

Die zweibasische Säure $C_{12}H_{11}NO_5$, welche dem Baryumsalz zu Grunde liegt, ist so unbeständig, dass ich sie bisher nicht zu isoliren vermochte. Versucht man sie mit verdünnter Salzsäure in Freiheit zu setzen, so erhält man sogleich wieder die einbasische Anhydrosäure, zumal wenn die Mischung erhitzt worden war. Die abgeschiedene Substanz zeigte alle Merkmale der oben beschriebenen ursprünglichen Säure und lieferte bei der Elementaranalyse 61.66 pCt. Kohlenstoff und 4.12 pCt. Wasserstoff, sodass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist.

Dass die Verbindung wirklich die Bestandtheile der Hippursäure enthält, ergibt sich daraus, dass sie mit concentrirter Salzsäure einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 140° erhitzt, Benzoëssäure abscheidet, welche leicht an ihren Eigenschaften erkannt werden konnte (als Schmelzpunkt fand ich $119-120^{\circ}$).¹⁾

Freiburg i./B., im Juli 1886.

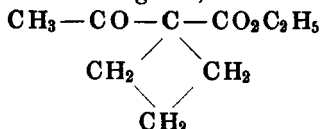
Laboratorium des Professor Baumann.

543. W. H. Perkin (junior): Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther, Benzoylessigäther und Acetondicarbonsäureäther.

[Mittheilung*) aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akad. d. Wissensch. zu München. (Eingegangen am 7. Oct.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)]

Lässt man Trimethylenbromid auf Natracetessigäther einwirken, so erhält man als Endproduct der Reaction einen Aether von der Formel $C_9H_{14}O_3$, welcher unter dem Namen Acetyltetramethylen-carbonsäureäther früher beschrieben wurde.

Da nun die späteren Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften dieses Körpers Zahlen gaben, welche mit der Formel



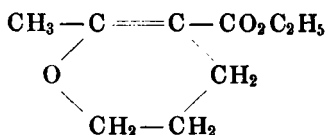
¹⁾ Es ist kaum zweifelhaft, dass der Verlauf der Einwirkung der Hippursäure auf Brenztraubensäure im Wesentlichen analog ist der von Plöchl entdeckten Reaction zwischen Hippursäure mit aromatischen Aldehyden.

Da Plöchl noch weitere Mittheilungen über die dabei gebildeten Körper und deren Constitution in Aussicht gestellt hat, ist hier von einer weiteren Verfolgung der bezüglichen Brenztraubensäurederivate abgesehen worden.

Baumann.

*) Vergl. diese Berichte XVI, 208, 1787, XIX, 1244.

durchaus nicht in Einklang zu bringen waren, wurde die chemische Untersuchung dieses Aethers wieder aufgenommen. Versuche mittelst Phenylhydrazin eine Carbonylgruppe in demselben nachzuweisen, ergaben sofort ein negatives Resultat, und es wurde daher die Formel

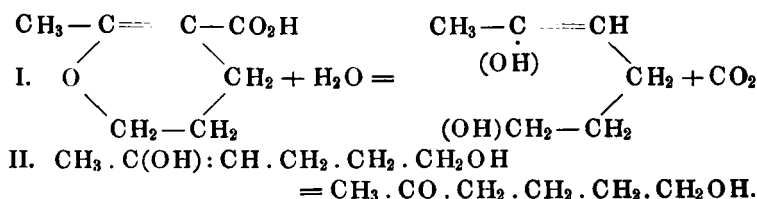


als die wahrscheinlichste Constitution dieses Aethers aufgestellt.

Um womöglich weitere Beweise für diese Annahme zu bringen, habe ich das Studium dieses Körpers fortgesetzt.

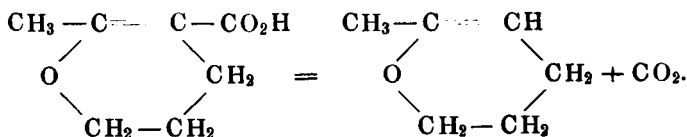
Kocht man die aus dem Aether $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ durch Verseifung erhaltene Säure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ mit Wasser, so tritt Spaltung in Kohlensäure und den von Lipp¹⁾ zuerst dargestellten Acetobutylalkohol ein.

