorversuchen hat sich herausgestellt, dafs die grösste Ausbeute an krystallisirten Producten erhalten wird, wenn man das Gemisch von gleichen Molecülen Anisaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäure-Anhydrid 30 bis 40 Stunden auf 120° erhitzt. Während der Reaction findet eine stetige Kohlensäure-Entwicklung statt.

Das dunkelbraune, vollständig feste Product wird mit Wasser angerührt, mit Sodalösung in der Wärme alkalisch gemacht und die alkalische Lösung mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleiben das unzersetzte Anisaldehyd und kleine Mengen von Säure, welche der Neutralisation entgangen sind, die man durch Destillation mit Wasserdämpfen von einander trennt.

Die mit Aether extrahirte alkalische Flüssigkeit mufs zunächst von einer braunen schmierigen Masse, welche noch eine gut krystallisirende Verbindung, das nachher zu beschreibende *Dianisyltetrylen* enthält, abfiltrirt oder abgegossen, und durch kurzes Erwärmen vom aufgelösten Aether befreit werden. Setzt man nun Salzsäure hinzu, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, welcher beim Stehenlassen in der Kälte theilweise krystallisirt und theilweise als eine schwere braune pulvrige Masse sich zu Boden senkt. Der Niederschlag besteht aus zwei verschiedenen Säuren, welche durch Auskochen mit Wasser sehr leicht von einander zu trennen sind. Dabei löst sich der krystallinisch aussehende Theil, die *Anisylisocrotonsäure*, vollständig auf und scheidet sich beim Erkalten in schönen Blättern wieder aus, während die zweite Säure, die *Dianisylpentolsäure*, ungelöst bleibt und am besten aus Eisessig umkrystallisirt wird. Das saure Filtrat von dem obigen Niederschlag enthält neben Bernsteinsäure nur noch

geringe Mengen von Anisylisocrotonsäure, die man durch Ausziehen mit Aether leicht gewinnen kann.

Die Anisylisocrotonsäure ist das Analogon der aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure entstehenden Phenylisocrotonsäure und da letztere in größerer Menge nur bei höherer Temperatur entsteht, demnach als ein Zersetzungsproduct der Phenylparaconsäure aufzufassen ist, war es wahrscheinlich, daß auch hier zunächst eine der Phenylparaconsäure entsprechende Lactonsäure entstehen werde. Es ist uns nicht gelungen, diese aufzufinden, auch nicht, als wir das Reaktionsgemisch nur auf 80° oder 100° erhitzten. In beiden Fällen war die Ausbeute an krystallisierten Säuren überhaupt nur eine geringe.

1) *Anisylisocrotonsäure* *),

Die Säure krystallisirt aus Wasser in schönen Blättern, welche durch 2- bis 3maliges Umkrystallisiren ganz farblos und rein zu erhalten sind. Sie ist in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem sehr schwer löslich, leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff. Ihr Schmelzpunkt wurde constant bei 106,5° beobachtet.

I. 0,2506 g gaben 0,631 CO₂ und 0,1393 H₂O.

II. 0,2421 g " 0,6085 " " 0,139 "

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₂ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	68,75	68,67	68,55
H	6,25	6,17	6,38.

Diese Säure ist somit isomer und am nächsten verwandt mit der von Perkin aus Anisaldehyd und Propionsäure dargestellten *Paramethyloxyphenylcrotonsäure* **), für welche

*) Zur Vereinfachung der Nomenclatur bezeichnen wir als *Anisyl* die einwerthige *Paramethyloxyphenylgruppe* C₆H₄-O-CH₃.

**) Journal of the chemical society 1877, 1, 411.

Perkin die obige Formel annimmt, der aber nach Fittig, Conrad und Baeyer die Formel

zukommt.

Anisylisocrotonsaures Baryum, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$, wurde dargestellt durch Neutralisiren der in heissem Wasser gelösten Säure mit Baryumcarbonat. Beim Erkalten der klar abfiltrirten Lösung krystallisirt das Salz in schönen Blättern, die der freien Säure sehr ähnlich aussehen, nur etwas undurchsichtiger sind. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich.

