

mir wiederholt beobachtete Widerstandskraft gegen die erste Zersetzung in höchst auffälliger Weise. Bei dem eben umkrystallisirten Salze blieb nämlich zwei Tage lang bei 18.5° der Dampfdruck unter 0.05, stieg dann bei 28.8° am dritten Tage auf 0.81 und war erst von da an normal, um es nachher auch bei niedrigeren Temperaturen zu bleiben.

Essigsäures Natron, $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, hat wie das früher untersuchte essigsäure Blei alles Wasser gleichartig gebunden und lässt es bis auf den letzten Rest unter dem constanten Dampfdruck von 0.31 bei 29.8° verdunsten.

417. O. Widman: Ueber Acetopropylbenzol, Acetocumol und ihre Derivate.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Um zu ermitteln, ob die Acetogruppe ($\text{CH}_3 \cdot \text{CO}$) einen Einfluss auf eine in Parastellung befindliche Propylgruppe ausübt, wie mit mehreren anderen Gruppen der Fall ist, und in solchem Falle, in welcher Richtung — zur Bildung von normalem Propyl oder Isopropyl — dieser Einfluss wirkt, habe ich eine vergleichende Untersuchung über *p*-Acetopropylbenzol und *p*-Acetoisopropylbenzol ausgeführt, über welche ich unten Bericht erstatten möchte.

p-Acetopropylbenzol: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{1}{\text{CH}_2} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{4}{\text{CO}}\text{CH}_3$ wurde nach dem von Claus und Wollner für die Darstellung des *p*-Xylylmethylketons beschriebenen Verfahren bereitet. 60 g ganz reines, aus Propylbromid, Brombenzol und Natrium dargestelltes Propylbenzol wurde mit 75 g Acetylchlorid beim Zugewesen von 60 g Aluminiumchlorid behandelt. Nach dem Auswaschen des Reactionsproductes mit Wasser und Ausschütteln mit Aether wurde die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet und direct fractionirter Destillation bis auf constanten Siedepunkt unterworfen. Dabei wurden ausser unreinen Portionen 37.3 g ganz reines Keton erhalten und ausserdem 15 g unangegriffenes Propylbenzol wiedergewonnen.

Das Keton ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von stark aromatischem, nicht unangenehmem Geruch, welche ein spec. Gewicht von 0.9785 bei 15° C. besitzt. Der Siedepunkt, mit Normalthermometer nach Anschütz und bei 765 mm bestimmt, liegt bei 259° (auf gewöhnliche Weise aber ohne Correction und bei 760 mm

bestimmt, bei 252°). Bei der Destillation erleidet die Substanz eine wenn auch nur unbedeutende Zersetzung, indem sich Wassertropfen abscheiden und ein brauner, übel riechender, sehr hoch siedender Rückstand gebildet wird.

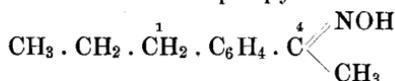
	Ber. für C ₁₁ H ₁₄ O	Gefunden
C	81.48	81.44 pCt.
H	8.64	8.77 »

p-Acetocumol: (CH₃)₂CH¹. C₆H₄. C⁴COCH₃ wurde auf ganz dieselbe Weise aus Cumol (durch Destillation der Cuminsäure mit Kalk erhalten) dargestellt und erinnert in Allem an den eben beschriebenen Körper. Der Siedepunkt, bestimmt mit dem Normalthermometer bei 756 mm, liegt bei 252—254° (uncorr. bei 245—247°) und das spec. Gewicht ist 0.9755 bei 15° C.

	Berechnet	Gefunden
C	81.48	81.60 pCt.
H	8.64	8.67 »

In den beiden Fällen ist die Ketongruppe in die Parastellung zu der Propylgruppe eingetreten, wie aus unten zu beschreibenden Oxydationsversuchen hervorgeht. Das Acetopropylbenzol stellt einen einheitlichen Körper dar, das Acetocumol aber scheint einen zweiten Körper jedoch in sehr geringer Menge zu enthalten, da theils der Siedepunkt, wie oben erwähnt, nicht ganz scharf ist, theils zwei verschiedene Oxime daraus erhalten werden können. Indessen ist auch dieser zweite Körper ein Paraderivat, wie ich in einer folgenden Mittheilung näher nachweisen werde.