Diese Spaltung kann bei Annahme der vorgeschlagenen Formel leicht erklärt werden. Die Reaction findet in zwei Phasen statt. Zuerst findet unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Kohlensäure Sprengung des sauerstoffhaltigen Ringes statt, und es entsteht die labile Form des Acetobutylalkohols, welche sich dann sofort in diesen Körper selbst umlagert:



Die Säure $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ ist also nichts anders als eine Carbonsäure des Anhydrids des Acetobutylalkohols.

Destillirt man die Säure, so bildet sich, unter Abspaltung von Kohlensäure, neben anderen Producten, ein leicht bewegliches Oel, welches offenbar nichts anders ist als das Anhydrid des Acetobutylalkohol:



Erhitzt man den Acetobutylalkohol einige Zeit für sich, so tritt Wasserabspaltung ein und es bildet sich neben hochsiedenden Oelen

¹⁾ Lipp, diese Berichte XVIII, 3275—3286.

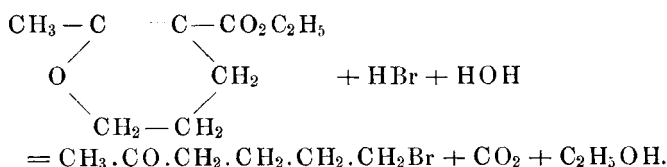
ein leicht flüchtiges Oel, welches den eigenthümlichen Geruch, den Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften des aus der Säure $C_7H_{10}O_3$ durch Destillation erhaltenen Anhydrids besitzt.

Interessant ist ferner das Verhalten des Aethers $C_9H_{14}O_3$ gegen Bromwasserstoffsäure.

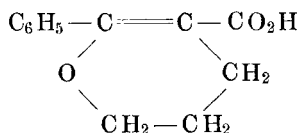
Dieser Aether löst sich in concentrirter Bromwasserstoffsäure sofort klar auf.

Lässt man das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so tritt nach kurzer Zeit eine regelmässige Entwicklung von Kohlensäure ein und es entsteht ein bromhaltiges Oel von der Formel $C_6H_{11}BrO$, welches mit dem von Lipp¹⁾ dargestellten ω -Brombutylmethylketon $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$ identisch ist.

Bei der Bildung dieses Bromids wird, unter Aufnahme von Bromwasserstoffsäure und darauffolgender Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure, der sauerstoffhaltige Ring des Aethers einfach gesprengt nach der Gleichung



Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen die entsprechenden aromatischen Derivate. Die früher²⁾ unter dem Namen Benzoyltetramethylen-carbonsäure beschriebene Säure $C_{12}H_{12}O_3$ besitzt offenbar die Formel



Uebergiesst man diese Säure mit concentrirter Bromwasserstoffsäure, so löst sie sich darin sofort auf. Nach einiger Zeit tritt aber eine regelmässige Entwicklung von Kohlensäure ein, und das Ganze erstarrt schliesslich zu einem Brei von Krystallblättchen von der Formel $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2Br$ (Schmp. 61°).

Die Entstehung dieses Bromids ist offenbar der Bildung des ω -Brombutylmethylketons aus dem Aether $C_9H_{14}O_3$ ganz analog.

Noch einfacher erfolgt die Bildung dieses ω -Brombutylphenylketons, wenn man das früher³⁾ unter dem Namen Benzoyltetramethylen beschriebene Spaltungsproduct der Säure $C_{12}H_{12}O_3$, mit

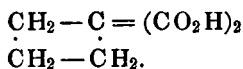
¹⁾ Lipp, diese Berichte XVIII, 3275—3286.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1791.

³⁾ loc. cit.

Bromwasserstoffsäure behandelt. Dieses Oel löst sich sofort unter Wärmeentwicklung in Bromwasserstoffsäure auf, und das Ganze erstarrt nach ganz kurzer Zeit vollständig zu einem Krystallkuchen von ω -Brombutylphenylketon.

Durch diese Unbeständigkeit gegen Bromwasserstoffsäure unterscheiden sich die Producte der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther sehr scharf von der Tetramethylen-dicarbonensäure



Man kann diese Säure mit der concentrirtesten Bromwasserstoffsäure wochenlang stehen lassen, ohne dass die geringste Veränderung wahrzunehmen ist.

