

für welche die Resultate von Böttingers Versuchen in jeder Beziehung lediglich eine vollkommene Bestätigung liefern! —

Die im ersten Theil des obigen Citates ausdrücklich hervorgehobene Behauptung endlich („meine Versuche, aus denen ich den besprochenen Satz gefolgert babe, hätten nicht sowohl den Zweck gehabt, die Cyanverbindungen darzustellen, sondern seien vielmehr auf die Gewinnung der Verseifungsprodukte derselben gerichtet gewesen“) ist unrichtig! Um das zu belegen brauche ich wohl nur auf die Versuche zur Darstellung des Cyanofoms (Lieb. Ann. 191, 35), auf die Versuche über die Einwirkung von Cyankalium auf Dichloressigäther (diese Berichte XI, 496) u. s. w. zu verweisen. Ausserdem aber, das darf ich wohl nicht unerwähnt lassen, scheint mir der Verfasser beim Aufstellen seiner eben citirten Behauptung ganz vergessen zu haben, dass es sich bei einer ganzen Reihe meiner Untersuchungen gar nicht mehr um die Darstellung von Cyanverbindungen handeln konnte, dass vielmehr die Aufgabe die war, nachzuweisen, dass solche Cyanverbindungen bei der Cyankaliumreaktion nicht entstehen; dass aber, um diesen Nachweis zu liefern, Versuche über die Einwirkung von Kali auf die Reaktionsprodukte werthvoller und angezeigter erscheinen mussten, als vergebliche Anstrengungen, Verbindungen darzustellen, an deren Existenz gerechte Zweifel vorlagen — darüber brauche ich wohl kein Wort weiter zu verlieren. —

Freiburg, 16. April 1881.

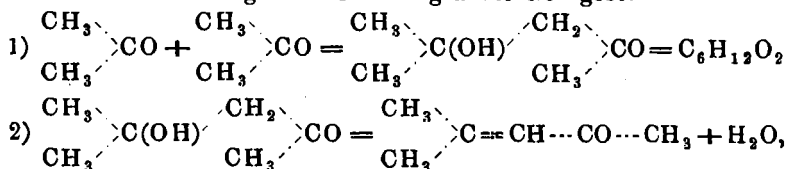
## 200. A. Pinner: Die Condensation des Acetons.

### I. Mittheilung.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 25. April.]

(Eingegangen am 29. April.)

Trotz der vielfachen Untersuchungen über die Condensation des Acetons haben wir noch keinen klaren Einblick in den chemischen Mechanismus dieser Reactionen gewinnen können. Da nach den klassischen Untersuchungen von Wurtz über das Aldol es mehr wie wahrscheinlich ist, dass (zum Theil wenigstens) die erste Condensation des Acetons nach folgenden Gleichungen vor sich geht:



dass also zunächst eine Vereinigung zweier Acetonmolecüle eintritt, um Acetol<sup>1)</sup> entstehen zu lassen, d. h. eine zum Aceton in derselben Beziehung stehende Verbindung, wie Aldol zum Acetaldehyd, dass alsdann dieses hypothetische Acetol durch Wasserabspaltung in  $C_6H_{10}O$ , Mesityloxyd, übergeht, dass ferner das entstandene  $C_6H_{10}O$  wiederum in derselben Weise sich mit einem Acetonmolecül zu einer Verbindung,  $C_9H_{16}O_2$ , vereinigt u. s. w., schien es nicht nur wünschenswerth, diese Zwischenproducte zu fassen, sondern namentlich eine Aufklärung über die Constitution der drei Isomeren Mesityloxyd, Dumasin<sup>2)</sup> und Metaceton<sup>3)</sup> und ebenso der verschiedenen Phorone zu erlangen, und ich habe daher eine eingehende Untersuchung über die Condensationsvorgänge beim Aceton begonnen. Die ersten Resultate dieser Untersuchung, die ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. G. Hörmann gewonnen habe, erlaube ich mir der Gesellschaft hiermit vorzulegen.