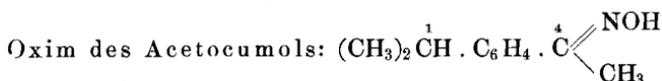
Oxim des Acetopropylbenzols:



Das Acetopropylbenzol wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem, freiem Hydroxylamin einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach Verdampfen des Alkohols und Waschen des erstarrten Reactionsproductes mit Wasser wurden bei der Krystallisation aus Petroleumäther grosse, wohl ausgebildete, farblose, rhomboïdale, äusserst leicht lösliche Tafeln erhalten. Die Verbindung schmilzt constant, aber langsam bei 43—44°, wenn die Substanz geschmolzen in das Capillarrohr eingeführt worden ist und dann darin erstarrt. Wird sie aber in fester Form ins Rohr eingeführt, so fällt zuweilen der Schmelzpunkt beträchtlich höher (bei etwa 52—54°) aus, ohne beim Umkrystallisiren noch weiter zu steigen. Lässt man indessen ein solches Präparat im Rohre erstarren und bestimmt dann den Schmelzpunkt wieder, so findet man ihn auch in diesem Falle bei 43° bis 44° liegend.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₅ NO	Gefunden
C	74.57	74.34 pCt.
H	8.48	8.50 »
N	7.91	7.99 »

Obwohl ich die Verbindung öfters dargestellt und vielfach umkrystallisirt habe, so fand ich doch nie irgend eine Ursache die Anwesenheit eines zweiten Körpers anzunehmen.



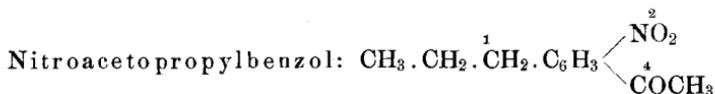
Auf dieselbe Weise dargestellt krystallisirt die Verbindung aus Petroleumäther in vierseitigen, rhombischen Tafeln, welche bei 70—71° langsam schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	74.57	74.35 pCt.
H	8.48	8.82 »
N	7.91	7.94 »

In den Mutterlaugen befindet sich stets ein geruchloses, farbloses Oel, welches nicht zum Erstarren gebracht werden kann. Im Exsiccator liess ich es einen Monat lang zusammen mit einigen kleinen Krystallen von dem krystallisirten Ketoxim unter häufigem Umrühren stehen, ohne dass ich eine Neigung zum Erstarren beobachten konnte. Die Menge des gebildeten Oels entspricht etwa 10—15 pCt. des angewendeten Acetocumols. Diese ölförmige Verbindung ist selbst ein Oxim und der Analyse nach mit dem eben beschriebenen isomer. Sie stellt aller Wahrscheinlichkeit nach ein geometrisches Isomeres des Acetocumoloxims dar, wie ich in einer folgenden Mittheilung näher nachweisen werde.

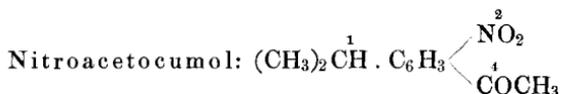
Acetopropylbenzolhydrazon, dargestellt auf die gewöhnliche Weise mit Phenylhydrazinacetat, krystallisirt aus warmem Petroleumäther, worin es leicht löslich, in gelbweissen sechsseitigen, beilförmigen Tafeln, welche bei 92° schmelzen, sich aber sehr bald unter Bildung eines rothen Oeles total zersetzen.

Acetocumolhydrazon scheidet sich aus Petroleumäther in schönen, farblosen oder gelblichen ziemlich dicken, länglichen, sechsseitigen Tafeln aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 81—82°. Zufolge der grossen Zersetzlichkeit konnte weder diese noch die isomere Verbindung analysirt werden.



1 Theil Acetopropylbenzol wurde tropfenweise in eine Mischung von 5 Theilen rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1.53) und

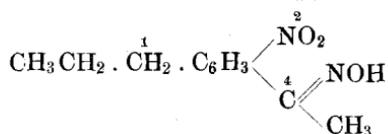
5 Theilen concentrirter Schwefelsäure bei 0° eingeführt. Nach Verdünnen mit Schnee und Wasser wurde das ausgefällte Oel in Aether gelöst, die Lösung successive mit Wasser, verdünnter Natriumcarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann der Aether abdestillirt. Auf diese Weise wurde ein gelbliches Oel erhalten, das auf keine Weise in feste Form gebracht werden konnte. Es stellt die Verbindung von oben angegebener Zusammensetzung dar.



