

231. C. Paal und Th. Hoffmann: Zur Kenntniss
der γ -Ketonsäuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Bekanntlich gehen die bis jetzt in dieser Richtung untersuchten γ -Ketonsäuren¹⁾ durch Behandlung mit den Sulfiden des Phosphors in Oxythiophen- und Thiophenderivate über. Die Ausbeuten sind aber je nach der Art der angewandten Säuren sehr verschieden. Während die aliphatischen Säuren ziemlich glatt sowohl Oxythiophen- als auch Thiophenderivate liefern, tritt die Ausbeute an ersteren bei den bis jetzt untersuchten aromatischen Säuren fast ganz zurück. So erhält man aus Benzoylisobornsteinsäure (loc. cit.) nur Spuren des Phenylthiënols, während aus Phenyllävulinsäure (loc. cit.) und Benzoyläthylisobornsteinsäure (loc. cit.) überhaupt kein Thiënol isolirt werden konnte, was wahrscheinlich davon herrührt, dass bei der ziemlich hohen Reactionstemperatur das intermediär entstehende Thiënol theils zerstört, theils zum entsprechenden Thiophen reducirt wird. Auch die Ausbeuten an den Thiophenkohlenwasserstoffen lassen bei Anwendung aromatischer γ -Ketonsäuren viel zu wünschen übrig.

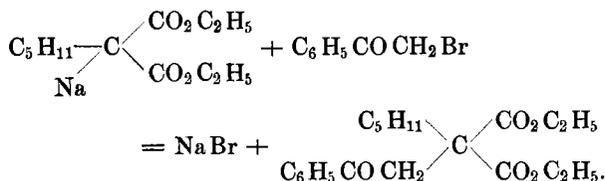
Phenyllävulinsäure giebt 30 pCt. der Theorie an Phenylmethylthiophen, Benzoylisobornsteinsäure kaum 10 pCt. Phenylthiophen und aus Benzoyläthylisobornsteinsäure konnte eine zur eingehenden Untersuchung ausreichende Menge des Thiophenderivates nicht erhalten werden. Es scheint demnach, dass die Fähigkeit zur Thiophenbildung bei den aromatischen γ -Ketonsäuren mit steigendem Moleculargewicht mehr und mehr schwindet.

Diese Annahme fand Bestätigung, als wir die nachstehend zu beschreibende Benzoyl-*i*-amylisobornsteinsäure und die aus dieser entstehende β -Benzoyl- α -*i*-amylpropionsäure, die ein noch höheres Moleculargewicht, wie die bis jetzt dargestellten γ -Ketonsäuren besitzen, in ein Thiophenderivat überzuführen versuchten. Obwohl die Versuchsbedingungen vielfach abgeändert wurden, gelang es nicht, auch nur Spuren eines Thiophens nachzuweisen.

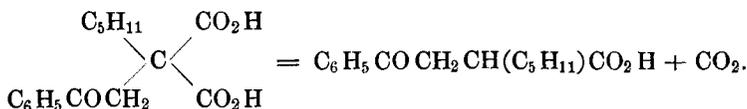
Die β -Benzoyl- α -*i*-amylisobornsteinsäure (Phenacyl-*i*-amylmalonsäure) wurde nach dem Verfahren dargestellt, welches Dittrich und Paal

¹⁾ Paal, diese Berichte XIX, 551. Kues und Paal, diese Berichte XIX, 555, 2141. Biedermann und Jacobson, diese Berichte XIX, 2444. Zelinsky, diese Berichte XX, 2017, 2025. Paal und Püschel, diese Berichte XX, 2557. Grünwald, diese Berichte XX, 2585. Dittrich und Paal, diese Berichte XXI, 3451.

zur Phenacyläthylmalonsäure (loc. cit.) führte. Wir bereiteten zuerst nach der Methode von Conrad¹⁾ den bis jetzt nicht bekannten *i*-Amylmalonsäureäther, auf dessen Natriumverbindung wir Phenacylbromid einwirken liessen:



Durch Verseifung entsteht die Phenacyl-*i*-amylmalonsäure, welche beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in β -Benzoyl- α -*i*-amylpropionsäure übergeht.