0,2638 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,025 H₂O und gaben 0,1081 SO₄Ba.

	Berechnet für $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Ba	23,91	24,01
H ₂ O	9,44	9,47.

Anisylisocrotonsaures Calcium, $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$, wurde dargestellt wie das Baryumsalz. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt es in schönen langen harten Nadeln, die in kaltem Wasser noch schwerer löslich sind als das Baryumsalz.

0,2292 g verloren bei 100° 0,0181 H₂O und gaben 0,0682 SO₄Ca.

	Berechnet für $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Ca	8,73	8,75
H ₂ O	7,86	7,91.

Anisylisocrotonsaures Silber, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Ag}$. — Die Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und das Salz mit Silbernitrat ausgefällt. Es ist in kochendem Wasser etwas löslich, läßt sich aber daraus nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren; deshalb wurde vorgezogen, den ausgewaschenen Niederschlag direct zu analysiren.

0,2909 g des bei 70° getrockneten Salzes gaben 0,4677 CO₂, 0,0964 H₂O und 0,1052 Ag.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3Ag$	Gefunden
C	44,14	43,84
H	3,67	3,68
Ag	36,12	36,16.

Die Anisylisocrotonsäure verbindet sich nicht oder nur äußerst schwierig mit Wasserstoff. Trotz dreitägiger Behandlung mit Natriumamalgam, wobei immer dafür gesorgt wurde, daß die Lösung nur schwach alkalisch blieb, ist es nicht gelungen, auch nur geringe Mengen von der gesättigten Säure zu erhalten. Wenn man die alkalische Lösung nachher mit Salzsäure versetzt, erhält man die ganze Menge der *Anisylisocrotonsäure* unverändert zurück.

In rauchender bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure löst sich die Anisylisocrotonsäure bei längerem Schütteln vollständig auf und aus der roth gefärbten Lösung scheidet sich beim Stehen neben Kali eine Krystallkruste ab, die aber von der Flüssigkeit getrennt, im Exsiccator fortdauernd Bromwasserstoff abgibt. Nach längerem Verweilen im Exsiccator enthielt der Körper nur noch 9 pC. Brom. Es entsteht demnach unzweifelhaft eine gebromte Säure, aber diese ist sehr unbeständig und geht sehr wahrscheinlich in das Anisylbutyrolacton über, welches wir auf andere Weise erhielten.

Anisylbrombutyrolacton,

Wird die Anisylisocrotonsäure in wenig Schwefelkohlenstoff suspendirt und bei 0° mit der berechneten Menge Brom (1 Mol.), ebenfalls in wenig Schwefelkohlenstoff gelöst, versetzt, so wird das Brom rasch und ohne Freiwerden von Bromwasserstoff aufgenommen, die Krystalle der Anisylisocrotonsäure verschwinden und ein fein krystallinisches Pulver scheidet

sich aus. Man saugt jetzt das Product ab und läßt an der Luft trocknen; die kleinen Mengen, die sich noch in der Lösung befinden, kann man leicht durch rasches Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in einem trockenen Luftstrome gewinnen. Das so erhaltene Product stellt zweifelsohne die *Anisylädbrombuttersäure* $C_{11}H_{12}Br_2O_3$ dar, allein diese ist nicht beständig; sobald das Lösungsmittel vollständig verdunstet ist, fängt eine regelmäßige Bromwasserstoff-Entwicklung an, welche mehrere Tage andauert. Dabei geht das Product fast quantitativ in *Anisylbrombutyrolacton* über. Um dieses ganz rein zu erhalten, braucht man das zurückbleibende Pulver nur aus Chloroform oder Eisessig umzukrystallisiren.

0,3016 g gaben 0,215 AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}BrO_3$	Gefunden
Br	29,52	29,45.