Behandelt man das Acetocumol auf ganz dieselbe Weise, so erhält man ein Oel, welches beim Abkühlen und Reiben mit ein wenig Petroleumäther nach einiger Zeit allmählich erstarrt. Die feste Masse wird durch starkes Pressen von einem eingemengten Oel befreit und dann aus einer Mischung von Petroleumäther und einer sehr kleinen Menge Benzol umkrystallisirt. Dabei scheidet sich das Nitroketon in langen vierseitigen plattgedrückten Prismen mit Domen ab, welche bei 49° schmelzen und sich in Petroleumäther schwer, in Benzol aber äusserst leicht lösen.

	Ber. für C ₁₁ H ₁₃ NO ₃	Gefunden
C	63.77	63.47 pCt.
H	6.28	6.89 »
N	6.76	7.18 »

Oxim des Nitroacetopropylbenzols:



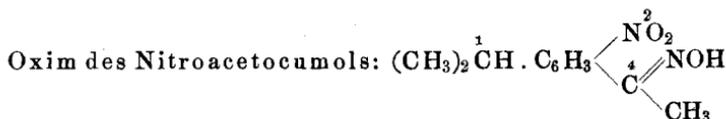
Wenn das Nitroacetopropylbenzol eine Stunde mit einer alkoholischen Lösung von Hydroxylamin erwärmt wird und dann der Alkohol verdampft, so erstarrt das abgeschiedene Product gleich beim Erkalten. Zur Reinigung wurde es aus Benzol oder einer Mischung von Benzol und Petroleumäther umkrystallisirt. Die Substanz ist nämlich in Petroleumäther schwer und in Benzol leicht löslich. Enthält die Lösung ziemlich viel Benzol, so erhält man sehr schöne, glänzende, grosse, dicke Prismen, welche an der Luft sehr bald undurchsichtig und matt werden, indem sie deutlich Krystallbenzol verlieren. Ist aber viel Petroleumäther und nur wenig Benzol zugegen, so schießt der Körper in langen, zu Ballen vereinigten, spitzigen Nadeln an. Der Schmelzpunkt liegt nach dem Wegschaffen des Benzols bei 86°

Ber. für C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₃	Gefunden
C 59.46	59.16 pCt.
H 6.31	6.38 »
N 12.61	12.95 »

Um genau zu prüfen, ob bei irgend einer von den Operationen, durch welche man zu dieser Verbindung gelangt ist, eine wenn auch nur höchst unvollkommene Umlagerung der normalen Propylgruppe des Propylbenzols in Isopropyl stattgefunden hat, habe ich eine ziemlich grosse Menge von diesem Nitrooxime dargestellt und das dabei erhaltene Product einer Reihe systematisch geordneter, fractionirter Krystallisationen unterworfen. Es war nämlich von besonderem Interesse zu erfahren, ob das Product eine wenn auch nur geringe Menge von dem bei 116° schmelzenden (siehe unten), isomeren Isopropyl-derivate enthielte, da man Grund hat anzunehmen, dass die Acetylgruppe, welche bei den Substitutionsvorgängen z. B. bei den Nitrirungen entschieden wie eine negative Gruppe wirkt, die in Parastellung befindliche Propylgruppe derart beeinflusse, dass diese eine gewisse Neigung zur Umlagerung in Isopropyl bekommt.

Indessen zeigte es sich, dass nach 8 auf einander folgenden Umkrystallisationen der Schmelzpunkt ganz unverändert bei 86° lag und dass auch aus den Mutterlaugen bei einer beträchtlichen Menge Umkrystallisationen nur das normale Propyl-derivat erhalten werden konnte.

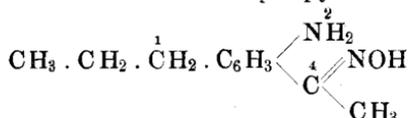
Uebrigens verdient vielleicht bemerkt zu werden, dass die ganz reine Verbindung unter Umständen freiwillige Zersetzung erleiden kann. Ein 8-mal umkrystallisirtes Präparat, welches 1 bis 2 Monate in einem verschlossenen Präparatrohre aufbewahrt worden war, hatte sich nämlich nach dieser Zeit in eine schmierige, halbflüssige, gelbweisse Masse, welche stark nach Cyanwasserstoff roch, umgewandelt. Wahrscheinlich hing dies von noch vorhandenem Krystallbenzol ab, weil ich andere jedoch ganz verwitterte Proben ebenso lange sowohl in geschlossenen als in offenen Gefässen aufbewahrt habe, ohne Zersetzung zu bemerken.



