haben könnten, wurden 0,5 g Lacton sechs Stunden lang mit $\frac{1}{10}$ n-Kali gekocht. Man erhielt beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit einen flockigen Niederschlag, der zum grössten Theile aus unverändertem Lacton und ausserdem aus einer in kaltem Chloroform schwer löslichen Säure bestand. Die Säure krystallisirt aus Wasser in Prismen und schmilzt bei etwa 185° unter starker Zersetzung. Man darf daher nach den bei den ersten Titrationsen gefundenen Werthen vermuthen, dass auch bei obigen quantitativen Versuchen die Kalilauge das Lacton nur zum Theil in das Kaliumsalz der γ_2 -Diphenyl- γ -oxycrotonsäure verwandelt hat und dass nebenher ein Kaliumsalz einer isomeren Säure entstanden ist. Ich beabsichtige, diese Vorgänge mit grösseren Mengen Materials eingehender zu studiren.

Das γ_2 -Diphenylcrotonlacton löst sich in heisser Sodalösung. Eine alkalische Lösung des Lactons färbt eine Permanganatlösung momentan grün und bewirkt erst nach einigen Stunden Mangansuperoxydabscheidung.

II. Condensation des Acetophenons mit Bernsteinsäureester; von *Hans Stobbe*.

Gewinnung der γ -Methyl- γ -phenylitaconsäure, der γ -Methyl- γ -phenylisoitaconsäure und der γ -Methylen- γ -phenylbrenzweinsäure.

In der Absicht, die Ausbeute der bei dieser Reaction entstehenden Säuren zu erhöhen, habe ich das (diese Annalen 282, 288) beschriebene Verfahren in folgender Weise abgeändert:

Zu einer im Eis-Kochsalzgemisch gekühlten Lösung von 63,5 g Natrium in 800 g absolutem Alkohol lässt man allmählich eine Mischung von 165,5 g Acetophenon und 240 g Bernsteinsäureester hinzufließen. Nachdem sich das anfangs in grossen Krystallen ausgeschiedene Natriumäthylat vollkommen

gelöst hat und der Acetophenongeruch verschwunden ist, wird die hellgelbe, klare Flüssigkeit, die sich nach fünf- bis acht-tägigem Verweilen im Kältegemisch nicht weiter veränderte, einen Tag lang auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei bilden sich reichliche Mengen eines körnigen Natriumsalzes. Der Alkohol wird im Oelbade abdestillirt und der rückständigen Salzmasse die indifferenten Substanzen durch erschöpfendes Auskochen mit Aether entzogen. Die letzteren sind ein Gemisch ölig, mit Wasserdämpfen flüchtiger Producte und fester, brauner, harziger, nicht flüchtiger Massen.

Die Oele haben den charakteristischen Geruch des Methylphenylcarbinols; nach wiederholter Destillation wurde die bei 199—206° übergehende Fraction analysirt. Die gefundenen Werthe (C 77,03, 77,15 pC. und H 8,24, 8,13 pC.) weichen nicht unbeträchtlich von den für das Carbinol berechneten (C 78,68 und H 8,20) ab. Trotzdem besteht das Oel zum grössten Theile aus dieser Verbindung, da sie mit Phenylisocyanat das von A. Klages und Paul Allendorf¹⁾ beschriebene Phenylurethan des Methylphenylcarbinols liefert. Das von mir gewonnene Urethan schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Ligroin bei 91,5°. Die Analyse bestätigte seine Reinheit.

0,1784 g gaben 0,4870 CO₂ und 0,0996 H₂O.

0,3265 g „ 16,8 ccm Stickgas bei 22° und 760 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₅ NO ₂	Gefunden
C	74,69	74,45
H	6,22	6,20
N	5,81	5,83

Die aus den Natriumsalzen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedenen braunen öligen Estersäuren werden mit einem grossen Ueberschusse von Barythydrat verseift. Man erhält unter reichlicher Alkoholabsplaltung körnige, hellbraune, theils

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1004.

schwer, theils leichter lösliche Baryumsalze²⁾). Diese liefern nach der Zersetzung mit Salzsäure Gemische schwer löslicher Dicarbonsäuren, die meistens mehrere Monate lang ölig bleiben und später entweder von selbst oder beim Schütteln mit Wasser zu erstarren beginnen.

Die Gesamtausbeute an schwer löslicher Rohsäure beträgt 60—75 pC. Daneben wurden reichliche Mengen Bernsteinsäure und wenig Benzoësäure aufgefunden.

Die Rohsäuren werden zur weiteren Reinigung zunächst in der vierfachen Menge siedenden Benzols gelöst. Nur etwa 10 pC. bei circa 150° unter starker Zersetzung schmelzender Säuren scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit aus. Weitere 65 pC. zwischen 115—145° mit geringerer Zersetzung schmelzender Säuren gewinnt man bei wochenlangem Stehenlassen der partiell eingedampften Benzol-Mutterlaugen. Schliesslich kann man noch durch Fällung mit Petroläther feste Säuren erhalten. Durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens resultiren die verschiedensten schwach gelblichen Säureportionen, die dann jede für sich noch aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden können.

Nur in ganz allgemeinen Zügen will ich die Methoden anführen, die mich nach jahrelangen unausgesetzten Versuchen endlich zur Zerlegung der verschieden schmelzenden Säuregemische in die reinen drei isomeren Dicarbonsäuren geführt haben³⁾. Sie beruhen, wie bereits erwähnt, auf der Thatsache, dass die beiden stereoisomeren Methylphenylitaconsäuren sich in der Kälte durch Acetylchlorid anhydrisiren lassen, während die Methylenphenylbrenzweinsäure hierbei unverändert bleibt.

Jedes der gut getrockneten Gemische wird nach etwa zwölf Stunden durch die dreifache Menge frisch destillirten Acetylchlorids vollkommen zu einer klaren Flüssigkeit gelöst.

²⁾ Die Säuregemische aus den schwer löslichen Baryumsalzen schmelzen höher, zersetzen sich leichter und sind reicher an Methylphenylitaconsäure, als die leicht löslichen Salze.

³⁾ Vergleiche die Seiten 71 und 79 dieser Abhandlung.

Nur die Lösungen höher schmelzender, an Itaconsäuren reicheren Gemische scheiden nach längerem Stehen grosse Krystalle des Methylphenylitaconsäureanhydrids (Schmelzp. 114°) aus, das nach vorsichtigem Auswaschen mit Acetylchlorid durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff leicht gereinigt werden kann. Die ursprünglichen Acetylchlorid-Mutterlaugen bezw. die klar gebliebenen Lösungen dunstet man am besten in Exsiccatoren über Natronkalk bei gewöhnlicher Temperatur zur Trockne ein und entzieht dann der rückständigen Krystallmasse das Itaconsäureanhydrid und einen kleinen Theil des Isoitaconsäureanhydrids (Schmelzpunkt 138°) durch Auskochen mit der 20 fachen Menge Schwefelkohlenstoff.

Nun gilt es also, einerseits die gelösten Anhydride von einander zu trennen, andererseits das noch ungelöste Isoitaconsäureanhydrid von der gleichfalls ungelösten Methylenphenylbrenzweinsäure zu scheiden.

Die erste Aufgabe erfordert viel Zeit und Mühe. Nur selten scheiden sich aus der heissen Schwefelkohlenstofflösung die Nadeln oder Prismen des Itaconsäureanhydrids und die Prismen oder Tafeln des Isoanhydrids gesondert aus; meist bestehen die einzelnen Krystallaggregate aus beiden Anhydriden. Im ersten Falle werden sie durch Auslesen geschieden; im zweiten Falle gelingt es zuweilen, einen Theil des Itaconsäureanhydrids durch fractionirte Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff, Aether, hochsiedendem Petroläther von seinem Isomeren zu trennen. Meist ist man jedoch gezwungen, das Anhydridgemisch durch kurzes Kochen mit Wasser in das entsprechende Säuregemisch überzuführen, dieses fractionirt aus Benzol oder Wasser zu krystallisiren, die einzelnen verschieden schmelzenden Fractionen nochmals zu anhydrisiren und dann die Reinigung der Anhydride von Neuem zu beginnen.

Die zweite Aufgabe, das Methylphenylisoanhydrid von der Methylenphenylbrenzweinsäure zu scheiden, ist leichter auszuführen. Entweder löst man das Isoanhydrid mit grossen Mengen Schwefelkohlenstoffs aus der darin sehr schwer löslichen Säure

heraus, oder man trennt die beiden Verbindungen durch ganz verdünnte Sodalösung, oder man krystallisirt das Gemenge aus der 40fachen Menge Chloroform um und sondert die grossen, durchsichtigen Krystalle des Isoanhydrids mechanisch mit Hilfe eines feinen Siebes von den kleinen, undurchsichtigen Warzen der Methylenphenylbrenzweinsäure.

Die Mengenverhältnisse der drei bei den einzelnen Synthesen entstehenden Dicarbonsäuren sind verschiedene. In einem Falle lieferten 188 g eines farblosen, bei 115—145° schmelzenden Säuregemenges nach der Anhydrisirung 178 g trocknes Reactionsproduct. Dieses enthielt 21,5 g (11,4 pC.) Methylenphenylbrenzweinsäure, in bei weitem überwiegender Menge das Methylphenylitaconsäureanhydrid und nur wenig Isoitaconsäureanhydrid.

3. Die γ -Methyl- γ -phenylitaconsäure,

Nach der Entdeckung der Methylphenylisoitaconsäure und der Reingewinnung der Methylenphenylbrenzweinsäure war es nothwendig, alle früher ausgeführten Untersuchungen über die γ -Methyl- γ -phenylitaconsäure und ihre Derivate zu wiederholen und zu ergänzen.

Die Säure wird gewonnen durch kurzes Kochen ihres Anhydrids (Schmelzp. 114°) mit Wasser. Sie schmilzt bei 171° unter starker Zersetzung und schwacher vorheriger Erweichung.

Aus ihrer Lösung in der 50fachen Menge heissen Wassers scheidet sie sich beim langsamen Erkalten in schilfähnlichen, fünf bis zehn Quadratcentimeter grossen Blättern aus, die bei der leisesten Berührung in kleine, lanzettförmige Spiesse (reihenförmige Verwachsungen treppenartig geriefter Krystallblättchen Fig. 2) zerfallen. Das übersättigte Filtrat der Spiesse trübt sich nach kurzer Zeit unter Abscheidung haarfeiner Nadeln.