Dafs die Verbindung ein Lacton ist, folgt aus ihrer Unlöslichkeit in kohlensaurem Natrium. Sie krystallisirt in stark glänzenden gut ausgebildeten Krystallen, die bei $118,5^{\circ}$ schmelzen.

Herr Dr. Liweh hatte die Güte, die aus Eisessig erhaltenen Krystalle zu messen. Er theilte uns folgendes mit:

Krystallsystem monosymmetrisch

$$a : b : c = 1,6554 : 1 : 0,5997$$

$$\beta = 85^{\circ}56'.$$

Die kleinen wasserklaren Krystalle bilden dünne Blättchen nach dem Orthopinakoïd. In einem Falle liefs sich die Combination

$$\infty P \infty (100) \infty P (110) P \infty (011)$$

beobachten.

Um die Constitution des *Anisylbrombutyrolactons* sicher zu stellen, habe ich es in das bromfreie Lacton verwandelt.

Zu diesem Zwecke wurde es in Eisessig gelöst, die Lösung mit Alkohol verdünnt und mit Natriumamalgam behandelt, wobei ich dafür sorgte, daß die Flüssigkeit während der ganzen Dauer der Einwirkung sauer blieb. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung wurde durch Destillation vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Der Rückstand von dem Aetherauszug war eine braune flüssige Masse, welche bei 0° krystallinisch erstarrte. Das Product läßt sich aus *Aether-Ligroïn*, noch besser aus kochendem Wasser umkrystallisiren; ein rasches Abkühlen ist aber nothwendig, um es direct in fester Form abzuschneiden. Es krystallisirt aus beiden Lösungsmitteln in feinen Blättchen, welche bei 53,5° schmelzen. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform ist es leicht, in Ligroïn sehr schwer löslich; in kohlensaurem Natrium löst es sich gar nicht auf.

Die Analyse ergab die Formel $C_{11}H_{12}O_3$.

0,1631 g gaben 0,4125 CO_2 und 0,0916 H_2O .

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$	Gefunden
C	68,75	68,97
H	6,25	6,24.

Die Ausbeute an Lacton bei diesem ersten Versuch war eine geringe, und es gelang mir aus der von dem Lacton befreiten alkalischen Lösung eine beträchtliche Menge von regenerirter Anisylisocrotonsäure zu gewinnen. Bei einem zweiten Versuch dagegen, bei welchem der Alkoholzusatz vermieden und bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wurde, war die Ausbeute an Lacton eine viel gröfsere und es hatte sich gar keine Anisylisocrotonsäure gebildet.

Das *Anisylbutyrolacton* besitzt einen schwach aromatischen Geruch, und ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Gegen Basen verhält es sich wie die anderen Lactone. Es giebt beim Kochen damit die Salze der *Anisyl oxybuttersäure*.

Anisyl-oxybuttersaures Baryum. Das Lacton löst sich beim Kochen mit einer Baryhydratlösung ziemlich leicht auf. Die Lösung wurde mit Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit, abfiltrirt und eingedampft. Das Salz krystallisirt nicht, es bildet beim Trocknen eine spröde amorphe Masse, welche in Wasser sowie in Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

Wird die wässrige Lösung des Baryumsalzes mit Salzsäure schwach angesäuert, sofort mit Aether ausgeschüttelt und dieser bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so bleibt die Oxyssäure als eine in der Kälte erstarrende weisse Masse zurück, die in kohlensaurem Natrium sehr leicht löslich ist und gegen 80° wahrscheinlich unter Zersetzung schmilzt. Durch kurzes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure verwandelt sie sich vollständig in das in kohlensaurem Natrium unlösliche Anisylbutyrolacton.