Die Verbindung krystallisirt aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther in schönen, farblosen, glänzenden Krystallen, welche bei 116—117° schmelzen. Sie ist sogar in siedendem Petroleumäther fast unlöslich, löst sich aber leicht in warmem Benzol. Die Krystalle enthalten kein Krystallbenzol.

	Berechnet	Getunden
C	59.46	59.53 pCt.
H	6.31	6.64 »
N	12.61	12.95 »

Oxim des Amidoacetopropylbenzols:



Das Oxim des Nitroacetopropylbenzols wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und dazu eine Lösung der 10fachen Menge Ferrosulfat allmählich zugesetzt, während die Lösung durch Zugießen von Natronlauge immer alkalisch gehalten wurde.

Das Ferrohydrat oxydirt sich sofort. Nach Filtriren wurde mit Essigsäure angesäuert, welche einen voluminösen, gallertartigen, aus freien Nadeln bestehenden Niederschlag hervorruft.

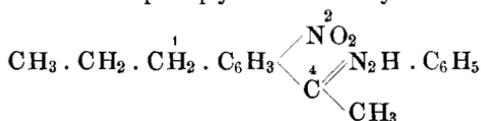
Die Verbindung krystallisirt langsam aus verdünntem Alkohol in schönen, gelben Prismen, leichter aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther, woraus sie sich in kleinen Krystallballen abscheidet. Der Körper ist in Alkohol und in Benzol leicht löslich, in siedendem Petroleumäther so gut wie unlöslich und schmilzt bei 116—117°.

Ber. für. C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O	Gefunden
N 14.58	14.55 pCt.

Oxim des Amidoacetocumols.

Die Reduction der entsprechenden Nitroverbindung wurde wie eben beschrieben ausgeführt. Bei dem Ansäuern der alkalischen Lösung mit Essigsäure fiel ein Oel aus, das langsam zu kleinen, langgestreckten Prismen erstarrte. Bei der Krystallisation aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther erwies es sich, dass ein Theil sehr schwerlöslich war und ziemlich hoch, über 130° schmolz, während der grösste Theil leicht löslich war und bei 94—95° schmolz. Bei dem Digeriren mit Ligroinbenzol bleibt der hochschmelzende Theil ungelöst und kann abfiltrirt werden. Dann krystallisirt das Oxim in schönen, zu Ballen vereinigten, prismatischen Krystallen, welche constant, aber langsam bei 95° schmelzen.

Nitroacetopropylbenzolhydrazon:

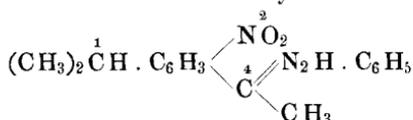


Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in rothen, feinen, platten Nadeln, welche bei 138—139° schmelzen. Sie ist auch in siedendem

Alkohol ziemlich schwer löslich und kann längere Zeit aufbewahrt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

Ber. für $C_{14}H_{19}N_3O_2$		Gefunden
C	68.68	69.05 pCt.
H	6.40	6.82 »
N	14.14	14.40 »

Nitroacetocumolhydrazon:



Aehnelt in allen Beziehungen ganz dem normalen Propylderivate und schmilzt auch bei derselben Temperatur: 138° .

	Berechnet	Gefunden
C	68.68	69.29 pCt.
H	6.40	7.29 »
N	14.14	14.34 »

Diese Zahlen stimmen zwar nicht ganz gut. Dies hängt aber wahrscheinlich nur davon ab, dass sich die analysirte Substanz, welche ein Paar Monate an der Luft aufbewahrt war, ein wenig zersetzt hatte. Sie war auch etwas klebrig.

Oxydationsversuche.

Um eine ergiebige Methode für die Darstellung der Propylbenzoësäure zu finden, habe ich mehrere Versuche das Acetopropylbenzol zu oxydiren angestellt.

In stark alkalischer Lösung (20 Theile 25 procentiger Natronlauge) wird das Keton in der Wärme von Kaliumpermanganatlösung äusserst leicht oxydirt. Das Chamäleon wird sofort entfärbt und die Entfärbung geht ununterbrochen und schnell bis auf einen bestimmten Punkt fort. In dem Reactionsproducte habe ich nur Terephtalsäure gefunden.

Von blosser Kaliumpermanganatlösung wird das Keton sogar in der Wärme nur äusserst langsam oxydirt. Das Oxydationsproduct besteht auch in diesem Falle aus Terephtalsäure. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht keine Säure über.