Sättigt man Aceton bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäuregas, so entstehen, wie bereits Baeyer<sup>4)</sup> gefunden hat, Salzsäureverbindungen des Mesityloxyds und des gewöhnlichen Acetonphorons. Diese Verbindungen, welche Baeyer vergeblich in reinem Zustande darzustellen sich bemühte, haben auch wir nicht reinigen können. Wir haben mit Salzsäuregas gesättigtes Aceton 10—12 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen, die dunkelbraun gewordene Flüssigkeit durch Waschen mit Soda von freier Salzsäure befreit und das Product im Vacuum destillirt. Allein auch hierbei findet eine so starke Salzsäureabspaltung statt, dass es nach wenigen Destillationen leicht gelingt, wenigstens das Phoron in reinem Zustande, von sämtlicher Salzsäure befreit, zu gewinnen.

Da demnach eine Reindarstellung der Chlorverbindungen aussichtslos erschien, haben wir dieselben in haltbarere Derivate überzuführen gesucht und dazu eine von Simpson<sup>5)</sup> im Jahre 1868 ausgeführte, aber nicht weiter verfolgte Reaction benutzt. Simpson hat nämlich das rohe, durch Stehenlassen von mit Salzsäuregas gesättigtem Aceton gewonnene Product nach dem Waschen mit Soda mit dem gleichen Gewicht Cyankalium und vielem Alkohol am Rückflusskühler gekocht und dadurch zwei Körper gewonnen, von denen er jedoch nur den einen näher untersucht hat. Der Kolbeninhalt wurde nämlich nach dem Erkalten filtrirt, der Niederschlag erst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gut ausgewaschen und so ein in der Kälte in Wasser und Alkohol unlösliches, in heissem Alkohol wenig lösliches

1) Ich bin mit der Isolirung dieser Verbindung beschäftigt.

2) Vergl. u. A. Fittig, Ann. 110, 21.

3) Vergl. Benedict, Ann. 162, 303.

4) Ann. 140, 297.

5) Ann. 148, 351.

Pulver erhalten, welches bei hoher Temperatur (ca. 300°) anscheinend ohne Zersetzung sublimirte, sich als stickstoffhaltig erwies und beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge kein Ammoniak entwickelte. Die Verbindung ist nicht weiter untersucht worden.

Die von diesem Körper abfiltrirte alkoholische Lösung wurde mit etwas Kaliumhydrat erhitzt, so lange sich Ammoniak entwickelte, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure neutralisirt, stark eingedampft und dann mit überschüssiger Säure versetzt. Es schied sich eine aus heissem Wasser in farblosen, glänzenden, prismatischen Nadeln krystallisirende Säure ab, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung  $C_8H_{13}NO_3$  besass, bei 171° schmolz, mit Eisenchlorid eine Rothfärbung gab und durch salpetrige Säure ihres Stickstoffs nicht beraubt werden konnte.

Wir haben zuerst genau nach der von Simpson gegebenen Vorschrift operirt, haben aber im Laufe unserer Untersuchung gefunden, dass das Kochen mit Kalilauge überflüssig ist, und sind schliesslich bei folgendem Verfahren stehen geblieben.

Das mehrfach erwähnte, durch Salzsäure aus dem Aceton<sup>1)</sup> gewonnene und mit Soda gewaschene dunkelbraune Oel wurde mit ca. 6—8 Theile 75—80 proc. Alkohol und etwas mehr als seinem halben Gewicht reinen Cyankaliums 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht (wobei kurz nachdem die Mischung fast kochend heiss geworden war, ein lebhaftes Aufschäumen der Flüssigkeit beobachtet wurde), erkalten gelassen und die Masse filtrirt. Der auf dem Filter bleibende Rückstand wurde erst mit kaltem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Silberlösung nicht mehr reagirte und dann wie unten beschrieben weiter verarbeitet.

