

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  $140^{\circ}$  erhitzt, Benzoësäure abscheidet, welche leicht an ihren Eigenschaften erkannt werden konnte (als Schmelzpunkt fand ich  $119-120^{\circ}$ ).<sup>1)</sup>

Freiburg i./B., im Juli 1886.

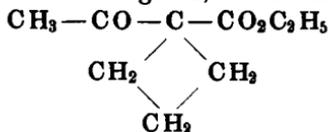
Laboratorium des Professor Baumann.

**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



<sup>1)</sup> 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.



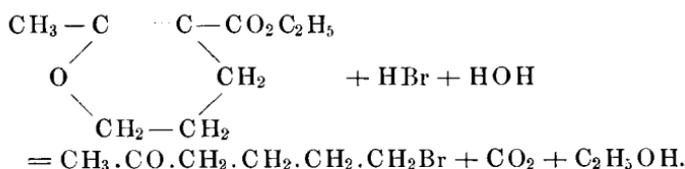
ein leicht flüchtiges Oel, welches den eigenthümlichen Geruch, den Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften des aus der Säure  $C_7H_{10}O_3$  durch Destillation erhaltenen Anhydrids besitzt.

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

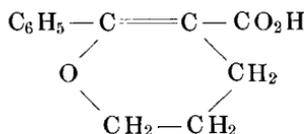
Dieser Aether löst sich in concentrirter Bromwasserstoffsäure sofort klar auf.

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 Lipp<sup>1)</sup> dargestellten  $\omega$ -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 früher<sup>2)</sup> 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  $\omega$ -Brombutylmethylketons aus dem Aether  $C_9H_{14}O_3$  ganz analog.

Noch einfacher erfolgt die Bildung dieses  $\omega$ -Brombutylphenylketons, wenn man das früher<sup>3)</sup> unter dem Namen Benzoyltetramethylen beschriebene Spaltungsproduct der Säure  $C_{12}H_{12}O_3$ , mit

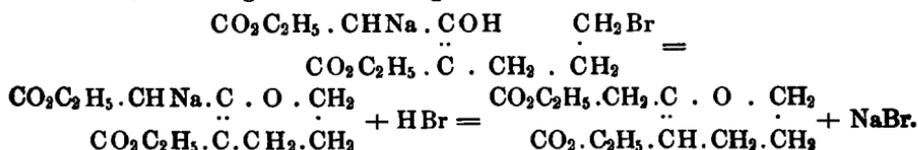
1) Lipp, diese Berichte XVIII, 3275—3286.

2) Diese Berichte XVI, 1791.

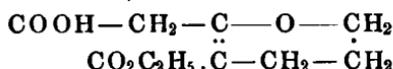
3) loc. cit.



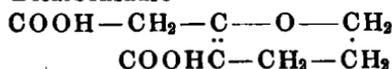
Bei der zweiten Phase der Reaction tritt Umlagerung ein, es wird Bromwasserstoff abgespalten, welcher die Natriumverbindung sofort zersetzt, nach folgenden Gleichungen:



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

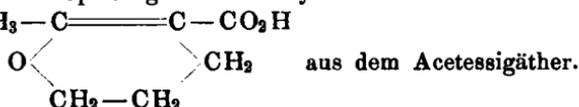


und schliesslich die Dicarbonsäure



(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