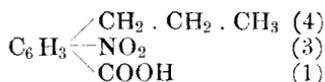
Bei der Oxydation mit gewöhnlicher Salpetersäure (specifisches Gewicht 1.2) bildet sich neben einer grösseren Menge Terephtalsäure auch etwas Propylbenzoësäure. Ein grosser Theil des Reactionsproducts besteht jedoch aus einem gelben schmierigen Harz. Die Ausbeute von Propylbenzoësäure vermehrt sich aber, je schwächere Salpetersäure angewendet wird. Das folgende Verfahren eignet sich sehr gut für die Darstellung der Propylbenzoësäure.

3 g Acetopropylbenzol wurden mit 100 ccm Salpetersäure von 1.07 spezifischem Gewicht (1 Vol. gewöhnlicher verdünnter Salpetersäure und 2 Vol. Wasser) am Rückflusskühler etwa 10 Stunden gekocht. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich lockere Krystallmassen aus. Um die gebildete Säure zu reinigen, wurde der Inhalt des Kolbens mit Wasserdämpfen destillirt, so lange als etwas noch überging. Die Säure condensirte sich in fester Form in dem Rohre. Das Destillat wurde mit Kali neutralisirt, wobei besonders in den ersten Fractionen ein aus unzersetztem Ketone bestehendes Oel ungelöst blieb. Dieses Oel wurde durch Eindampfen des Destillats bis auf ein kleines Volum entfernt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure übersättigt und die ausgefällte Säure gewaschen und getrocknet (1.5 g). Darauf wurde sie in Benzol gelöst, woraus sich nach Zusatz von Petroleumäther schöne breite Nadeln leicht abschieden (1.25 g).

Die Säure stimmt in allen ihren Eigenschaften mit *p*-Propylbenzoësäure $\text{CH}_3 \cdot \overset{1}{\text{CH}_2} \cdot \overset{4}{\text{C}_6\text{H}_4} \cdot \text{COOH}$ überein, welche H. Körner¹⁾ durch die wesentlich auf dieselbe Weise durchgeführte Oxydation des Dipropylbenzols erhielt. Den Schmelzpunkt fand ich jedoch bei 141° liegend, während Körner den Schmelzpunkt 140° und Paternò und Spica²⁾ 138–139° (das Präparat aus Propylisopropylbenzol dargestellt) angeben.

Da die Bereitung des Acetopropylbenzols nur durch solche Reactionen verläuft, welche sehr befriedigende Ausbeuten ergeben und nicht besonders schwer auszuführen sind, was weder von der Bereitung des Dipropylbenzols noch von derjenigen des Propylisopropylbenzols gesagt werden kann, so dürfte dieses Verfahren künftighin das empfehlenswertheste zur Darstellung dieser schwer zugänglichen Säure sein.

Bei der Oxydation des Nitroacetopropylbenzols mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung auf die gewöhnliche Weise habe ich eine Säure bekommen, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sehr leicht löslich, sich in heissem Wasser ziemlich leicht löst und daraus in langen, farblosen, im Licht aber sich braun färbenden, glänzenden, bei 113° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Hierdurch erweist sich der Körper mit der von H. Körner bei der directen Nitrirung der Propylbenzoësäure erhaltenen Säure identisch. Diesen beiden Bildungsweisen nach kann die Säure nichts anderes als *m*-Nitro-*p*-Propylbenzoësäure:



sein. Dass nicht hier wie bei der Oxydation des Acetopropylbenzols

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **216**, 228.

²⁾ Diese Berichte X, 1746.

die Propylgruppe in der stark alkalischen Lösung oxydirt wird, hängt natürlicherweise von der schützenden Einwirkung der in Orthostellung befindlichen Nitrogruppe ab.

Uebrigens habe ich ganz dasselbe Resultat bei der in gleicher Weise durchgeführten Oxydation des Oxims des Nitroacetopropylbenzols bekommen.

Ob sich in den Oxydationsproducten dieser beiden Nitroverbindungen auch die Metanitrooxyisopropylbenzoësäure befindet, habe ich noch nicht näher untersucht, da die Trennung dieser Säure von der Nitropropylbenzoësäure mit mehreren Schwierigkeiten verbunden ist.