Das alkoholische Filtrat wurde eingedampft, der stark alkalisch reagirende Rückstand in Wasser gelöst, von ausgeschiedenem Harz abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure stark angesäuert und 1 bis 2 Tage stehen gelassen. Es krystallisirt allmählich die Säure  $C_8H_{13}NO_3$  heraus, schneller wenn man einen Krystall der Säure hineinwirft, während die Mutterlauge noch eine zweite Säure enthält, welche man durch Ausschütteln mit Aether der wässrigen Lösung entziehen kann. Diese Säure, die wir zuerst beschreiben wollen, hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers als dicker gefärbter Syrup, der nur zuweilen nach längerem Stehen erstarrt. Wir haben ihn zuerst durch Destillation zu reinigen versucht, wobei er bei 230—240° übergeht, haben es jedoch später vorgezogen, ihn wieder in Wasser zu lösen, wobei ein grosser Theil der Verunreinigungen zurückbleibt, das Filtrat, wenn nöthig, mit Kohle zu entfärben und die Säure wieder

<sup>1)</sup> Wir haben nach einigen Vorversuchen stets das von Kahlbaum bezogene Aceton Siedep. 54—56° benutzt, da dasselbe fast gleiche Ausbeute liefert wie das chemisch reine Aceton.

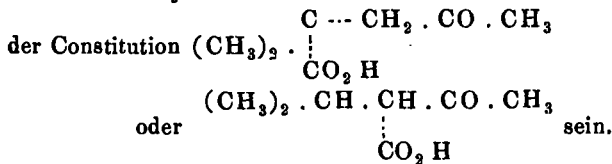
mit Aether auszuschütteln. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt jetzt ein farbloser Syrup, der innerhalb 24 Stunden meist zu einer grossblättrigen glänzenden Krystallmasse erstarrt, aus Wasser in kleinen Prismen, aus Aether in grossen durchsichtigen Platten krystallisirt, ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist, Aether, Benzol, schwer in Petrolenmäther löslich ist und bei 90° schmilzt.

Die Zusammensetzung der Säure wurde zu  $C_7H_{12}O_3$  gefunden.

0.2625 g Substanz gaben 0.5608 g  $CO_2$  und 0.1980 g  $H_2O$ .

	Theorie	Versuch
$C_7$	58.33	58.18 pCt.
$H_{12}$	8.33	8.38 -
$O_3$	33.34	—

Das Auftreten dieser Säure ist leicht zu erklären. Ihr Cyanid muss durch Addition von Blausäure zu Mesityloxyd entstanden sein, allein da die Säure ohne Zersetzung destillirbar ist, kann sie kaum zum Mesityloxyd in demselben Verhältniss stehen, wie die Acetonsäure zum Aceton, sie kann keine Milchsäure  $(CH_3)_2 \cdot C = CH \cdot C(OH) \cdot \overset{CH_3}{\underset{CO_2H}{C}}$  sein, sondern muss vielmehr eine Ketonsäure von



Wenn wir die Einwirkung des Salzsäuregases auf Aceton, d. h. die Entstehung der sog. Salzsäureverbindung des Mesityloxyds in der Weise auffassen, dass das zunächst entstandene hypothetische „Acetol“  $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_{12}O_3$  durch die Salzsäure in das Chlorid  $(CH_3)_2 CCl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 = C_6H_{11}ClO$  übergeführt würde, und dass dieses Chlorid, welches nach allen unseren Erfahrungen über derartige tertiäre Chloride sehr unbeständig, also auch sehr reactionsfähig sein muss, durch die Einwirkung von Cyankalium in das sehr leicht verseifbare Cyanid  $(CH_3)_2 \cdot C(CN) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  und in die entsprechende Säure  $(CH_3)_2 \cdot C(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 = C_7H_{12}O_3$  verwandelt würde, so würde nicht nur die Entstehung der Säure, sondern auch deren Constitution eine einfache Erklärung gefunden haben.