Krystallform:

Monoklin mit circa 23° Auslöschungsschiefe gegen die Verticalaxe (im spitzen $\angle \beta$) auf $\infty P \infty$.

Häufigste Combination: $\infty P. \infty P \infty. P \infty. P$ (als Hemipyramide), seltener dazu noch ein zweites Prisma. (Fig. 1.)

Diese und die folgenden näheren krystallographischen Bestimmungen verdanke ich der grossen Liebenswürdigkeit des

Fig. 1.

Fig. 2.

Assistenten am hiesigen mineralogischen Institute, Herrn Dr. Reinisch, dem ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank für seine Mühe aussprechen möchte.

Die Methylphenylitaconsäure krystallisirt aus Chloroform in Haufwerken von Platten und aus Aether in stark glänzenden, flächenreichen Krystallen.

Ihr Pulver wird beim Reiben stark elektrisch. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser.

100 Gewichtstheile einer bei 17° kalt gesättigten wässrigen Lösung⁴⁾ enthalten im Mittel 0,2066 Gewichtstheile Säure.

⁴⁾ Um übersättigte Lösungen thunlichst auszuschliessen, wurden die obigen und die folgenden Löslichkeitsbestimmungen mit kalt gesättigten Lösungen ausgeführt, die bei constanter Temperatur mit den pulverisirten Säuren in Berührung blieben und häufiger durchgeschüttelt wurden. In etwa anderthalb Wochen war die Sättigungsgrenze erreicht.

Lösung	brauchten zur Neutralisation	enthalten demnach	100 Gewichtstheile Lösung enthalten
54,3736 g	10,25 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge	0,1127 g Säure	0,2072 g Säure
32,5836 g	6,10 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge	0,0671 g Säure	0,2060 g Säure

100 Gewichtstheile Aether lösen bei 17° 11,147 Gewichtstheile Säure.

Es hinterliessen beim Abdampfen des Aethers

3,6850 g Lösung 0,4105 g Säure; 100 Theile Lösung enthielten
11,140 g Säure.

4,9552 g Lösung 0,5527 g Säure; 100 Theile Lösung enthielten
11,154 g Säure.

Die Säure ist in kaltem Benzol schwer löslich. 100 Gewichtstheile Benzol lösen bei 17° etwa 0,17 Gewichtstheile Säure, d. h. 1 Gewichtstheil Säure ist in der *580fachen Menge Benzols löslich*.

Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit wurde von Herrn Dr. Foote ausgeführt.

γ	μ	100 m	100 k
64	37,56	10,73	0,0201
128	51,88	14,82	0,0201
256	70,60	20,17	0,0199
512	94,93	27,12	0,0197
1024	123,9	35,41	0,0190
K = 100 k = 0,0201			

Bei mehrstündigem Kochen mit zehnpromcentiger Natronlauge wird ein kleiner Theil dieser Säure in ein niedriger schmelzen- des Säuregemisch verwandelt.

Das *methylyphenylitaconsaure Calcium*, $C_{12}H_{10}O_4Ca$, ist in Wasser sehr schwer löslich; es scheidet sich auf Zusatz von Chlorcalcium zu der sehr verdünnten heissen Lösung des Ammoniumsalzes in Flocken aus, die sich bei zweitägigem Verweilen unter der Mutterlauge in glänzende Krystallkörner verwandeln. Diese erscheinen unter dem Mikroskop als in der Mitte geschnürte Bündel flacher Nadelchen ohne Endflächen

mit theils gerader, theils schiefer Auslöschung. Sie sind daher monoklin.

Das Salz enthält kein Krystallwasser.

I. 0,5034 g bei 90° getrockneten Salzes gaben 0,1112 CaO.

II. 0,3509 g „ 90° „ „ 0,0773 CaO.

III. 0,4166 g exsiccatorrocknes Salz gaben 0,0910 CaO.

Berechnet für		Gefunden		
	$C_{12}H_{10}O_4Ca$	I.	II.	III.
Ca	15,50	15,77	15,73	15,60

Das *methylphenylitaconsaure Baryum*, $C_{12}H_{10}O_4Ba$, dessen Gewinnung und Eigenschaften schon früher beschrieben wurden, bildet rhombische Krystalle mit den gleichen Combinationen wie das Methylphenylitaconsäureanhydrid. $\alpha_P = 106^\circ$. Es ist in Wasser viel schwerer löslich, als die entsprechenden Salze der isomeren Methylphenylisoitaconsäure.

Anhydrid.

Uebergiesst man die wohlgetrocknete Methylphenylitaconsäure in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Gefässe mit dem dreifachen Gewichte frisch destillirten Acetylchlorids, so findet nach einigen Minuten eine heftige Salzsäureentwicklung statt. Die Säure löst sich allmählich vollkommen auf. In der Lösung bilden sich bei längerem Stehen wohlausgebildete Krystalle des Methylphenylitaconsäureanhydrids, welche nach dem Trocknen über Aetzkali sich aus ihrer warmen Schwefelkohlenstofflösung in Nadeln oder Tafeln vom Schmelzp. 114° ausscheiden. Die stark sauren Acetylchlorid-Mutterlaugen hinterlassen beim Eindunsten in einem mit Natronkalk beschickten Gefässe einen Krystallbrei, der neben wenig unveränderter Itaconsäure reichliche Mengen des Anhydrids enthält. Die Ausbeute entspricht demnach fast der theoretisch zu erwartenden.

I. 0,1510 g gaben 0,3930 CO_2 und 0,0680 H_2O .

II. 0,1980 g „ 0,5150 CO_2 „ 0,0840 H_2O .

Berechnet für		Gefunden	
	$C_{12}H_{10}O_3$	I.	II.
C	71,29	70,99	70,94
H	4,95	5,00	4,71

Das Anhydrid ist leicht löslich in Aether, Aceton, Benzol und Chloroform. Es krystallisirt beim langsamen Eindunsten der Chloroformlösung in ausgehöhlten Pyramidenformen. Aus den warmen Lösungen in absolutem Alkohol gewinnt man es in Form von Spiessen, aus hochsiedendem Petroläther in langen Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff in feinen, biegsamen Nadeln oder in derberen, an den Enden durch mehrere Flächen zugespitzten Tafeln. Man kann häufig die Umwandlung der ersten Krystallform in die zweite verfolgen. Lässt man z. B. eine heisse Lösung des Anhydrids (Nadeln) in der 40 fachen Menge frisch destillirten Schwefelkohlenstoffes langsam auf dem Wasserbade erkalten, so erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit einem Krystallbrei haarfeiner Nadeln, die sich bei vollkommener Ruhe des Gefässes mehrere Tage lang erhalten. Schüttelt man jedoch den weissen Krystallbrei, so verwandelt er sich in wenigen Minuten in grosse Tafeln, die in der nunmehr klaren Flüssigkeit zu Boden sinken.

Krystallform: Rhombisch (Fig. 3).

Beobachtete Flächen:

P , $\infty\bar{P}\infty$, OP , bisweilen noch mit ∞P ($= 106^\circ$) und $\bar{P}\infty$.

Ähnliche Verhältnisse konnten beim Schütteln einer übersättigten ätherischen Lösung beobachtet werden. Hier bildete

Fig. 3.

Fig. 4.

sich zunächst ein Haufwerk nadelförmiger Krystalle, die sich nach eintägigem Verweilen unter der Mutterlauge in gesondert liegende, stark glänzende Prismen verwandelten.

Aus Acetylchlorid krystallisirt das Anhydrid in ähnlichen Formen (Fig. 4), wie aus Schwefelkohlenstoff.

Rhombische, dünne Täfelchen; meist ∞P (106°), $0P.\bar{P}\infty$, bisweilen $\infty P.OP.P$, selten beide in Combination.

Die verschieden ausgebildeten Krystalle des Anhydrids werden durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam zersetzt, dagegen bei kurzem Kochen schnell in die Methylphenylitaconsäure (Schmelzp. 171°) zurückverwandelt. Beim Kochen mit Barythydrat bildet sich das schwer lösliche Baryumsalz dieser Säure.

Oxydation der γ-Methyl-γ-phenylitaconsäure.

Eine auf 0° abgekühlte, durch ein Rührwerk bewegte Lösung von 15 g Methylphenylitaconsäure (ein Molekül) und 10,83 g Natriumcarbonat ($1\frac{1}{2}$ Moleküle) in 750 g Wasser entfärbt in vier Stunden bei tropfenweisem Zusatz eine zweiprocentige Kaliumpermanganatlösung, welche die für die Abgabe von drei Atomen Sauerstoff berechnete Menge $KMnO_4$ (21,06 g) enthält, diese ist unter Mangansuperoxydabscheidung vollkommen. Der erste einfallende Tropfen der oxydirenden Lösung erzeugt deutlichen Geruch nach Acetophenon.

Zur Isolirung dieses Ketons wurde sowohl die von dem Mangansuperoxydschlamm filtrirte schwach getrübt alkalische Lösung, als auch der Schlamm selbst bis zur Erschöpfung mit Aether extrahirt. Die vereinigten, über entwässertem Glaubersalz getrockneten ätherischen Auszüge hinterliessen 7,1 g eines gelblichen Oeles, in dem das Acetophenon durch sein in verdünntem Alkohol fast unlösliches Semicarbazon⁵⁾ quantitativ bestimmt werden konnte.

⁵⁾ Das Semicarbazon des Acetophenons wurde zunächst aus reinem, bei 202° siedendem Keton dargestellt.

I. Ein Gemisch von 0,5576 g Acetophenon (ein Molekül), 0,76 g Semicarbazidchlorhydrat ($1\frac{1}{4}$ Moleküle), 0,96 g krystallisirtem Natriumacetat ($1\frac{1}{2}$ Moleküle), 17,2 g Wasser und 6 ccm absolutem Alkohol blieb 70 Tage lang bei Zimmertemperatur in gut verschlossenem Gefässe stehen. Erst nach dieser langen Zeit war der Acetophenongeruch vollkommen verschwunden. Das in schönen

Eine Lösung von 0,591 g Oel in 7 ccm absolutem Alkohol schieden nach Zusatz von 0,81 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,02 g Natriumacetat, gelöst in 18 g Wasser, nach 70tägigem Stehen 0,623 g Semicarbazon aus. Hieraus berechnet sich, unter Berücksichtigung der durch die unten angegebenen Parallelversuche ermittelten Ausbeute, dass in 0,591 g Oel enthalten waren 0,445 g, in 7,1 g Oel 5,34 g Acetophenon.

Das Semicarbazon des Acetophenons krystallisiert aus 90procentigem Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, die bei langsamer Steigerung der Temperatur bei 195—198° schmelzen.