2) *Dianisylpentolsäure,*

Diese Säure läßt sich am besten, wie oben schon bemerkt, aus Eisessig umkrystallisiren, worin sie in der Wärme leicht, in der Kälte nur wenig löslich ist. Sie krystallisirt daraus beim Erkalten, wenn rein, in langen *gelben* Nadeln, wenn sie noch unrein ist, in Krystallgruppen, die aus ganz feinen kleinen Nadelchen bestehen. Sie ist in Wasser so gut wie unlöslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff sehr schwer löslich. Die gelbe Farbe ist der Säure eigen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 160°; über ihren Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sie sich.

I. 0,2085 g bei 100° getrockneter Säure gaben 0,56 CO₂ und 0,1072 H₂O.

II. 0,2027 g gaben 0,5453 CO₂ und 0,1038 H₂O.

	Berechnet für $C_{19}H_{18}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	73,54	73,25	73,36
H	5,80	5,71	5,69.

Die Säure ist demnach durch die Einwirkung von 2 Mol. Anisaldehyd auf 1 Mol. Bernsteinsäure, oder durch nochmalige Condensation des Aldehyds mit der zuerst gebildeten Anisylisocrotonsäure entstanden

und danach kommt ihr die oben angenommene Constitution zu. Sie ist einbasisch.

Dianisylpentolsaures Baryum, $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ba + 2 H_2O$. — Das Salz ist in Wasser fast ganz unlöslich und wurde deshalb durch Fällen der in Ammoniak aufgelösten Säure mit einer Lösung von Chlorbaryum dargestellt. Der flockige Niederschlag ist fast vollständig weiß und läßt sich sehr gut abfiltriren und waschen. In heißem verdünntem Alkohol löst sich das Salz ziemlich leicht auf und krystallisirt daraus in weißen voluminösen seideglänzenden Blättern, welche sich aber schon in der Lösung, rascher nach dem Abfiltriren gelb färben. Diese Farbumwandlung der Krystalle ist sehr wahrscheinlich mit Wasserverlust verbunden; das vom Krystallwasser befreite Salz ist wenigstens ebenso gelb gefärbt wie die Säure. Bei 120° erleidet das Salz schon Zersetzung.

0,311 g des lufttrocknen Salzes verloren bei 100° 0,0143 H_2O und gaben 0,0908 SO_4Ba .

	Berechnet für $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ba + 2 H_2O$	Gefunden
H_2O	4,55	4,59
Ba	17,32	17,16.

Dianisylpentolsaures Calcium, $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ca + 3 H_2O$, wurde in derselben Weise wie das Baryumsalz dargestellt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es sieht dem Baryumsalz sehr ähnlich.

0,2302 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° 0,0192 H₂O und gaben 0,0432 SO₄Ca.

	Berechnet für (C ₁₉ H ₁₇ O ₄) ₂ Ca + 3H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	7,58	8,34
Ca	5,61	5,52.

Dianisylpentolsäures Silber, C₁₉H₁₇O₄Ag, wurde dargestellt durch Fällen der neutralen Ammoniumsalzlösung mit einer neutralen Silberlösung. Der hellgelb gefärbte Niederschlag ist in Wasser fast ganz unlöslich, löst sich aber leicht in Ammoniak auf. Er wurde bei 70° getrocknet und analysirt.

0,1996 g gaben 0,3989 CO₂, 0,076 H₂O und 0,052 Ag.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₇ O ₄ Ag	Gefunden
C	54,67	54,55
H	4,07	4,22
Ag	25,89	26,05.

Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure. — Die Krystalle der Dianisylpentolsäure lösen sich in wässriger bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure nicht auf. Erst nach mehreren Tagen überziehen sie sich mit einer harzigen Haut, aber sie bestehen dann der Hauptsache nach noch aus der unveränderten Säure.