Zu erwähnen wäre noch, dass die Säure  $C_7H_{12}O_3$ , die vielleicht als Mesitonsäure zu bezeichnen wäre, nur sehr leicht lösliche Salze zu bilden vermag. Wir haben vorläufig sie nicht weiter untersucht.

Die allmählich aus der stark sauren, wässrigen Lösung auskrystallisirende Säure  $C_8H_{13}NO_3$  ist, wie erwähnt, von Simpson etwas

näher untersucht worden. Wir können seine Angaben fast vollständig bestätigen. Die Säure krystallisirt aus Wasser mit 1 H<sub>2</sub>O in grossen, breiten, flachen Prismen, die bei mässiger Wärme verwittern und matt werden; sie wird schon unter 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 174° (die wasserhaltige Säure erweicht theilweise bei ca. 80°, um ebenfalls bei 174° vollends zu schmelzen). Sie kann in hoher Temperatur destillirt werden, erleidet durch Kochen mit concentrirter Salzsäure durchaus keine Veränderung, wird auch durch concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure beim Erhitzen nur schwierig angegriffen, besitzt ausgesprochen saure Eigenschaften, löst sich aber auch leicht in concentrirten Säuren, aus denen sie durch Wasser gefällt wird und wird durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung selbst nicht beim Kochen, in stark saurer Lösung aber schon in der Kälte oxydirt.

Wir haben die Säure noch einmal analysirt und folgende Zahlen erhalten:

0.2938 g lufttrockener Kryssalle gaben 0.5474 g CO<sub>2</sub> und 0.2060 g H<sub>2</sub>O.

0.4138 g verloren bei 100° 0.0402 g H<sub>2</sub>O.

Für die Verbindung C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub> = C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O berechnen sich folgende Zahlen:

	Theorie	Versuch
C	50.8 pCt.	50.8 pCt.
H	7.8 -	7.8 -
H <sub>2</sub> O	9.52 -	9.71 -

Ihre Salze sind, wie bereits Simpson gefunden hat, sämmtlich leicht löslich. Ihr Aethyläther wurde durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Bromäthyl dargestellt und bildet farblose, sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol und in verdünnten Säuren lösliche Prismen, die bei 90° schmelzen.

0.2302 g gaben 0.5134 g CO<sub>2</sub> und 0.1827 g H<sub>2</sub>O

0.2306 g - 0.5098 g CO<sub>2</sub> und 0.179 g H<sub>2</sub>O

	Theorie	Versuch
C	60.3	60.8 60.3 pCt.
H	8.5	8.8 8.6 -

Den Aether mit noch einem Molekül Bromäthyl zu vereinigen gelang nicht, es ist daher kaum anzunehmen, dass an dem Stickstoff noch ein ersetzbares H sich befindet. Diese Säure, deren empirische Zusammensetzung = C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub> + HCN ist, kann nach allen ihren Eigenschaften durchaus kein Cyanid sein, und wir haben durch eine Reihe von Reactionen Aufschluss über ihre Constitution zu erlangen gesucht, ohne bis jetzt vollkommen zum Ziele gelangt zu sein. Beim Erhitzen für sich destillirt die Säure fast ohne Zersetzung über, er-

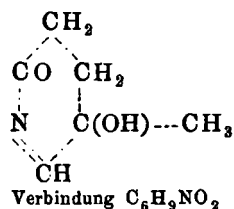
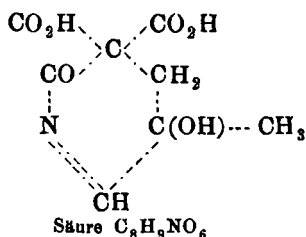
hitzt man sie mit Kalk, so erhält man sehr geringe Mengen eines theerigen, stark ammoniakalischen Destillates, und mit Zinkstaub erhitzt liefert sie ein theeriges Product, in welchem Pyrrol vorherrschend zu sein scheint, wie aus der Reaction mit einem Holzspahn hervorging. Auf diesem Wege gelang demnach ein glatter Abbau nicht.