0,1988 g gaben 0,4452 CO₂ und 0,1133 H₂O.

0,2551 g „ 53,20 ccm Stickgas bei 14° und 744 mm Druck.

0,1577 g „ 33,30 ccm Stickgas „ 19° „ 756 mm Druck.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₉ H ₁₁ N ₃ O			
C	61,02	61,07	—	—
H	6,21	6,33	—	—
N	23,73	—	24,02	24,15

Die vom Acetophenon befreite wässrig-alkalische Flüssigkeit wurde eingeengt, mit Schwefelsäure angesäuert und dann im Wasserdampfströme so lange gekocht, bis das Destillat keine saure Reaction mehr zeigte.

a. *Die mit Wasserdämpfen flüchtigen Säuren.* Dem Verdampfungsrückstande des mit Sodalösung neutralisirten Destillats konnten durch siedenden absoluten Alkohol sämtliche Salze organischer Säuren entzogen werden. Ich erhielt im Ganzen

Blättchen ausgeschiedene, mit 20 ccm 50procentigem Alkohol tropfenweise bis zum Ausbleiben der sauren Reaction ausgewaschene Semicarbazon wog exsiccator trocken 0,7933 g. Demnach beträgt die Ausbeute 96,45 pC.

II. Folgende Ingredientien: 0,6505 g Acetophenon, 0,91 g Semicarbazidchlorhydrat, 1,11 g Natriumacetat, 20,3 g Wasser, 7 ccm absoluter Alkohol gaben unter den gleichen Bedingungen 0,8942 g Semicarbazon. Die Ausbeute beträgt also 93,2 pC.

Die mittlere Ausbeute der beiden Versuche ist 94,82 pC.

0,9 g eines Gemisches der Natriumsalze der Brenztraubensäure, Essigsäure und der Ameisensäure. Der Nachweis dieser Säuren geschah auf folgende Weise ⁶⁾:

Wird eine zweiprocentige wässrige Lösung des Salzgemisches mit Silbernitrat versetzt, so fällt ein sich bald schwärzender Niederschlag aus. Im Verlauf von mehreren Tagen bedecken sich die Gefässwände mit einem kräftigen Silberspiegel (Brenztraubensäure).

Die mit Eisenchlorid bis zur Orangerothfärbung versetzte Salzlösung der gleichen Concentration bleibt in der Kälte klar, scheidet aber beim Kochen den bekannten rothen Niederschlag der basischen Eisensalze ab (Ameisensäure, Essigsäure).

⁶⁾ Ich habe obige Reactionen zunächst mit einprocentigen Lösungen der reinen Säuren studirt.

Die flockigen Silbersalze der Ameisensäure und der Brenztraubensäure schwärzen sich bei Zimmertemperatur sehr bald; aber nur das brenztraubensaure Silber zersetzt sich unter Spiegelbildung.

Die Lösungen des brenztraubensauren und des ameisen-sauren Quecksilberoxyds zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten. Beide scheiden bei Zimmertemperatur die unlöslichen Oxydulsalze ab. Das brenztraubensaure Quecksilberoxydul fällt viel schneller aus, ist farblos, flockig und wird selbst beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Das ameisen-saure Quecksilberoxydul beginnt erst nach etwa einer Stunde in grossen Blättern auszukrystallisiren, die bei Zimmertemperatur im Verlaufe von einigen Tagen dunkeln, stets mit Gasblasen besetzt sind und sich beim schnellen Aufkochen mit Wasser unter starker Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd zu metallischem Quecksilber zersetzen.

Der Nachweis der Brenztraubensäure durch die Darstellung ihres Phenylhydrazons (vergl. E. Fischer und Jourdan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2242) gelingt mit aller Schärfe bei einer Verdünnung von 1 : 5000.

Beim Erhitzen von brenztraubensaurem Natrium mit Arsen-trioxyd tritt kein Kakodylgeruch auf.

Beim Erhitzen der trocknen Natriumsalze mit Arsentrioxyd tritt deutlicher Kakodylgeruch auf (Essigsäure).

Der Rest der Natriumsalze wird mit Schwefelsäure zersetzt und die Säuren nochmals mit gespanntem Wasserdampf destilliert. Die ersten Cubikcentimeter des stark sauren Destillates geben auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin die charakteristischen gelblichen Nadeln des Phenylhydrazons der Brenztraubensäure.

Die Lösung der Quecksilberoxydsalze, bereitet aus Säurelösung und frisch gefälltem, überschüssigen Quecksilberoxyd, scheidet schon während des Filtrirens die weissen Flocken des brenztraubensauren Quecksilberoxyduls ab, denen sich erst später die Blättchen des ameisensauren Quecksilberoxyduls zugesellen. Wird eine Lösung der Quecksilberoxydsalze stark aufgeköcht, so fällt ein schwarzer Niederschlag aus; die hierbei auftretende Gasentwicklung ist charakteristisch für das ameisensaure Salz.

b. *Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säuren.* Aus der erkalteten, im Destillirkolben verbliebenen schwefelsauren Lösung (500 ccm) krystallisirten nach eintägigem Stehen 1,60 g unveränderte Methylphenylitaconsäure aus. Sämmtliche gelösten Säuren werden der Flüssigkeit durch erschöpfendes Ausäthern im Hagemann'schen Apparate entzogen. Die Aetherauszüge, die zunächst 1,69 g Oxalsäure in grossen, bei 99—100° schmelzenden Krystallen ausgeschieden hatten, hinterliessen beim Verdampfen eine hellgelbe, halbfeste Krystallmasse (7,28 g), der durch siedenden Schwefelkohlenstoff 1 g gelber, schmieriger Säuren entzogen werden konnten. Die rückständigen 6,28 g weisser, spröder Krystalle lösten sich leicht in der neunfachen Menge heissen Wassers, aus dem beim Erkalten 1,4 g Methylphenylitaconsäure ausfielen.

Die Mutterlauge enthielt Malonsäure, die durch die Klee-
mann'sche Reaction mit Sicherheit nachgewiesen wurde, ferner 2,25 g der in Form ihres Kalksalzes abgesonderten Oxalsäure (berechnet für $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$: $\text{Ca} = 27,40$, gefunden 27,44). Benzoylameisensäure, deren Anwesenheit ich erwartet hatte,

konnte selbst durch die ausserordentlich empfindliche Claisen-
sche Farbreaction⁷⁾ nicht nachgewiesen werden.

Das Resultat des vorliegenden Versuchs ist folgendes: 3 g Methylphenylitaconsäure sind unverändert zurückgewonnen; die restirenden 12 g hatten bei der Oxydation 5,34 g Acetophenon, d. h. 78,6 pC. der theoretisch⁸⁾ zu erwartenden Menge geliefert. Diese Differenz ist einerseits bedingt durch die Unmöglichkeit der vollständigen Isolirung der Methylphenylitaconsäure von dem Gemisch der anderen Säuren und beruht andererseits auf den unvermeidlichen Verlusten beim Arbeiten mit dem stets verdampfenden Acetophenon.

Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure, Oxalsäure, Malonsäure sind Spaltungsstücke des Bernsteinsäurerestes der Methylphenylitaconsäure.

Reduction der γ-Methyl-γ-phenylitaconsäure.

γ-Methyl-γ-phenylbrenzweinsäure,

In die auf dem Dampfbade erwärmte wässrige Lösung von 5 g Methylphenylitaconsäure werden im Verlaufe von 20 Stunden unter reichlichem Zusatz überschüssiger Schwefelsäure 1 kg vierprocentiges Natriumamalgam eingetragen. Es findet eine sehr heftige Wasserstoffentwicklung statt. Beim Erkalten der vom Quecksilber abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich ein Krystallmehl ab. Die ätherischen Extracte der sauren Flüssigkeit hinterlassen nach dem Verdunsten des Lösungsmittels harte, weisse Krystalle, die sich als identisch mit der ursprünglich ausgefallenen Säure erweisen. Die Gesammtausbeute betrug 5 g.

Nach etwa fünfmaligem Umkrystallisiren aus der 20fachen

⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 1505.

⁸⁾ Vergl. Seite 74 dieser Abhandlung.

Menge Benzol schmilzt die Methylphenylbrenzweinsäure zwischen 144—146,5^o.⁹⁾

I. 0,1955 g gaben 0,4622 CO₂ und 0,1150 H₂O.

II. 0,1350 g „ 0,3200 CO₂ „ 0,0786 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	I.	II.
C	64,86	64,48	64,65
H	6,31	6,53	6,47

Die Säure ist sehr schwer löslich in kaltem Benzol, leichter in Aether und Alkohol. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in feinen, biegsamen Nadelchen, aus Benzol in sternförmig gruppirten, kurzen Prismen.

γ-Methyl-γ-phenylbrenzweinsäures Calcium, C₁₂H₁₂O₄Ca. Vermischt man eine nicht zu verdünnte Lösung des neutralen Ammoniumsalzes mit überschüssiger Chlorcalciumlösung, so fällt das Salz als gelatinöser Niederschlag aus.

I. 0,2885 g bei 110^o getrockneten Salzes gaben 0,0610 CaO.

II. 0,2544 g „ 110^o getrockneten Salzes „ 0,0531 CaO.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ Ca	I.	II.
Ca	15,38	15,10	14,91

Das *Baryumsalz* ist ebenfalls eine schleimige Masse.

Das *Silbersalz*, C₁₂H₁₂O₄Ag₂, entsteht als weisser, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zur neutralen Lösung des Ammoniumsalzes.

0,4040 g gaben 0,4855 CO₂, 0,0980 H₂O und 0,1995 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₂ O ₄ Ag ₂	
C	33,03	32,78
H	2,75	2,70
Ag	49,54	49,38

⁹⁾ Um die Säure innerhalb dieses Temperaturintervalls zu verflüssigen, ist es nöthig, das Schmelzbad bis auf 144^o zu erhitzen und dann die Temperatur langsam zu steigern, sodass erst in einigen Minuten 146,5^o erreicht werden. Meine erste Vermuthung, dass der unscharfe Schmelzpunkt bedingt sein könnte durch die Anwesenheit zweier stereoisomerer Methylphenylbrenzweinsäuren, habe ich auf Grund der vorliegenden Versuche nicht bestätigt gefunden.

cis- γ -Methyl- γ -phenyl- β -bromparaconsäure,

Zu den diese Annalen 282, 297 geschilderten Eigenschaften dieser Säure habe ich Weniges hinzuzufügen. Die bei der Bromirung der reinen γ -Methyl- γ -phenylitaconsäure (Schmelzpunkt 171°) unter bedeutender Temperaturerhöhung und starkem Aufschäumen entstehende Paste erstarrt bereits nach anderthalb Stunden zu einer harten Krystallkruste. Die Säure schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bei 161° unter stürmischer Zersetzung.