Interessant ist schliesslich die Einwirkung von Ammoniak auf die Säuren $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$ und $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Unter Abspaltung von Kohlensäure entstehen leicht stickstoffhaltige Substanzen, welche durch geeignete Behandlung in Pyridinderivate übergeführt werden können.

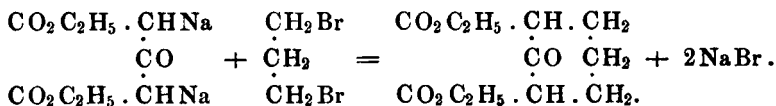
Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Basen zur Zeit beschäftigt.

Im Anschluss an das Studium der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther und Benzoylessigäther habe ich im Einverständniss mit Herrn von Pechmann auch die Einwirkung dieses Bromids auf den Acetondicarbonsäureäther untersucht.

Der Acetondicarbonsäureäther gibt bei der Behandlung mit Natriumäthylat (2 Mol.) eine Dinatriumverbindung von der Formel

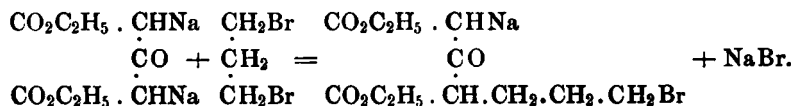


Verhielte sich diese Verbindung gegen Trimethylenbromid wie Natriummalonsäureäther, so würde ein Derivat des Hexamethylens gebildet werden.

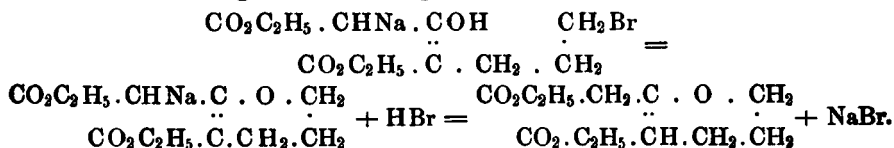


Die Reaction verläuft indessen ganz ebenso wie beim Acetessigäther.

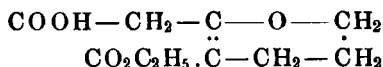
Zuerst entsteht offenbar unter Austritt von Bromnatrium der Brompropylacetondicarbonsäureäther:



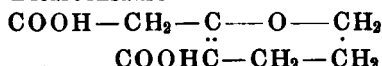
Bei der zweiten Phase der Reaction tritt Umlagerung ein, es wird Bromwasserstoff abgespalten, welcher die Natriumverbindung sofort zersetzt, nach folgenden Gleichungen:



Dieses Hauptproduct der Reaction bildet ein farbloses, bei 238 bis 240° (150 mm) siedendes Oel. Bei der Verseifung entsteht zuerst der prachtvoll krystallisirende, bei 114° schmelzende Säureäther

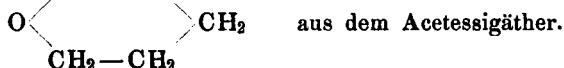
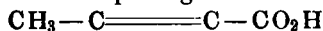


und schliesslich die Dicarbonsäure



(Schmelzpunkt 185—190° unter Zersetzung).

Der Säureäther liefert bei der Destillation, unter Abspaltung von Kohlensäure, ein farbloses Oel, welches mit dem Product der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther identisch zu sein scheint. Kocht man die Dicarbonsäure mit Wasser, so erleidet sie dieselbe Spaltung in Acetobutylalkohol und Kohlensäure wie die Säure



Man ist daher berechtigt anzunehmen, dass die beiden Säuren analog constituirt sind.

Ich hoffe später in dem Journal of the Chemical Society über diese Körper ausführlich berichten zu können.

544. W. H. Perkin (jun.) und P. C. Freer: Ueber den Acetyltrimethylencarbonsäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 7. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Studium der Producte der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther und Malonsäureäther hat zu dem merkwürdigen Resultate geführt, dass die beiden Aether in diesem Falle sich ganz verschieden verhalten. Bei der Reaction zwischen Trimethylenbromid