Erhitzt man die Säure  $C_8H_{13}NO_3$  mit stark rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $100^{\circ}$ , so wird sie nicht verändert, aber beim andauernden Erhitzen auf  $130-140^{\circ}$  spaltet sich Salmiak und Kohlensäure ab und es entsteht eine durch Aether der wässerigen Lösung entziehbare Verbindung, welche bei verschiedenen Darstellungen verschiedene Zusammensetzung zeigte und über deren Natur wir vorläufig noch keine Rechenschaft geben können. Immerhin aber können wir bereits jetzt constatiren, dass die entstehende Verbindung stickstofffrei ist, und dass demnach diese Reaction kaum geeignet erscheint, über die Natur der Säure  $C_8H_{13}NO_3$  Licht zu verbreiten.

Etwas bessere Resultate lieferte die Oxydation mit Kaliumpermanganat, die wir in der Weise ausgeführt haben, dass wir die Säure in heissem Wasser lösten, so viel Schwefelsäure hinzufügten, dass das Kalium des Permanganats saures Salz bilden konnte, und nach dem Erkalten eine kalte 5 — 6 procentige Lösung des Oxydationsmittels in mässig grossen Antheilen hinzufügten. Wir bedurften zur Oxydation so viel Permanganat, dass 5 Atome Sauerstoff zur Oxydation verwendet wurden. Die Oxydation findet unter Kohlensäureentwicklung statt. (Eine alkalische Lösung der Säure  $C_8H_{13}NO_3$  wird auch bei anhaltendem Kochen mit Kaliumpermanganat nicht im Geringsten verändert, ebenso hört bei nicht genügendem Säurezusatz die Oxydation sofort auf, wenn das aus dem Permanganat frei werdende Kaliumhydrat nicht mehr Mineralsäure zur Bildung von saurem Salz vorfindet.) Wir haben auch mit Chromsäuregemisch die Verbindung  $C_8H_{13}NO_3$  zu oxydiren versucht. Allein da hierbei die Oxydation nur bei tagelangem Kochen und unter steter Kohlensäureentwicklung und unter Bildung von Ammoniak erfolgt, haben wir bis jetzt die Oxydationsproducte, die lediglich ein Gemenge von Fettsäuren zu sein scheinen, nicht weiter verfolgt.

Das von dem abgeschiedenen Braunstein erhaltene und durch etwas schweflige Säure entfärbte Filtrat enthält wenigstens zwei Verbindungen, von denen die eine leicht unter Kohlensäureentwicklung sich zersetzende Säure, die andere indifferent und sehr leicht sublimirbar ist. Wir haben, nachdem wir die Natur der Oxydationsproducte erkannt haben, die vom Braunstein abfiltrirte Lösung mit Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt und mit Aether 8 — 10 mal ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt die indifferente Verbindung in weissen, glänzenden, stark lichtbrechenden Blättchen, die bei  $105-107^{\circ}$  schmelzen, schon bei ca.  $60^{\circ}$  zu subli-





Es versteht sich von selbst, dass weitere Versuche die Haltbarkeit dieser Hypothese zu stützen angestellt werden sollen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die Säure  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_6$  in ihrer Zusammensetzung einem Spaltungsproduct des Cocains sehr nahe kommt. Das in den Cocablättern enthaltene Alkaloid Cocain  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$  spaltet sich nach Lossen <sup>1)</sup> beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $100^\circ$  in Benzoësäure, Methylalkohol (Methylchlorid) und Ecgonin  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$ . Wir haben daher den Aethyläther der Säure  $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_6$  mit Benzoylchlorid erhitzt, wobei unter starker Salzsäureentwicklung Reaction eintrat, das Reactionsproduct mit Sodalösung behandelt, den ungelösten Theil in Aether aufgenommen und durch längeres Stehenlassen des nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibenden Rückstandes zum Krystallisiren gebracht. Die von uns analysirte nicht vollkommen reine, bei  $74^\circ$  schmelzende Substanz ergab in der That die Zusammensetzung des Cocains  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$ . Sie ist jedoch keine Base.