I. 0,1933 g gaben 0,3396 CO_2 und 0,0676 H_2O .

II. 0,3255 g „ 0,2040 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$	Gefunden	
		I.	II.
C	48,16	47,91	—
H	3,68	3,88	—
Br	26,76	—	26,67

Sie krystallisirt aus ihrer concentrirten Chloroformlösung in undurchsichtigen Warzen, die kein Krystallchloroform enthalten, und aus Benzol in flachen Nadelchen, sämmtlich gerade auslöschend (rhombisch), selten mit Endflächen; beobachtete Flächen $\propto P$, $\propto \bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$ (106°).

Durch siedendes Wasser wird die Bromparaconsäure leicht unter Bromwasserstoffverlust in die im folgenden Abschnitte beschriebene γ -Methyl- γ -phenylaconsäure verwandelt. Auch kaltes Wasser bewirkt, wenn auch viel langsamer, die gleiche Zersetzung.

 γ -Methyl- γ -phenylaconsäure,

Diese Säure ist bereits diese Annalen 282, 294 erwähnt worden. Sowohl die *cis*- γ -Methyl- γ -phenyl- β -bromparacon-

säure als auch die auf Seite 139 beschriebene trans- γ -Methyl- γ -phenyl- β -bromparaconsäure gaben beim Kochen mit Wasser *dieselbe* ungesättigte Lactonsäure. Die cis-Säure spaltet schneller Bromwasserstoff ab als die trans-Säure; dieses ungleiche Verhalten der beiden Säuren gegenüber siedendem Wasser steht in bestem Einklange mit ihrem Verhalten beim Schmelzen. Auch hierbei ist die cis-Säure die bei weitem zersetzlichere.

Beide stereoisomere Bromlactonsäuren verlieren mit gleicher Leichtigkeit durch mässiges Erwärmen mit dreiprocentiger Natronlauge ihren Bromwasserstoff; sie schmelzen unter der Flüssigkeit, bevor sie in Lösung gehen. Beim Ansäuern fällt aus

Fig. 5.

beiden alkalischen Lösungen *dieselbe* Aconsäure in perlmutterglänzenden Schüppchen aus.

Die Säure krystallisirt aus reinem heissen Wasser in langen, bei 178—179° schmelzenden, rhombischen Nadelchen (Fig. 5).

Beobachtete Flächen:

$$\infty P. \infty \bar{P} \infty. \check{P} \infty \quad (109^\circ).$$

Manchmal zu Täfelchen verkürzt und dann gern reihenweise in der Richtung der c-Axe verwachsen.

Alle Aconsäurenadelchen aus beiden Bromparaconsäuren haben sich auch in krystallographischer Beziehung als identisch erwiesen.

Die Lösung der Aconsäure in Soda entfärbt momentan eine Kaliumpermanganatlösung; desgleichen wird Brom in wässriger Lösung glatt an die Säure addirt, weniger glatt in Chloroformlösung.

Die Methylphenylaconsäure verliert im Gegensatz zur Diphenylaconsäure beim Kochen mit Wasser *kein* Kohlendioxyd. Als 0,5 g Säure 16 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht worden waren, zeigte das vorgelegte Barytwasser keine Trübung. Beim Erkalten der wässrigen Lösung krystallisirte die unveränderte Säure aus und die Aetherextracte der mit Soda neutralisirten Mutterlauge hinterliessen als Verdampfungsrückstand nur einen ganz schwachen Hauch an den Wänden der Krystallisirschale.

Die Erdalkalisalze der Lactonsäure sind in Wasser sehr leicht löslich. Das Kalksalz ist bereits beschrieben worden.

Das *Baryumsalz*, $(C_{12}H_9O_4)_2Ba$, wird erhalten durch Kochen einer wässrigen Säurelösung mit überschüssigem Baryumcarbonat. Das Salz hinterbleibt beim Abdampfen der Lösung als glasige Masse; es krystallisirt aus seiner höchst concentrirten alkoholischen Lösung in zu Drusen vereinigten Nadeln.

0,3180 g, bei 110° getrocknet, hinterliessen beim Glühen 0,1082 BaCO₃.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_{12}H_9O_4)_2Ba$	
Ba	24,00	23,66

Die Lösung, welche beim Uebergiessen der Lactonsäure mit überschüssigem einprocentigen Barytwasser erhalten wird, enthält ebenfalls das methylphenylaconsaure Baryum; sie bleibt selbst bei halbstündigem Kochen vollkommen klar und hinterlässt nach dem Eindampfen und nach Ausfällung des Barythydrats nur das in Alkohol leicht lösliche Salz.

0,2775 g Salz gaben 0,1111 g BaSO₄.

Gefunden
Ba = 23,53

Nach sechsständigem Kochen von 1 g Lactonsäure mit der für zwei Moleküle berechneten Menge Barythydrat und 250 g Wasser wurde aus der klar gebliebenen Lösung auf die oben beschriebene Weise ein Salz gewonnen, dessen Baryumgehalt etwas grösser war.

I. 0,4428 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,1635 BaCO₃.II. 0,3984 g, „ 100° „ „ 0,1748 BaSO₄.

Gefunden

I. II.

25,68 25,80

Es scheint demnach durch partielle Aufspaltung des Lactonringes eine geringe Menge des oxydicarbonsauren Baryums entstanden zu sein.

Verhalten der Methylphenylaconsäure gegen Alkalien.
0,2070 g Methylphenylaconsäure wurden eine halbe Stunde lang mit 56,96 ccm $\frac{1}{20}$ n-Kalilauge gekocht und die möglichst schnell auf 0° gekühlte Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure titirt. Desgleichen wurden die im Verlaufe von je einer Stunde abgespaltenen Alkalimengen durch Titration gemessen.

In der folgenden Tabelle finden sich in Spalte a die Zeiten, in b die Gesamtmenge des freien bez. abgespaltenen Alkalis, in c die Menge des an Lactonsäure und Oxydicarbonsäure gebundenen Alkalis (in ccm $\frac{1}{20}$ n-KOH); in den beiden letzten Spalten ist das Procentverhältniss der beiden Säuren angegeben.

Stunden	Gesamtmenge des freien Alkalis	Gebundenes Alkali	Oxydicarbon- säure	Lacton- säure
a	b	c	d	e
Direct titirt	21,30 ccm	35,66 ccm	87,78 pC.	12,22 pC.
Nach 1 Stunde	23,22 ccm	33,74 ccm	77,67 pC.	22,33 pC.
„ 2 Stunden	25,80 ccm	31,16 ccm	64,09 pC.	35,91 pC.
„ 3 „	27,20 ccm	29,76 ccm	56,71 pC.	43,29 pC.
„ 4 „	28,70 ccm	28,26 ccm	48,82 pC.	51,18 pC.
„ 5 „	30,20 ccm	26,76 ccm	40,92 pC.	59,08 pC.
„ 6 „	31,00 ccm	25,96 ccm	36,71 pC.	63,29 pC.
„ 7 „	32,30 ccm	24,66 ccm	29,86 pC.	70,14 pC.
„ 8 „	33,00 ccm	23,96 ccm	26,17 pC.	73,83 pC.
„ 9 „	33,70 ccm	23,26 ccm	22,49 pC.	77,51 pC.
„ 20 „	35,74 ccm	21,22 ccm	11,74 pC.	88,26 pC.
„ 21 „	36,04 ccm	20,92 ccm	10,16 pC.	89,84 pC.
„ 22 „	36,36 ccm	20,60 ccm	8,48 pC.	91,52 pC.
„ 24 „	36,70 ccm	20,26 ccm	6,69 pC.	93,31 pC.

0,2154 g Methylphenylaconsäure wurden in gleicher Weise mit 59,25 ccm $\frac{1}{20}$ n-Kalilauge gekocht u. s. w.

Stunden	Gesamtmenge des freien Alkalis	Gebundenes Alkali	Oxy- dicarbon- säure	Lacton- säure
a	b	c	d	e
Direct titirt	22,40 ccm	36,90 ccm	86,84 pC.	13,16 pC.
Nach 1 Stunde	24,38 ccm	34,92 ccm	76,81 pC.	23,19 pC.
„ 2 Stunden	26,80 ccm	32,50 ccm	64,56 pC.	35,44 pC.
„ 3 „	28,20 ccm	31,10 ccm	57,47 pC.	42,53 pC.
„ 4 „	29,70 ccm	29,60 ccm	49,87 pC.	50,13 pC.
„ 5 „	31,20 ccm	28,10 ccm	42,28 pC.	57,72 pC.
„ 6 „	32,20 ccm	27,10 ccm	37,22 pC.	62,78 pC.
„ 7 „	33,20 ccm	26,10 ccm	32,15 pC.	67,85 pC.
„ 8 „	34,20 ccm	25,10 ccm	27,09 pC.	72,91 pC.
„ 9 „	34,90 ccm	24,40 ccm	23,54 pC.	76,46 pC.
„ 20 „	36,96 ccm	22,34 ccm	13,11 pC.	86,89 pC.
„ 21 „	37,22 ccm	22,08 ccm	11,80 pC.	88,20 pC.
„ 22 „	37,50 ccm	21,80 ccm	10,38 pC.	89,62 pC.
„ 24 „	37,80 ccm	21,50 ccm	8,86 pC.	91,14 pC.
„ 48 „	37,90 ccm	21,40 ccm	8,35 pC.	91,65 pC.

Man ersieht aus den beiden Tabellen, dass sich zunächst das Salz einer Oxydicarbonsäure gebildet hat und dass dieses allmählich unter freiwilliger Abspaltung von Alkali und bei periodischer Entfernung des letzteren in das Salz der einbasischen Lactonsäure übergeht.

4. *γ-Methyl-γ-phenylisoitaconsäure,*

Die Säure wird durch Kochen ihres Anhydrids (Schmelzpunkt 138°) mit Wasser gewonnen. Sie schmilzt bei 183—185° unter Zersetzung.

I. 0,1520 g gaben 0,3646 CO₂ und 0,0720 H₂O.

II. 0,1709 g „ 0,4128 CO₂ „ 0,0857 H₂O.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	65,45	65,42	65,36
H	5,46	5,26	5,57

Die Säure krystallisirt aus viel heissem Wasser in kleinen Nadelchen mit durchaus schiefer Auslöschung (triklin) (Fig. 6). Zu der gewöhnlichen Combination $\infty P.P.\infty \bar{P}\infty.\infty \bar{P}\infty$ tritt bisweilen noch $\bar{P}\infty$ und ein zweites Prisma.