Einwirkung von Brom. — Die Dianisylpentolsäure wurde in Chloroform suspendirt und zunächst mit 1 Mol. Brom, gleichfalls in Chloroform gelöst, versetzt. Das Brom verschwindet ziemlich rasch und die Krystalle lösen sich auf; nur gegen Ende der Reaction macht sich eine geringe Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar. Läßt man aber jetzt das Lösungsmittel freiwillig verdunsten, so fängt die Lösung an stark zu rauchen. färbt sich immer dunkler und zuletzt bleibt eine braune harzige Masse zurück. Ein zweiter Versuch, bei welchem statt des Chloroforms wasserfreier Schwefelkohlenstoff angewandt und letzterer nachher mittelst eines trockenen Luftstromes entfernt wurde, ergab als Endproduct dieselbe

harzige Masse, aus der nichts Krystallinisches erhalten werden konnte.

Da die Säure nach der oben angenommenen Constitutionsformel zweimal ungesättigt sein soll, wurde eine andere Portion der in Chloroform suspendirten Säure mit 2 Mol. Brom behandelt. Das Brom wird nach und nach aufgenommen, die Krystalle lösen sich auf, aber gegen Ende fängt eine ziemlich starke Bromwasserstoffentwicklung an, und die vorher nur hellgelb gefärbte Lösung färbt sich dunkler. Läßt man jetzt das Lösungsmittel freiwillig verdunsten, so dauert die Bromwasserstoffentwicklung fort und zuletzt bleiben sehr grofse schöne Krystalle zurück, in einer harzigen Masse eingebettet. Die Krystalle lassen sich, nach dem Abpressen, sehr leicht aus Chloroform umkrystallisiren und so ganz farblos erhalten. Sie schmelzen dann bei 140° unter Zersetzung und sind in kohlensaurem Natrium in der Kälte unlöslich.

0,247 g gaben 0,2615 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{17}Br_3O_4$	
Br	45,53	45,46.

Das Bromproduct enthält also nur 3 Bromatome, und ist keine Säure, sondern zweifelsohne ein dreifach gebromtes Lacton.

Dianisylpentylensäure,

Läßt man auf die gelbe Lösung der Dianisylpentolsäure in kohlensaurem Natrium Natriumamalgam 2 bis 3 Stunden einwirken, so entfärbt sich die Lösung vollständig und auf Zusatz von Salzsäure entsteht nur eine starke milchige Trübung. Die neue Säure läßt sich sehr leicht mit Aether extrahiren, sie bleibt dann beim Abdampfen des Aethers als weißse weiche Masse zurück, welche in der Kälte krystallinisch

erstarzt. Sie ist in Wasser sehr wenig löslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether und Benzol auf, schwer in Schwefelkohlenstoff, noch schwerer in Ligroin. Am schönsten krystallisirt, in Gruppen von harten, völlig farblosen Nadeln, erhält man sie aus Schwefelkohlenstoff. Diese Krystalle verwittern nicht an der Luft und schmelzen constant bei 111°. Aus der Lösung in Benzol scheidet sie sich in kleinen glänzenden Prismen ab, welche beim Liegen an der Luft vollständig ihren Glanz verlieren und verwittern. Sie enthalten ein Molecul Benzol. Der Gewichtsverlust der glänzenden, rasch zwischen Fließpapier abgepressten Krystalle betrug nach dreitägigem Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure 19,63 pC., während sich für 1 Mol. C_6H_6 20,00 pC. berechnet.

Eine zweite Portion der noch glänzenden, vom anhängenden Benzol befreiten Krystallen wurde in einem Röhrchen bis auf 100° erhitzt und die entweichenden Dämpfe aufgefangen. Das Destillat bestand ausschließlich aus Benzol.

Zur Analyse wurden die aus Schwefelkohlenstoff erhaltenen Krystalle verwandt.

I. 0,213 g gaben 0,5726 CO_2 und 0,1266 H_2O .

II. 0,2285 g " 0,6102 " " 0,1323 "

	Berechnet für $C_{19}H_{20}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	73,08	73,28	72,83
H	6,41	6,60	6,43.

Dianisylpentylensaures Baryum. — Die Lösung der Dianisylpentylensäure in Ammoniak trübt sich beim Zusatz einer Chlorbaryumlösung milchig; beim Schütteln scheidet das Salz sich an den Wänden des Gefäßes als eine schmierige weiche Masse ab und die Flüssigkeit wird klar. Da das Aussehen keine Garantie für die Reinheit des Salzes bot, wurde es nicht analysirt.