Schliesslich habe ich auch das Nitroacetocumol in stark alkalischer Lösung mit Permanganat oxydirt, um seine Constitution ganz klar zu legen. Dabei habe ich aus dem Reactionsproducte theils die bei 159° schmelzende *m*-Nitrocuminsäure, theils die von mir früher beschriebene bei 191° schmelzende *m*-Nitrooxyisopropylbenzoësäure isoliren können, woraus ganz deutlich hervorgeht, dass sich die Ketongruppe in der Parastellung, die Nitrogruppe aber in der Orthostellung hinsichtlich der Isopropylgruppe befindet.

Was nun die Frage betrifft, ob die Ketongruppe eine Einwirkung auf die in der Parastellung befindliche Propylgruppe ausübt, so hat die oben beschriebene Untersuchung zunächst ergeben, dass bei den angewendeten Reactionen keine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattfindet. Aus vorher entwickelten Gründen ist es indessen zu erwarten, dass die Ketongruppe wie andere saure Gruppen (z. B. CHO und COOH) zur Bildung von Isopropyl prädisponiren würde.

Aus dem gewonnenen, negativen Resultate aber zu schliessen, dass dies nicht der Fall sei oder dass überhaupt keine Einwirkung auf die Propylgruppe von Seiten der Ketongruppe ausgeübt werde, wäre ohne Zweifel voreilig, da das einzige, was man daraus in der That schliessen kann, ist, dass die Ketongruppe nicht einen so starken Einfluss in der erwähnten Richtung ausübt, dass sie unter den innegehaltenen Verhältnissen im Stande wäre eine Umlagerung zu bewirken. Hierbei ist nämlich besonders zu bemerken, dass eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe nie constatirt worden ist, wenn eine Gruppe, wie das bei der Darstellung des Acetopropylbenzols der Fall ist, direct in die Parastellung zu der Propylgruppe eingeführt wird, wenn auch dieselbe Gruppe sonst auf die Propylgruppe sehr kräftig wirkt. So bildet sich nur Propylbenzoësäure beim Behandeln des *p*-Brompropylbenzols mit Natrium und feuchter Kohlensäure¹⁾ und nur *p*-Isocymol bei der Einwirkung des Natriums auf Jodmethyl

¹⁾ R. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] 34, 102.

und *p*-Bromcumol¹⁾). Was aber den Nitrirungsprocess anbetrifft, so kennt man zwar einen Fall, wo eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe während des Nitrirungsprocesses stattgefunden hat, ohne dass die in Parastellung befindliche Gruppe davon berührt worden ist, es ist das der Uebergang der Cumenylacrylsäure beim Nitriren in die *o*-Nitropropylzimmtsäure. Dies zeigt nun freilich, dass die Verhältnisse solche sein können, dass die Behandlung mit rauchender Salpetersäure eine Umlagerung hervorruft, wenn die vorhandene Gruppe es besser mit der anderen Modification der Propylgruppe aushält, als mit der, welche zugegen ist.

Indessen gilt dies ganz gewiss nicht immer, denn bei der Nitri- rung der Propylbenzoësäure hat Körner nur die Nitropropylbenzoë- säure und keine Nitrocuminsäure erhalten, obwohl die Carboxylgruppe zur Bildung von Isopropyl stark prädisponirt. Nach meiner Meinung wirkt der Nitrirungsprocess nur dann befördernd auf die Umlagerung der Propylgruppe, wenn die Nitrogruppe Neigung hat, gerade in die Stelle, wo sich die Propylgruppe befindet, einzutreten, in welchem Falle sie ja störend auf die Configuration der Propylgruppe einwirken muss — und aus gewissen, bei einer anderen Gelegenheit zu entwickelnden Gründen wahrscheinlich auch nur dann, wenn eine Um- lagerung von Isopropyl in Propyl in Frage kommt.

Die Frage, ob die Acetogruppe eine Einwirkung auf die in der Parastellung vorhandene Propylgruppe ausübt, muss somit als noch offen betrachtet werden.

Upsala, Universitätslaboratorium, Juni 1888.

418. M. Guthzeit und O. Dressel: Ueber Dicarboxylglutar- säureester.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich des Studiums der Wechselwirkung zwischen Chloro- form und Natriummalonsäureester, das der eine von uns in Gemein- schaft mit M. Conrad ausführte²⁾, wurde aus dem Dicarboxylglutacon- säureester mittels nascenten Wasserstoffs eine Säure von der Zusamen- setzung $\text{CH}(\text{COOH})_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{COOH})_2$ erhalten und als Dicarboxyl- glutarsäure bezeichnet.

¹⁾ Jacobsen, diese Berichte XII, 430.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 222, 249.