Fig. 6.

Auch aus Aether krystallisirt sie in langen Nadeln.

Ihr Pulver wird beim Reiben nicht elektrisch.

Die Methylphenylisoitaconsäure ist in Wasser fast genau so schwer löslich, wie die Methylphenylitaconsäure. Hieraus erklärt sich, dass eine Trennung der beiden stereoisomeren Säuren durch Umkrystallisiren aus Wasser nicht möglich ist.

100 Gewichtstheile einer bei 17° kalt gesättigten wässrigen Lösung enthalten im Mittel 0,2123 Gewichtstheile Säure.

g Lösung	brauchten zur Neutralisation	enthalten demnach	100 Gewichts- theile Lösung enthalten
64,2170 g	12,38 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlange	0,1362 g Säure	0,2121 g Säure
37,0536 g	7,16 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlange	0,0787 g Säure	0,2125 g Säure

Die Methylphenylisoitaconsäure ist in absolutem Aether etwa neunmal so schwer löslich als ihre Stereoisomere.

100 Gewichtstheile Aether lösen bei 17° 1,277 g Säure.

Es hinterliessen als Verdampfungsrückstand:

- I. 2,5804 g Lösung 0,0330 g Säure, entsprechend 1,2786 Säure in 100 Theilen Lösung.
 II. 2,0854 g Lösung 0,0266 g Säure, entsprechend 1,2754 Säure in 100 Theilen Lösung.

Die Säure ist in kaltem Benzol nahezu unlöslich (nach einem Versuche ein Theil Säure in 50 000 Theilen Benzol), in kaltem Chloroform sehr schwer löslich (ein Theil Säure in etwa 2000 Theilen Chloroform).

Die elektrische Leitfähigkeit dieser und der folgenden Säuren wurde theils von Herrn Dr. W. A. Smith, theils von Herrn Dr. Foote gemessen. Ich möchte beiden Herren an dieser Stelle meinen besten Dank hierfür aussprechen.

Säure vom Schmelzp. 183—185° (Foote).

v	μ	100 m	100 k
640	110,4	31,54	0,0227
1280	143,2	40,90	0,0221
2560	180,0	51,43	0,0213

$$K = 100 k = 0,0227$$

Herr Dr. Smith maass vor einiger Zeit die Leitfähigkeit an einer bei 178—179° unter Zersetzung schmelzenden Säure. Er fand die Dissociationsconstante $k = 0,0236^{10)}$. Die beiden Werthe stimmen also gut überein. Der Name der loc. cit. in Tabelle 32 angeführten Säure ist umzuändern in Methylphenylisoitaconsäure.

Ihre Erdalkalisalze sind in Wasser bedeutend leichter löslich als die der isomeren Methylphenylitaconsäure.

Das *Calciumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ca + 2H_2O$, wird auf Zusatz von Chlorcalcium zur heissen, nicht zu verdünnten Lösung des Ammoniumsalzes in Form von rhombischen Nadelchen (Fig. 7) gefällt. Combination: $\infty P. \infty \check{P} \infty \check{P} \infty$ (109°), meist aber ohne Endflächen.

Das Salz enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

- I. 0,3526 g Salz verloren bei 105° 0,0422 H_2O .
 II. 0,2766 g „ „ „ 120° 0,0330 H_2O .

¹⁰⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 212.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{12}H_{10}O_4Ca + 2H_2O$		I.	II.
H_2O	12,24	11,97	11,93
I. 0,3186 g, bei 120° getrocknet, gaben 0,0682 CaO.			
II. 0,2923 g, „ 120° „ „ 0,0649 CaO.			
Berechnet für		Gefunden	
$C_{12}H_{10}O_4Ca$		I.	II.
Ca	15,50	15,83	15,22

Das *Baryumsalz*, $C_{12}H_{10}O_4Ba$, wird auf dieselbe Weise wie das Calciumsalz gewonnen. Es scheidet sich krystallwasser-

Fig. 7.

frei in verfilzten Nadeln aus, die denen des Calciumsalzes (Fig. 7) sehr ähnlich sind, aber stets ausser den übrigen Flächen noch $\infty\bar{P}\infty$ haben. $\bar{P}\infty = 109^\circ$.

I. 0,2647 g gaben 0,1460 $BaCO_3$.

II. 0,2642 g „ 0,1455 $BaCO_3$.

Berechnet für		Gefunden	
$C_{12}H_{10}O_4Ba$		I.	II.
Ba	38,59	38,31	38,30

Diäthylester, $C_{10}H_{10}(COOC_2H_5)_2$.

(Nach Versuchen von *Georg Heun*.)

Der Ester wird erhalten durch Sättigung einer alkoholischen Lösung der Methylphenylisotaconestersäure (Seite 140) mit trockenem Salzsäuregas. Nach eintägigem Stehen wird das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen und das abgeschiedene schwere Oel mit zehnprocentiger Sodalösung gewaschen. Die Hauptmenge des getrockneten Oeles destillirt zwischen 305° und 307° bei gewöhnlichem Druck. Der Ester erstarrt nicht im Eis-Kochsalz-Gemisch.

I. 0,1920 g gaben 0,4870 CO₂ und 0,1260 H₂O.

II. 0,2520 g „ 0,6395 CO₂ „ 0,1640 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₂₀ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	69,56	69,18	69,21
H	7,25	7,29	7,23

Zwei Versuche, *Natriummalonsäureester an den Methylphenylisoitaconsäureester anzulagern*, hatten keinen Erfolg.

Aus einer alkoholischen Lösung eines Gemisches von Natriummalonsäureester (ein Molekül) und Methylphenylisoitaconsäureester (ein Molekül), welche sich bei Zimmertemperatur im Verlauf von 14 Tagen roth gefärbt hatte, wird auf Zusatz von viel Wasser ein schweres Oel gefällt. Beim Verseifen dieses Oeles mit Barytwasser gewinnt man ein Baryumsalz, das aus viel heissem Wasser umkrystallisirt wird und das bei der Zersetzung mit Schwefelsäure fast die durch Verseifung des Esters zu erwartende Menge Methylphenylisoitaconsäure liefert.

Ein Versuch, durch Erhitzen des Reaktionsgemisches eine Addition zu bewirken, hatte das gleiche Resultat.

Anhydrid.

Dieses Anhydrid wird ebenso wie das stereoisomere Itaconsäureanhydrid durch Auflösen der entsprechenden Säure in der dreifachen Menge kalten Acetylchlorids gewonnen. Es schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 138°. Die Schmelze färbt sich rasch grünlichgelb.

I. 0,1371 g Anhydrid gaben 0,3580 CO₂ und 0,0616 H₂O.

II. 0,1520 g „ „ 0,3965 CO₂ „ 0,0685 H₂O.

	Berechnet für C ₁₂ H ₁₀ O ₃	Gefunden	
		I.	II.
C	71,29	71,19	70,99
H	4,95	4,96	5,00

Das Isoitaconsäureanhydrid ist in Acetylchlorid, Aether und Schwefelkohlenstoff viel schwerer löslich als das Itaconsäureanhydrid. Ein Gewichtstheil Isoanhydrid braucht zur vollständigen Lösung circa 400 Gewichtstheile Schwefelkohlenstoff

(ein Gewichtstheil Itaconsäureanhydrid löst sich leicht in 40 Theilen Schwefelkohlenstoff).

Krystallformen des Isoitaconsäureanhydrids.

Aus Acetylchlorid (Fig. 8):

Monoklin: $\infty P(85^\circ).0P.P\infty$; letztere Fläche constant nur an einem Ende der Verticalaxe, nach welcher das Anhydrid hemimorph ist.

Fig. 8.

Auslöschungsschiefe auf $\infty P = 22^\circ$.

Aus Schwefelkohlenstoff:

Flache, anscheinend rhombische Täfelchen mit demselben Prismenwinkel von 85° , wie bei den Krystallen aus Acetylchlorid.

Aus Chloroform:

Rhombische Täfelchen, ähnlich denen des Itaconsäureanhydrids (Fig. 3 und 4), aber $\infty P = 95^\circ (85^\circ)$.

Das Isoitaconsäureanhydrid ist ziemlich beständig gegen kaltes Wasser, wird aber durch siedendes Wasser schnell in die Isoitaconsäure (Schmelzp. $183-185^\circ$) zurückverwandelt.

Oxydation der γ -Methyl- γ -phenylisoitaconsäure.

Die Oxydation dieser Säure wurde in ganz derselben Weise ausgeführt wie die der γ -Methyl- γ -phenylitaconsäure (Seite 123). Auch hier erzeugten die ersten einfallenden Tropfen der Permanganatlösung deutlichen Acetophenongeruch. Der ätherische Extract der vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd abfiltrirten, farblosen, alkalischen Flüssigkeit hinterliess nach dem Ver-

dampfen des Aethers ein Oel, aus dessen wässrig-alkoholischer Lösung auf Zusatz von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat das bei 195—198° schmelzende Acetophenonsemicarbazon in den bekannten glänzenden Schüppchen ausfiel. In der alkalischen Oxydationsflüssigkeit waren vorhanden die Natriumsalze der unveränderten Isoitaconsäure, der Oxalsäure und der Essigsäure.

Die Isoitaconsäure liefert also dieselben Oxydationsproducte wie die Itaconsäure; beide Säuren haben demnach dieselbe Constitution.

trans-γ-Methyl-γ-phenyl-β-bromparaconsäure,

2,5 g *γ-Methyl-γ-phenylisoitaconsäure* verwandeln sich auf Zugabe von 3 g Wasser und 1,8 g Brom in eine Paste, die langsamer erstarrt, als die der stereoisomeren Bromlactonsäure (Seite 129). Auch ist die Umsetzung keine vollständige. Man findet beim Umkrystallisiren des erhärteten Reactionsproductes aus Benzol neben den grossen durchsichtigen Prismen der *trans-Bromparaconsäure* kleine Büschel der unveränderten *Isoitaconsäure*.

Die *Bromparaconsäure* schmilzt bei 129° und zersetzt sich langsam bei 147°.

0,2167 g gaben 0,3801 CO₂ und 0,0726 H₂O.