0.1303 g Subst. gaben 0.325 g  $\text{CO}_2$  und 0.0804 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Theorie	Versuch
C	67.33 pCt.	68.01 pCt.
H	6.93 -	6.85 -

#### Cyanid $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Der oben erwähnte, kaum in kaltem, sehr schwer in kochendem Alkohol und in Aether lösliche Körper, welchen man nach dem Erkalten des Einwirkungsproducts von Cyankalium auf Aceton-Salzsäure gemengt mit Chlorkalium und unverändertem Cyankalium als Niederschlag erhält, wurde nach dem Waschen aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt:

- 0.1387 g Subst. gaben 0.1152 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.3192 g  $\text{CO}_2$ ,
  - 0.1850 g Subst. gaben bei 762 mm Bar. und  $10.5^\circ\text{C}$  20.7 ccm N.
- Daraus berechnet sich die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ .

	Theorie	Versuch
$\text{C}_{11}$	62.85 pCt.	62.76 pCt.
$\text{H}_{18}$	8.6 -	9.22 -
$\text{N}_2$	13.3 -	13.40 -

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 133, 352.



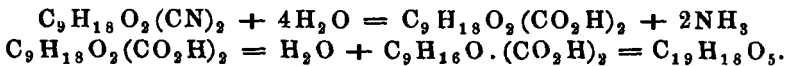
Seine Entstehung aus dem Aceton wird durch die Gleichung:  $3\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + 2\text{HCN} = \text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  ausgedrückt. Es krystallisirt in stark glänzenden, kleinen, weissen Blättchen, die oberhalb  $320^\circ$  schmelzen und unter einiger Zersetzung in sehr dünnen Blättchen sublimiren. Kalilauge scheint, wie schon Simpson gefunden hat, ohne Einwirkung auf die Substanz zu sein. In concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure löst sie sich verhältnissmässig leicht auf. Eine unter Erwärmen hergestellte Lösung der Verbindung in stark rauchender Salzsäure scheidet beim Erkalten in grosser Menge prachtvoll ausgebildete, grosse glänzende Prismen aus, die nichts anderes als eine Verbindung der Substanz mit Salzsäure zu sein scheinen. Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle allmählich, hauchen fortdauernd Salzsäure aus, und schliesslich bleibt die ursprüngliche Verbindung zurück. Erwärmt man dagegen die Verbindung längere Zeit (24–36 Stunden) mit 30–40 Th. rauchender Salzsäure, dampft die Lösung ab, so löst sich der Rückstand leicht und unter starker Ammoniakentwicklung in warmer Natronlauge auf. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung scheidet sich alsdann eine aus verdünntem Alkohol in grossen, glänzenden, farblosen Prismen krystallisirende Säure ab, die sich stickstofffrei erwies und in der Analyse folgende Zahlen lieferte:

0.2834 g Substanz gaben 0.2109 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.6042 g  $\text{CO}_2$ ,  
 0.2430 g Substanz gaben 0.1782 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.5134 g  $\text{CO}_2$ .

Daraus berechnet sich die Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_5$ .

	Theorie	Versuch	
C	57.4 pCt.	58.14 pCt.	57.61 pCt.
H	7.8 -	8.26 -	8.14 -

Es ist demnach diese Säure, für die wir, da sie sich vom Phoron ableitet, den Namen Phoronsäure vorschlagen, aus dem vorher beschriebenen Cyanid in der Weise entstanden, dass sich zugleich bei ihrer Bildung 1 Molekül Wasser abspaltete:



Die Phoronsäure ist wenig in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich, schmilzt unter Aufschäumen bei  $184^\circ$  und ist eine starke zweibasische Säure.