Dianisylpentylensaures Calcium, $(C_{19}H_{19}O_4)_2Ca + 2H_2O$.
— Man erhält dasselbe als einen weissen flockigen Nieder-

schlag durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer Lösung der Säure in Ammoniak. Es ist in Wasser fast unlöslich. In kochendem Weingeist löst es sich auf, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich aber wieder amorph aus. Nur aus einer sehr verdünnten weingeistigen Lösung und unter sehr günstigen Bedingungen gelingt es kleine sternförmige Krystalle zu erhalten. Analysirt wurde der gut gewaschene und an der Luft getrocknete Niederschlag.

0,286 g verloren bei 100° 0,0154 H₂O und gaben 0,0574 SO₄Ca.

	Berechnet für (C ₁₉ H ₁₉ O ₄) ₂ Ca + 2 H ₂ O	Gefunden
H ₂ O	5,16	5,38
Ca	5,73	5,90.

Dianisylpentylensäures Silber, C₁₉H₁₉O₄Ag. — Setzt man zu der in Ammoniak aufgelösten Säure eine Lösung von salpetersaurem Silber hinzu, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, welcher gewaschen und getrocknet ein blendend weisses Pulver darstellt. In Wasser ist das Salz fast unlöslich.

I. 0,2698 g gaben 0,5405 CO₂, 0,1164 H₂O und 0,069 Ag.

II. 0,2286 g „ 0,059 Ag.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₉ O ₄ Ag	Gefunden	
		I.	II.
C	54,41	54,64	—
H	4,53	4,79	—
Ag	25,77	25,57	25,80.

Die *Dianisylpentylensäure* wurde noch 2 Tage lang mit Natriumamalgam in der Wärme behandelt, unter Abstumpfung des freien Alkalis und öfterem Abgiefsen vom Quecksilber; es gelang aber nicht die vollständig gesättigte Säure, die *Dianisylvaleriansäure*, zu erhalten.

Einwirkung von Brom. — Setzt man zu einer Lösung der Dianisylpentylensäure in Chloroform die berechnete Menge (1 Mol.) Brom hinzu und kühlt mit Eis ab, so verschwindet ziemlich rasch die Farbe des Broms und nur gegen Ende

der Reaction treten kleine Mengen Bromwasserstoff auf. Läßt man aber nun die klare fast farblose Lösung abdunsten, so wird die Bromwasserstoffentwicklung stärker, die Lösung färbt sich und zuletzt bleibt ein dicker Syrup zurück, woraus man nur mittelst Eisessig eine kleine Menge eines krystallisirten Körpers erhalten kann.

Um eine reichere Ausbeute an diesem Körper zu erhalten, wurde die Säure mit Schwefelkohlenstoff übergossen und die berechnete Menge Brom ebenfalls in Schwefelkohlenstoff aufgelöst bei 0° hinzugesetzt. Das Brom verschwindet beim Umschütteln ziemlich rasch, und nach einigen Minuten wird die ganze Masse fest, indem sich ein feinkrystallinisches Additionsproduct ausscheidet. Dieses wurde abgesaugt und über Kali gestellt. Es gab fortdauernd aber langsam Bromwasserstoff ab. Nach drei Tagen wurde eine Brombestimmung ausgeführt.

0,2399 g gaben 0,1737 BrAg.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{20}Br_2O_4$	
Br	33,89	30,80.

Der Körper bestand demnach zum großen Theil noch aus dem Dibromadditionsproduct, der *Dianisyläthylbromvaleriansäure*. Versucht man aber jetzt denselben aus Chloroform, worin er sich ziemlich leicht auflöst, umzukrystallisiren, so fängt die Bromwasserstoffentwicklung von Neuem an und als Endproduct bleibt der oben erwähnte dicke Syrup. Durch Lösen in Eisessig gelingt es hingegen, direct den oben erwähnten krystallisirten Körper zu erhalten. Letzterer einmal umkrystallisirt, bildet ganz feine seidenglänzende Nadeln, welche bei 136° schmelzen und in kohlensaurem Natrium in der Kälte ganz unlöslich sind.