0,4102 g „ 0,2565 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₂ H ₁₁ O ₄ Br		
C	48,16	47,84	—
H	3,68	3,72	—
Br	26,76	—	26,59

Die Säure ist leicht löslich in Aether und Alkohol, schwer in Petroläther. Sie krystallisirt aus Chloroform in prächtig glänzenden Formen von rhomboëdrischem Habitus, die langsam

bei gewöhnlicher, schneller bei höherer Temperatur unter Chloroformverlust verwittern.

I. 0,3173 g verlieren bei 75° 0,0905 CHCl₃.

II. 0,3040 g „ „ 90° 0,0868 CHCl₃.

Berechnet für		Gefunden	
C ₁₃ H ₁₁ BrO ₄ + CHCl ₃		I.	II.
CHCl ₃	28,55	28,52	28,55

Ihr Verhalten gegen siedendes Wasser und verdünnte Natronlauge ist auf Seite 130 geschildert worden.

5. γ -Methyl- γ -phenylisoitaconestersäure.

(Gemeinschaftlich mit *Georg Heun*.)

Aus einem Reaktionsgemisch, das aus einer ätherischen Lösung von 83 g Acetophenon (ein Molekül), 120 g Bernsteinsäureester (ein Molekül) und 94 g alkoholfreiem Natriumäthylat (zwei Moleküle) nach achttägigem Verweilen im Eis-Kochsalz-Gemisch entstanden war, wurde die Estersäure auf folgende Weise isolirt:

Die Reaktionsmasse wird direct ohne längeres Verweilen bei Zimmertemperatur nach der allgemeinen Methode verarbeitet. Nimmt man das beim Ansäuern der wässrigen Lösung der Natriumsalze gebildete dunkelbraune, ölförmige Gemenge der schwer löslichen Säuren in Aether auf und lässt diese über entwässertem Glaubersalz getrocknete Lösung langsam verdampfen, so scheidet sich zunächst die Estersäure in benzoësäure-ähnlichen Schuppen aus. Sie wird von der Mutterlauge, welche die drei Dicarbonsäuren enthält, durch Filtriren und Waschen mit kaltem Benzol getrennt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser und aus wenig Benzol gereinigt. Der Schmelzpunkt liegt bei 110—112°.

I. 0,2000 g gaben 0,4950 CO₂ und 0,1165 H₂O.

II. 0,2523 g „ 0,6220 CO₂ „ 0,1456 H₂O.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	67,74	67,50	67,24
H	6,45	6,47	6,41

Die Säure ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in kaltem Wasser so gut wie unlöslich. Sie löst sich in der 200fachen Menge siedenden Wassers und krystallisirt aus gesättigter Lösung in dünnen Blättchen, aus verdünnterer Lösung in wohlausgebildeten Nadeln oder Platten. Sie schmilzt bei

Fig. 9.

gelindem Erwärmen unter Wasser zu einem farblosen Oel. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Sie wird aus ihrer Benzollösung durch Petroläther in Form von langen Nadeln gefällt und scheidet sich aus ihrer ätherischen Lösung in grossen, an den Ecken abgestumpften Platten ab, die dem rhombischen System angehören. $\tilde{P}\infty = \text{circa } 157^\circ$. (Fig. 9.)

Titration in alkoholisch-wässriger Lösung mit $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge.

Es gebrauchten zur Neutralisation	Berechnet für $C_{13}H_{15}O_3(COOH)$
I. 0,1765 g 0,0409 KOH	0,0399
II. 0,1500 g 0,0332 KOH	0,0339

Das *Calciumsalz*, $(C_{14}H_{15}O_4)_2Ca + H_2O$, wird erhalten durch Kochen einer wässrigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat. Es ist leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus seiner heiss gesättigten Lösung in haarfeinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die unter dem Mikroskop das Gefüge und Aussehen der thierischen Muskulatur besitzen.

I. 0,5615 g exsiccatorrocknes Salz verloren bei 125°	0,0185 H_2O .
II. 0,3990 g " " " "	125° 0,0126 H_2O .

Berechnet für		Gefunden	
$(C_{14}H_{15}O_4)_2Ca + H_2O$		I.	II.
H_2O	3,26	3,29	3,16

I. 0,4010 g, wasserfrei, hinterliessen beim Glühen 0,0420 CaO .

II. 0,3990 g, „ „ „ 0,0417 CaO .

Berechnet für		Gefunden	
$(C_{14}H_{15}O_4)_2Ca$		I.	II.
Ca	7,49	7,48	7,47

Das *Baryumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich.

Das *Silbersalz*, $C_{14}H_{15}O_4Ag$. Das durch Fällung einer wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit überschüssiger Silbernitratlösung erhaltene Salz liefert beim Umkrystallisiren aus Wasser kleine, vierseitige, schiefwinklige Prismen, die sich bei Belichtung allmählich violett färben.

0,4000 g, im Exsiccator getrocknet, gaben 0,6875 CO_2 , 0,1525 H_2O und 0,1208 Ag.

Berechnet für		Gefunden
$C_{14}H_{15}O_4Ag$		
C	47,32	46,88
H	4,23	4,24
Ag	30,42	30,20

Die Estersäure wird beim Kochen mit einprocentigem Barytwasser leicht verseift. Nachdem aus der fast klar gebliebenen Lösung der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt und der gebildete Alkohol abdestillirt war, wird das gelöste Baryumsalz durch Salzsäure zersetzt. Die ausgefällte und die der sauren Lösung durch Aether entzogene Säure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 183° unter Zersetzung. Ihr Anhydrid schmilzt bei 138° .

*Einwirkung von Brom auf die γ -Methyl- γ -phenylisotaconestersäure.**trans- γ -Methyl- γ -phenyl- β -bromparaconsäureäthylester,*

5 g feingepulverte, in 10 g Wasser suspendirte Estersäure (ein Molekül) verwandeln sich auf Zusatz von 3,2 g Brom (zwei Atome) nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur unter vollkommener Entfärbung und Bromwasserstoffbildung in eine fest am Boden des Gefäßes haftende Krystallkruste; sie wird nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Aetzkali aus Petroläther umkrystallisirt. Man gewinnt auf diese Weise wohlausgebildete, harte, rhomboëdrische, bei 103—104° schmelzende Krystalle, deren Analyse und Halogenbestimmung stimmende Werthe für den Bromparaconsäureester lieferten.

I. 0,2500 g gaben 0,4705 CO₂ und 0,0985 H₂O.

II. 0,4020 g „ 0,2320 AgBr.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₅ BrO ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	51,38	51,33	—
H	4,59	4,38	—
Br	24,46	—	24,56

Der Methylphenyl- β -bromparaconsäureester ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme leichter löslich als in der Kälte. Von kaltem Wasser wird er nicht angegriffen. Beim Kochen mit Wasser wird er nur wenig zersetzt, schmilzt aber dabei zu einem farblosen Oel zusammen. (Vergl. das Verhalten des γ_2 -Diphenyl- β -bromparaconsäureesters Seite 93.)

Bei längerem Digeriren mit verdünnter Natronlauge wird der Ester allmählich unter gleichzeitiger Bromwasserstoffabspaltung verseift. Man kann den gebildeten Alkohol in den in einer Vorlage condensirten Wasserdämpfen durch die Jodo-

formreaction nachweisen. Die auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure aus der alkalischen Flüssigkeit ausgefallene halogenfreie Säure, die aus Wasser in langen Nadeln krystallisirt, ist identisch mit der aus den beiden stereoisomeren γ -Methyl- γ -phenyl- β -bromparaconsäuren erhaltenen γ -Methyl- γ -phenylaconsäure¹¹⁾ (Schmelzp. 179°). Die stark saure Mutterlauge dieser Säure giebt auf Zusatz von Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag von Bromsilber.

6. γ -Methylen- γ -phenylbrenzweinsäure,

Diese Säure, die früher als Methylphenylitaconsäure (diese Annalen 282, 301) beschrieben worden ist, wird nach dem auf Seite 114 angegebenen Verfahren gewonnen. Nachdem sie vollständig von den beiden Anhydriden der Methylphenylitaconsäure und der Methylphenylisoitaconsäure befreit worden ist, wird sie aus Wasser, Chloroform oder Aether umkrystallisirt. Sie schmilzt bei 152—154° ohne Zersetzung. Ganz allmählich steigen Gasblasen aus der Schmelze auf, wenn man sie bei der gleichen oder um wenige Grade gesteigerten Temperatur belässt. Eine nochmalige Analyse stimmte mit der früheren überein.

0,1550 g gaben 0,3720 CO₂ und 0,0780 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₂ O ₄	Gefunden
C	65,45	65,45
H	5,46	5,59

Sie krystallisirt aus ihrer Lösung in der 40 fachen Menge heissen Wassers in feinen Nadelchen ohne Endflächen und durchaus gerader Auslöschung (rhombisch); Combination: ∞P , $\infty \bar{P} \infty$, $\infty \bar{P} \infty \cdot \bar{P} \infty$. Bei langsamem Abdunsten ihrer ätherischen Lösung bildet sie grosse Säulen mit einem $\infty P = 130^\circ$, ohne

¹¹⁾ Diese Annalen 282, 298 und Seite 129 dieser Abhandlung.

Endflächen, aber mit theils gerader, theils schiefer Auslöschung (monoklin). Aus Benzol scheidet sie sich in haarfeinen Prismen aus.

Ihr Pulver wird beim Reiben nicht elektrisch. Die Methylenphenylbrenzweinsäure ist in Wasser noch schwerer löslich, als die beiden isomeren Itaconsäuren.

100 Gewichtstheile einer bei 17° kalt gesättigten wässrigen Lösung enthalten im Mittel 0,1362 g Säure.

Lösung	brauchten zur Neutralisation	enthalten demnach	100 Gewichts- theile Lösung enthalten
48,9949 g	6,04 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge	0,0664 g Säure	0,1355 g Säure
33,2957 g	4,14 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge	0,0455 g Säure	0,1367 g Säure

In Aether ist die Säure schwerer löslich als die isomere Methylphenylitaconsäure; dagegen etwa sechsmal leichter als die Isoitaconsäure.

100 Gewichtstheile Aether lösen bei 17° im Mittel 7,4675 g Säure.

Es hinterliessen beim Abdampfen des Aethers:

- I. 1,5014 g Lösung 0,1119 Säure, entsprechend 7,453 in 100 Theilen Aether.
- II. 3,4014 g Lösung 0,2545 Säure, entsprechend 7,482 in 100 Theilen Aether.

Die Säure ist in kaltem Benzol sehr schwer löslich, schwerer als die Methylphenylitaconsäure.