Von Salzen haben wir das leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösliche, in Nadeln krystallisirende saure Kaliumsalz untersucht. Seine Zusammensetzung ist  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{KO}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (gefunden 9.8 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$  und 14.15 pCt. Kalium, berechnet 9.15 pCt.  $\text{H}_2\text{O}$  und 14.5 pCt. Kalium). Ferner das neutrale Kalksalz, welches wir durch Neutralisiren der Säure mit Calciumcarbonat darstellten. Es ist in Wasser, auch in heissem, ziemlich schwer löslich und scheidet

sich beim Abdampfen in aus kleinen dicken, glänzenden Prismen bestehenden Krusten ab. Seine Zusammensetzung ist  $C_{11}H_{16}O_5Ca + 3H_2O$ . (Gefunden 16.46 pCt.  $H_2O$  und 15.03 pCt. Ca, berechnet 16.77 pCt.  $H_2O$  und 14.92 pCt. Ca). Bei  $120^\circ$  wird es wasserfrei. Endlich haben wir noch das aus dem schön krystallisirenden Ammoniumsals als weisser, krystallinischer, nicht lichtempfindlicher Niederschlag zu erhaltende Silbersalz analysirt, welches nach der Silberbestimmung (46.57 pCt. statt 46.75 pCt.)  $C_{11}H_{16}O_5Ag_2 + H_2O$ , zusammengesetzt ist.

Der Aethyläther,  $C_{11}H_{16}O_5(C_2H_5)_2$ , wurde durch Erhitzen des neutralen Kaliumsalzes mit Bromäthyl auf  $100^\circ$  dargestellt. Er entsteht ferner aus dem Cyanid, wenn man dasselbe mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure 24 Stunden auf ca.  $100^\circ$  erwärmt und dann mit Wasser fällt. Er krystallisirt in weissen, langen, glänzenden Prismen, schmilzt bei  $125^\circ$  und ist leicht in Alkohol löslich.

0.2286 g Subst. gaben 0.176 g  $H_2O$  und 0.5284 g  $CO_2$ .

	Theorie	Versuch
C	62.94 pCt.	63.04 pCt.
H	9.09 -	8.55 -

Erhitzt man den Aether mit alkoholischem Ammoniak einige Stunden im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$ , so geht er in das Amid über.

Das Amid ist schwer in Alkohol löslich und scheidet sich daher nach dem Erkalten der Röhre zum grössten Theil in glänzenden, farblosen Prismen aus. Es schmilzt erst oberhalb  $300^\circ$ . Ueber seine Zusammensetzung werden wir in unserer nächsten Mittheilung berichten.

Es ist oben erwähnt worden, dass die Phoronsäure unter Aufschäumen bei  $184^\circ$  schmilzt. Bei dieser Temperatur spaltet sie nämlich Wasser ab und geht in das Anhydrid über. Wir haben in grösserer Menge das Anhydrid durch Erhitzen der Säure im Sandbade auf ca.  $190^\circ$  dargestellt und untersucht. Es krystallisirt aus heissem verdünntem Alkohol in farblosen, stark glänzenden Blättchen, ist schwer in heissem Wasser, leicht in heissem Alkohol löslich, schmilzt bei  $138^\circ$ , destillirt bei hoher Temperatur fast unzersetzt und hat die Zusammensetzung  $C_{11}H_{16}O_4$ :

0.1191 g Subst. gaben 0.0884 g  $H_2O$  und 0.2728 g  $CO_2$ .

	Theorie	Versuch
C	62.26 pCt.	62.46 pCt.
H	7.55 -	8.24 -

Man erhält auch das Anhydrid direct aus dem Cyanid, wenn man letzteres mit starker Salzsäure etwa 48 Stunden auf  $80-100^\circ$  erwärmt. Es scheidet sich hierbei schliesslich das Anhydrid in grossen,