0,1977 g gaben 0,096 BrAg.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{19}H_{18}BrO_4$	
Br	20,46	20,66.

Dieser Körper ist demnach ein einfach gebromtes Lacton, das *Dianisylbrompentalacton* :

welches durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus der *Dianisyläthylbromvaleriansäure* entstanden ist.

Läfst man auf die Lösung des *Dianisylbrompentalactons* in Essigsäure Natriumamalgam einwirken und sorgt dafür, dafs die Lösung sauer bleibt, so gelingt es leicht, das Bromatom gegen Wasserstoff auszutauschen, und man braucht nachher nur die essigsäure Lösung mit kohlensaurem Natrium alkalisch zu machen, so scheidet sich das Lacton als Niederschlag ab und läfst sich direct abfiltriren. Das so gewonnene Product ist in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, etwas schwerer in Essigsäure löslich. Aus letzterer krystallisirt es in kleinen dicken prismatischen Krystallen, welche bei 83° schmelzen. Es ist in kohlensaurem Natrium ganz unlöslich.

0,2285 g gaben 0,6096 CO₂ und 0,1311 H₂O.

	Berechnet für C ₁₉ H ₁₀ O ₄	Gefunden
C	73,08	72,76
H	6,41	6,38.

Gegen Basen verhält es sich wie alle anderen Lactone.

Dianisylvaleriansäures Baryum. — Uebergießt man das gepulverte Lacton mit einer heifs gesättigten Lösung von Barythydrat und kocht damit am Rückflusskühler, so schmilzt es zunächst und geht nach und nach, obgleich ziemlich schwer, in Lösung. Entfernt man darauf den überschüssigen Baryt mit Kohlensäure und dampft die abfiltrirte Lösung im Wasserbade

ab, so bleibt das Baryumsalz der Oxyssäure als eine gummiartige Masse zurück, welche in Wasser und in Alkohol ziemlich leicht löslich ist.

Setzt man zu der mit Eis abgekühlten Lösung dieses Salzes Salzsäure, so fällt die *Oxyssäure* heraus, welche man leicht mittelst Aether extrahiren, und so als eine weiße Krystallmasse bekommen kann. Sie ist sogar nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch in kohlensaurem Natrium leicht löslich.

Durch das Verhalten der Dianisylpentylensäure gegen Brom und ihre Umwandlung in Lactone ist bewiesen, daß sie eine $\beta\gamma$ - ungesättigte Säure ist und dann kann ihr nur die oben (S. 302) angenommene Constitution zukommen.

3) *Dianisyltetrylen*,

Wie S. 293 bemerkt wurde, muß die mit Aether extrahirte alkalische Lösung des rohen Reactionsproductes vor der Abscheidung der beiden Säuren, noch von einer tief braun gefärbten schmierigen Masse durch Filtration getrennt werden. Uebergießt man diese Masse mit warmem Wasser, so bildet sich eine tief braune Flüssigkeit, während ein feinpulveriger krystallisirter Körper sich zu Boden setzt. Dieser kann durch Abfiltriren und Nachwaschen mit warmem Wasser direct ziemlich farblos erhalten werden. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether fast vollständig unlöslich; in Schwefelkohlenstoff löst er sich sehr schwer auf, etwas leichter in Eisessig, Chloroform und Benzol in der Wärme. Aus den drei letzteren Lösungsmitteln, am besten aus Benzol, kann man ihn leicht in sehr schönen farblosen, violett fluorescirenden Krystallen erhalten. Dieser Körper zeigt ein eigenthümliches Verhalten beim Schmelzen; bei 225° schmilzt er zusammen, bleibt aber trübe, und erst bei 235 bis 238° wird er vollständig klar und

durchsichtig. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus einem der oben erwähnten Lösungsmitteln wird dieses Verhalten nicht verändert und es ist daher kaum anzunehmen, daß eine Verunreinigung die Ursache davon sein sollte.