100 Gewichtstheile Benzol lösen bei 17° etwa 0,025—0,030 Gewichtstheile Säure, d. h. 1 Gewichtstheil Säure ist in der 3—4000-fachen Menge Benzol löslich.

Abgekühlte wässrige und benzolige Lösungen der Methylenphenylbrenzweinsäure haben die Eigenschaft, lange Zeit übersättigt zu bleiben. Dieser Umstand erklärt vielleicht die sonst auffallende Thatsache, dass sich diese Säure trotz ihrer geringeren Löslichkeit bei Gegenwart der isomeren Itaconsäuren meist erst nach diesen ausscheidet und dass die aus den Rohsäuren des synthetischen Reactionsproductes zuletzt ausfallenden Säuregemische reicher an Methylenphenylbrenzweinsäure sind als die früheren.

Die Dissociationsconstante dieser $\gamma\delta$ -Säure ist niedriger als die der isomeren $\beta\gamma$ -Säuren (Smith).

ν	μ	100 m	100 k
63,82	36,75	10,50	0,0193
127,60	51,11	14,60	0,0196
255,30	70,07	20,02	0,0196
510,60	94,34	26,92	0,0195
1021,00	124,60	35,59	0,0192
2024,00	161,00	45,99	0,0192
$\mu_\infty = 350$		$K = 100 \text{ k} =$	0,0195

Durch Acetylchlorid wird die Säure in der Kälte nicht anhydriert. Bei mehrstündigem Kochen mit zehnprocentiger Natronlauge wird sie in ein niedriger schmelzendes Säuregemisch verwandelt.

Das *Calciumsalz*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca}$, ist in heissem Wasser viel schwerer löslich als in kaltem. Es scheidet sich daher beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung, die man durch Zusatz von Chlorcalcium zu der mit Ammoniak neutralisirten Säurelösung erhält, in Form von Schüppchen aus. Das Salz enthält kein Krystallwasser.

I. 0,1852 g Salz gaben 0,0408 CaO.

II. 0,2221 g „ „ 0,0496 CaO.

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ca}$		I.	II.
Ca	15,50	15,74	15,71

Das *Baryumsalz*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba}$, gewinnt man durch Neutralisiren einer heissen wässrigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Das Salz wird von Wasser sehr reichlich aufgenommen und scheidet sich beim Abdampfen der Lösung in glänzenden, schillernden Krystallblättchen ab, welche unter dem Mikroskop als ganz dünne Lamellen erscheinen. Es erleidet beim Erhitzen auf 95° keinen Gewichtsverlust.

I. 0,4428 g Salz gaben bei gelindem Glühen 0,2460 BaCO_3 .

II. 0,4192 g „ „ „ „ „ 0,2320 BaCO_3 .

Berechnet für		Gefunden	
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Ba}$		I.	II.
Ba	38,59	38,86	38,47

Oxydation der γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure.

Zu einer wässrigen Lösung von 10 g Methylenphenylbrenzweinsäure und 7,2 g Soda wurden unter den für die Methylphenylitaconsäure angegebenen Bedingungen 718 ccm zweiprocentiger Permanganatlösung hinzugegeben. Die Oxydation, bei der auch keine Spur eines Acetophenongeruches¹²⁾ auftrat, verlief viel schneller als bei der isomeren Säure.

Nachdem der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten hellbraunen alkalischen Flüssigkeit eine geringe Menge eines dunkelbraunen Harzes entzogen war, wurde sie mit Schwefelsäure angesäuert und ein Dampfstrom hindurchgeleitet.

Das saure Destillat hatte einige Flocken abgeschieden, die sich bei der Neutralisation mit Soda lösten und beim Ansäuern dieser auf einige Cubikcentimeter eingeeengten Flüssigkeit wieder ausfielen; sie enthielten keine Benzoësäure, da sich bei einem Sublimationsversuch keine Nadeln, sondern nur dunkelbraune Oeltröpfchen an den kälteren Stellen des Gefässes niederschlugen. Ferner war das Destillat frei von Essigsäure.

Die nicht flüchtigen Säuren wurden wiederum in die schwer und in die leicht löslichen gesondert. Zunächst schieden sich aus der auf ein Drittel des Volumens eingedampften Flüssigkeit 2,3 g bräunliche Krystalle aus, die nach der Reinigung durch siedendes Wasser und Benzol sich als die etwas gelb gefärbte Methylenphenylbrenzweinsäure erwiesen. Den Mutterlaugen dieser Säure wurden durch Ausschütteln mit Aether 5,7 g eines hellbraunen Syrups entzogen, der in einigen Tagen zu hellgelben Spiessen der β -Benzoylpropionsäure und weissen Kügelchen der Methylenphenylbrenzweinsäure erstarrte. Die

¹²⁾ Häufig konnten in nicht vollkommen gereinigter Methylenphenylbrenzweinsäure geringe Mengen von Methylphenylitaconsäuren durch das Auftreten dieses Geruches constatirt werden.

Bei einem zweiten unter denselben Bedingungen ausgeführten Oxydationsversuch beobachtete ich eine deutliche Gasentwicklung. Ueber die Natur dieses Gases kann ich keine Angaben machen.

Trennung dieser beiden Säuren wurde leicht durch siedenden Schwefelkohlenstoff bewirkt. Die Methylenphenylbrenzweinsäure bleibt zum grössten Theile ungelöst, nur verschwindend kleine Mengen scheiden sich aus der heissen Lösung in leichten, auf der Flüssigkeit schwimmenden Flöckchen ab. Die β -Benzoylpropionsäure ist in heissem Schwefelkohlenstoff leicht löslich und krystallisirt daraus in langen Prismen, die fest an den Glaswänden angewachsen sind. Die Ausbeute an der aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirten Methylenphenylbrenzweinsäure betrug 1,3 g.

0,2206 g gaben 0,5302 CO₂ und 0,1085 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₂ H ₁₂ O ₄	
C	65,45	65,55
H	5,45	5,47

Die Ausbeute an β -Benzoylpropionsäure war 3,5 g. Die Säure krystallisirt aus Wasser in Nadeln, schmilzt bei 115—116° und färbt sich bei mässigem Erhitzen auf einer Porzellanplatte roth.

0,2351 g gaben 0,5788 CO₂ und 0,1227 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	
C	67,41	67,14
H	5,62	5,80

Der ursprünglichen schwefelsauren Lösung liessen sich noch 0,9 g Oxalsäure durch erschöpfendes Ausäthern im Hagemannschen Apparate entziehen.

Das Resultat dieses Versuches ist also folgendes: 3,6 g Methylenphenylbrenzweinsäure waren unverändert geblieben; aus den Oxydationsproducten der übrigen 6,4 g Säure wurden neben Oxalsäure nur 3,5 g β -Benzoylpropionsäure, d. h. 67,6 pC. der theoretisch zu erwartenden Ausbeute¹³⁾ isolirt. Die anderen gefärbten Producte konnten ihrer geringen Menge wegen nicht untersucht werden.

¹³⁾ Vergl. Seite 81 dieser Abhandlung.

Versuche, die γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure zu reduciren.

Bei dem Versuch, die Methylenphenylbrenzweinsäure in kalter wässrig-alkoholischer Lösung mit der 70fachen Menge Natriumamalgam unter stetem Ansäuern mit Schwefelsäure zu reduciren, wurden neben geringen Mengen eines klebrigen Syrups 94 pC. unveränderter Säure zurückgewonnen.

Auch bei Anwendung derselben Menge Natriumamalgams auf die im Wasserbade erwärmte Lösung der Säure war keine wesentliche Veränderung derselben zu constatiren.

Als die Säure mit der zehnfachen Menge des Reductionsmittels unter stetem Einleiten von Kohlendioxyd behandelt worden war, fiel beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit eine bei 140—150° schmelzende Säure aus, die sich nur zum kleinsten Theile in der 20fachen Menge heissen Benzols löste. Der ungelöste Theil schmolz zwischen 149° und 151°, war also unveränderte Säure, während der aus Benzol krystallisirte Theil sich zwischen 139° und 150° verflüssigte. Eine Analyse des letzteren ergab für $C = 64,82$, für $H = 5,44$ (berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$: $C = 65,46$, $H = 5,45$; für $C_{12}H_{14}O_4$: $C = 64,86$, $H = 6,31$).

Ein ähnliches Resultat lieferte der Versuch, die Säure in Sodalösung bei 60° zu reduciren.

Ich schliesse daraus, dass die Methylenphenylbrenzweinsäure unter den angegebenen Bedingungen nicht in die bei 144—146,5° schmelzende Methylphenylbrenzweinsäure übergeführt werden kann.

Einwirkung von Brom auf die γ-Methylen-γ-phenylbrenzweinsäure. β-Phenyl-β-brombutyrolactonessigsäure,

Zu 4,5 g feingepulverter, in 125 g kaltem Chloroform suspendirter Methylenphenylbrenzweinsäure werden 3,75 g Brom

hinzugegeben. Die Säure löst sich unter schwacher Erwärmung und plötzlicher Entfärbung des Brom-Chloroforms in wenigen Minuten auf. Erst nach einiger Zeit beginnt eine lebhaft Bromwasserstoffentwicklung, die von der Ausscheidung winziger Flitterchen der Phenylbrombutyrolactonessigsäure begleitet wird. Im Ganzen krystallisirten aus der theilweise eingeeengten Lösung 3,62 g Bromlactonsäure aus. Der Verdampfungsrückstand ihrer Mutterlauge ist eine braune, zähe Masse, die nach einigen Monaten theilweise erstarrt; die festen Producte (2 g) gaben noch weitere 0,65 g der gleichen Säure. Die Gesamtausbeute beträgt also 75 pC. der theoretisch zu erwartenden.

Die β -Phenyl- β -brombutyrolactonessigsäure wird entweder durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Chloroform oder durch Fällen ihrer ätherischen Lösung mit Petroläther gereinigt. Sie schmilzt bei 177° unter schwacher Zersetzung und Bräunung.

- I. 0,2500 g Säure gaben 0,4418 CO_2 und 0,0850 H_2O .
 II. 0,2137 g „ „ 0,3774 CO_2 „ 0,0789 H_2O .
 III. 0,1212 g „ „ 0,0756 AgBr.
 IV. 0,2110 g „ „ 0,1336 AgBr.