I. 0,2269 g gaben 0,6674 CO ₂ und 0,1391 H ₂ O.					
II. 0,2330 g	"	0,6846	"	"	0,1365 "
III. 0,2074 g	"	0,6181	"	"	0,1249 "
IV. 0,2120 g	"	0,6246	"	"	0,1265 "
Berechnet für		Gefunden			
C ₉ H ₈ O		I.	II.	III.	IV.
C	81,20	80,22	80,13	80,25	80,35
H	6,76	6,80	6,50	6,69	6,63

Es ist auffällig, daß bei allen vier Analysen der Kohlenstoff um ungefähr 1 pC. zu niedrig gefunden. Die Zahlen passen besser für die Formel C₈H₈O, welche verlangt

C	80,00,
H	6,66.

Die Bildung eines Körpers von dieser Zusammensetzung wäre aber völlig unverständlich. Man weiß indess, daß bei sehr kohlenstoffreichen Verbindungen, besonders wenn die Analyse — wie es hier geschehen — im offenen Rohr ausgeführt, leicht der Kohlenstoff etwas zu niedrig gefunden wird. Ich habe deshalb noch eine fünfte Analyse im geschlossenen Rohr ausgeführt und diese ergab besser passende Zahlen.

0,2016 g gaben 0,5976 CO₂ und 0,1262 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₈ H ₁₈ O ₂	
C	81,20	80,84
H	6,76	6,95.

Noch mehr aber für die Formel C₁₈H₁₈O₂ spricht die Bildung dieses Körpers aus der *Dianisylpentolsäure* C₁₉H₁₈O₄. Mischt man diese Säure mit Kalk und erhitzt das Gemenge in einer engen Röhre, so erhält man ein Sublimat, welches sich in Aether nur theilweise auflöst. Der Rückstand, aus Chloroform umkrystallisirt, erweist sich identisch mit diesem

Körper. Diese Bildungsweise ist aber kaum anders zu erklären, als durch eine einfache Abspaltung von CO_2

und so wird er auch bei der Reaction entstanden sein.

Durch längeres Kochen mit Natronlauge wird das Dianisyltetrylen weder gelöst noch verändert. — Beim Kochen der fein gepulverten Verbindung mit übermangansaurem Kalium verschwindet sie nach und nach und beim nachherigen Ansäuern der farblosen (resp. entfärbten) Lösung scheidet sich eine krystallinische Säure ab, die in Wasser sehr schwer löslich ist und aus Alkohol in langen farblosen Nadeln krystallisiert. Sie schmilzt bei 182° und ist demnach unzweifelhaft *Anissäure*.

Dianisyltetrylentetrabromid, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_4\text{O}_2$. — Uebergießt man das Dianisyltetrylen mit Schwefelkohlenstoff und setzt die berechnete Menge (2 Mol.) Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst hinzu, so verschwindet die Farbe des Broms sehr rasch, die Krystalle lösen sich auf, und bald nachher scheidet sich ein feines Pulver ab. Bromwasserstoffdämpfe treten dabei nicht auf. Das abgesaugte und getrocknete Product stellt ein weißes krystallinisches Pulver dar, welches sich in Schwefelkohlenstoff sehr schwer, etwas leichter in Chloroform auflöst. Aus keinem dieser Lösungsmittel kann man es aber in deutlichen Krystallen erhalten, beim Kochen mit Chloroform wird es theilweise zersetzt. Beim Erwärmen für sich entwickelt es Bromwasserstoff und färbt und zersetzt sich, bevor es schmilzt.

0,2316 g gaben 0,294 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Br}_4\text{O}_2$	
Br	54,60	54,01.