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Br}$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	48,16	48,20	48,16	—	—
H	3,68	3,80	4,10	—	—
Br	26,76	—	—	26,54	26,94

Die Säure krystallisirt aus den genannten Lösungsmitteln in schiefwinkligen, kurzen Prismen. Häufig bemerkt man, dass die aus Chloroform oder Benzol ausgeschiedene Säure bei etwa 100° zu sintern beginnt und dann erst bei 177° schmilzt. Den Grund hierfür vermag ich nicht anzugeben; jedenfalls enthalten diese Säureproben kein Krystallbenzol oder Chloroform; sie konnten ohne äussere Veränderung und ohne Gewichtsverlust stundenlang auf 90° erwärmt werden. Die Analyse II. ist mit einer solchen aus Benzol krystallisirten und erwärmten Säure ausgeführt worden.

Verhalten der β -Phenyl- β -brombutyrolactonessigsäure gegen Wasser. Lacton der β -Phenyl- β -oxybutyrolactonessigsäure,

Dieses Dilacton wird mit grosser Leichtigkeit durch Zersetzung der Phenylbrombutyrolactonessigsäure mit Wasser gewonnen.

a. *Mit kaltem Wasser.* Ueberschichtet man 1 g der pulverisirten Bromlactonsäure mit 150 g Wasser, so bemerkt man, wie das Pulver dieser Säure sich allmählich in die Nadelchen des Dilactons verwandelt. Man kann die Menge des nach gewissen Zeiten abgespaltenen Bromwasserstoffs mit annähernder Genauigkeit bestimmen und daraus die Menge der zersetzten Bromlactonsäure berechnen, wenn man aliquote Theile der wässrigen Lösung mit $\frac{1}{100}$ n-Silberlösung nach dem Volhard'schen Verfahren titirt.

Nach 3 Tagen waren zersetzt	48,7	pC.
„ 6 „ „ „	60,1	pC.
„ 9 „ „ „	63,05	pC.

der gesammten Bromlactonsäure.

b. *Mit siedendem Wasser.* Als 0,5 g Phenylbrombutyrolactonessigsäure bis zur erfolgten Lösung mit 50 g Wasser 20 Minuten lang gekocht worden waren, schieden sich aus der erkalteten Flüssigkeit 0,32 g, d. h. 88 pC. des theoretisch zu erwartenden Dilactons aus.

Bei neunstündigem Kochen von 0,5 g Bromlactonsäure mit 50 g Wasser wurden aus der erkalteten Lösung 0,27 g (75 pC.) Dilacton abfiltrirt.

Den wässrigen Mutterlaugen konnten durch erschöpfendes Ausschütteln mit Aether und Chloroform noch die fehlenden Mengen des Dilactons entzogen werden, die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zunächst in amorpher Form an den Wänden des Gefässes zurückbleiben, sich aber bei tage-

langer Berührung mit Wasser in lange Nadeln verwandeln. Ihre wässrig-alkoholische Lösung reagirt vollkommen neutral.

Das Dilacton ist in beiden Fällen neben Bromwasserstoff das einzige Reactionsproduct. Es schmilzt bei 144° .

I. 0,1525 g gaben 0,3673 CO_2 und 0,0630 H_2O .

II. 0,1532 g „ 0,3693 CO_2 „ 0,0632 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	66,06	65,69	65,74
H	4,58	4,59	4,58

Es ist leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Aether, krystallisirt aus Benzol in wolligen Nadelchen, aus Wasser in rhombischen, flachen, langen Nadeln der Combination ∞P , $\infty \bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, ähnlich denen der Methylphenylaconsäure. $\bar{P}\infty = 109^{\circ}$. Sie sind häufig so verzerrt, dass von $\bar{P}\infty$ nur oben die rechte, unten die linke Fläche ausgebildet ist.

Verhalten des Dilactons gegen Sodalösung. 1) 5 ccm kalter zweiprocentiger Sodalösung hatten von 0,1058 g Dilacton im Verlaufe von $6\frac{1}{2}$ Stunden nur 0,0236 g aufgenommen. Sowohl der ungelöste Theil, als auch die aus dem Filtrat beim Ansäuern mit Schwefelsäure abgeschiedenen glänzenden Nadeln schmolzen ohne vorheriges Umkrystallisiren bei 144° ; sie lösten sich nicht merklich in Soda auf; ihre heisse wässrige Lösung reagirte neutral.

2) 0,0841 g Dilacton wurden bei halbstündigem Erwärmen auf 60° von 5 ccm zweiprocentiger Sodalösung gelöst.

Die aus der erkalteten angesäuerten Flüssigkeit abgeschiedenen Krystalle (0,0623 g) schmolzen zwischen 130° und 140° . Ihre heisse wässrige Lösung schied beim Erkalten das neutrale, bei $143-144^{\circ}$ schmelzende Dilacton aus. Auch die Rückstände der Chloroformauszüge des sauren Filtrates hatten den gleichen Schmelzpunkt und wurden von kalter Sodalösung selbst bei tagelangem Stehen nicht vollkommen aufgenommen.

Verhalten gegen Barytwasser: 0,25 g Dilacton lösen sich im Verlaufe von wenigen Stunden in 24 g kaltem $2\frac{1}{2}$ procentigen

Barytwasser vollkommen auf. Selbst bei dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur zeigt die Flüssigkeit keinerlei Veränderung. Beim Erwärmen färbt sie sich schwach gelblich und beginnt nach etwa halbstündigem Kochen unter Entwicklung eines deutlichen zimmtartigen Geruches ein sich stetig vermehrendes, hellgelbes, schwammiges Baryumsalz abzuscheiden.

Dieses Salz wird leicht von viel kaltem Wasser aufgenommen; es kann daher durch Einleiten von Kohlensäure von überschüssigem Barythydrat befreit werden. Seine heisse wässrige Lösung lässt beim Einengen röthlichgelbe Schüppchen eines Baryumsalzes niederfallen.

I. 0,1973 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1051 BaCO₃.

II. 0,1274 g „ „ 100° „ „ 0,0680 BaCO₃.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₁₀ H ₁₀ (OH) ₂ (COO) ₂ Ba	C ₁₀ H ₉ (OH)(COO) ₂ Ba	I.	II.
Ba	35,22	36,93	37,04	37,23

Obwohl die gefundenen Werthe eher für das Baryumsalz einer ungesättigten Monoxydicarbonsäure (I) stimmen, so besteht das Salz doch zur Hauptsache aus dem dioxydicarbonsauren Baryum (II).

Ich erhielt nämlich beim Ansäuern der wässrigen Lösung dieses Salzes gelbliche, kugel- oder büschelförmige, aus vielen kleinen Prismen bestehende, undurchsichtige Krystallaggregate, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle die bekannten verzerrten, durchsichtigen Nadeln des Dilactons lieferten. Auch den sauren Mutterlaugen konnte durch wiederholtes Ausäthern nur dieser neutrale Körper entzogen werden. Die zu hohen Baryumwerthe sind demnach bedingt durch geringe Beimengungen von Zersetzungsproducten. (Vergl. Seite 183.)

Die zuerst entstandene farblose Lösung enthält höchstwahrscheinlich das durch Aufspaltung eines Lactonringes entstandene Baryumsalz einer Oxybutyrolactonessigsäure, (III)

denn auch aus dieser Lösung fällt beim Ansäuern nur das vollkommen reine Dilacton aus.

Die Versuche, das Salz der Oxylactonsäure (III) zu isoliren, misslingen. Nachdem ich aus seiner alkalischen Lösung das überschüssige Barythydrat in der Kälte durch Kohlensäure gefällt hatte und das Filtrat nach möglichst schnellem Aufkochen und nochmaliger Filtration schnell abkühlte und im Vacuum über Schwefelsäure eindunstete, hinterblieb ein Baryumsalz, dessen sehr wechselnde Metallwerthe zwischen denen der Salze von II und III lagen.

Verhalten gegen verdünnte Kalilauge a. bei Zimmertemperatur. Die ersten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge, die man einer verdünnt-alkoholischen, phenolphthaleinhaltigen Lösung des Dilactons zusetzt, werden anfangs schnell entfärbt, bewirken aber später eine sehr allmählich verschwindende Röthung. Setzt man jedoch von vornherein 0,5 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure hinzu, so erfolgt die Entfärbung sehr schnell, bis zu dem Augenblick, in dem genau die für ein Molekül Kaliumhydroxyd berechnete Menge Kalilauge zugeflossen ist. Von diesem Moment an hält die durch einen Tropfen hervorgerufene Röthung mehrere Minuten an. Man kann daher das Dilacton auf diese Weise titiren.

			Berechnet für
			$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2(\text{OH})\text{COOK}$
I.	0,1140 g Dilacton	brauchten 0,0299 KOH	0,0293
II.	0,1278 g " "	0,0323 KOH	0,0328
III.	0,1262 g " "	0,0328 KOH	0,0324

Wiederum wird der *eine* von beiden Lactonringen leichter gesprengt; das Dilacton verhält sich bei Gegenwart von Chlor-Jonen wie eine einbasische Säure.

b. *in der Wärme.*

I. 0,1244 g Dilacton werden mit 23,68 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge (etwas mehr als vier Moleküle KOH) bis zum Sieden erhitzt, die erhaltene farblose Lösung auf 0° abgekühlt und das freie Alkali nach Zusatz von Phenolphthalein mit 12,95 ccm Salzsäure zurücktitriert.

II. Desgleichen 0,1287 g Dilacton mit 23,61 ccm $\frac{1}{10}$ n-Kalilauge (vier Moleküle KOH) gekocht. Zum Zurücktitriren gebraucht 12,41 ccm $\frac{1}{10}$ n-Salzsäure.

	Gebundenes Alkali	Berechnet für $C_{10}H_{10}(OH)_2(COOK)_2$
KOH	0,0601	0,0638
KOH	0,0627	0,0660

Bei beiden Versuchen wurde mehr als die berechnete Menge Salzsäure zum Zurücktitriren gebraucht. Das Dilacton, resp. die ihm entsprechende Dioxydicarbonsäure hatte 5 pC. Alkali weniger gebunden, als man erwarten durfte. Diese Thatsache findet darin ihre Erklärung, dass sich die obigen neutralisirten Flüssigkeiten nach wenigen Minuten wieder röthen, dass also freies Alkali abgespalten wird und dass wiederum selbst in neutraler oder schwach alkalischer Lösung eine theilweise Schliessung des einen beständigeren Lactonringes stattfindet.

Zu weiteren Untersuchungen, z. B. das Dilacton in eine isomere β -Phenylcrotonlactonessigsäure

umzulagern, reichte das augenblicklich vorhandene Material nicht aus.

Jedenfalls ist dieses Dilacton viel beständiger, wie das auf Seite 166 beschriebene Lacton der $\beta\gamma$ -Diphenyl- β -oxybutyrolactonessigsäure.