Isoamylmalonsäureäther, $\text{C}_5\text{H}_{11} \cdot \text{CH} \cdot (\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$,

wurde dargestellt durch Einwirkung von Isoamylbromid auf in Alkohol suspendirten Natriummalonsäureäther. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Umsetzung beendigt. Man destillirt hierauf den grössten Theil des Alkohols ab und versetzt den Rückstand mit viel Wasser. Der sich ölig abscheidende Ester wird mit Aether extrahirt, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet und nach dem Verdampfen des Lösungsmittels der Rückstand unter Anwendung eines mit Glasperlen gefüllten Kugelaufsatzes destillirt. Zuerst geht etwas unverändertes Isoamylbromid und regenerirter Malonsäureäther über. Die von 235—245° siedende Flüssigkeit wurde gesondert aufgefangen. Dieselbe ging bei nochmaliger Destillation von 240—242° (uncorr.) über und stellt den reinen *i*-Amylmalonsäureäther dar. Die in geringer Menge auftretenden höher siedenden Producte wurden nicht weiter untersucht.

Der neue Ester ist ein wasserhelles, leicht bewegliches Oel, von angenehmem, fruchtähnlichem Geruch, unlöslich in Wasser, dagegen mischbar mit den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute betrug ungefähr 70 pCt. der theoretischen Menge.

Der Ester wurde auch dargestellt durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf die alkoholische Lösung der nachstehend zu beschreibenden *i*-Amylmalonsäure.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 204, 134.

I. Aus *i*-Amylbromid und Malonsäureäther:

0.2265 g Substanz gaben 0.521 g Kohlensäure und 0.197 g Wasser.

II. Aus *i*-Amylmalonsäure:

0.187 g Substanz gaben 0.4295 g Kohlenstoff und 0.1595 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{22}O_4$
	I.	II.	
C	62.73	62.64	62.61 pCt.
H	9.66	9.48	9.56 »

Isoamylmalonsäure, $C_5H_{11} \cdot CH \cdot (CO_2H)_2$.

Wir versuchten zuerst, den Ester mit alkoholischem Kali zu verseifen. Die Mischung erstarrte zu einem weissen Krystallbrei eines Kaliumsalzes, das abgesaugt, in Wasser gelöst, angesäuert und mit Aether extrahirt wurde. Es blieb nach dem Verdunsten des Aethers ein wasserhelles dickes Oel zurück, das auch nach langem Stehen nicht fest wurde. Beim Erhitzen spaltet es Kohlensäure ab, wobei es in den weiter unten zu beschreibenden Isoamylessigsäureäther übergeht.

Daraus ergibt sich, dass in dem Oel die Isoamylmalonestersäure $C_5H_{11} \cdot CH \begin{matrix} < CO_2H \\ < CO_2C_2H_5 \end{matrix}$ vorlag.

Eine vollständige Verseifung des ursprünglichen Esters gelingt durch mehrstündiges Kochen desselben mit überschüssiger, concentrirter Kalilauge. Beim Erkalten scheidet sich das isoamylmalonsaure Kali krystallinisch ab. Die Masse wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert und mehrmals mit Aether ausgezogen. Die Lösung wurde getrocknet und hierauf der Aether abdestillirt. Die Säure hinterbleibt als rasch krystallisirendes Oel, das auf Thontellern von anhängenden öligen Producten befreit wurde.

Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Isoamylmalonsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Essigäther und heissem Benzol, sehr schwer in Ligroïn. Aus Benzol-Ligroïn krystallisirt sie in weissen, seideglänzenden, sternförmig gruppirten Nadelchen, die bei 93^0 unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

I. 0.241 g Substanz gaben 0.489 g Kohlensäure und 0.177 g Wasser.

II. 0.2205 g Substanz gaben 0.444 g Kohlensäure und 0.167 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{14}O_4$
	I.	II.	
C	55.34	54.92	55.17 pCt.
H	8.16	8.41	8.05 »

Ammonsalz. Dampft man eine mit Ammoniak versetzte, wässrige Lösung der Säure ein, so scheiden sich bei geeigneter Con-

centration kleine, weisse, zu Kugeln gruppirte Nadeln aus. Beim Umkrystallisiren erhielten wir das Salz in Form von Warzen, die aus zugespitzten, kleinen Prismen bestanden.

Natriumsalz. Dasselbe wurde durch Neutralisation einer wässrigen Lösung der Säure mit Natriumcarbonat erhalten. Beim Eindampfen hinterblieb es als weisse, amorphe, in Alkohol unlösliche Masse. Aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich in undeutlich ausgebildeten Krystallen ab.

Das Calciumsalz fällt als weisser, anscheinend amorpher, in kaltem und heissem Wasser unlöslicher Niederschlag auf Zusatz von Chlorcalcium zu wässriger Lösung des Natronsalzes aus.

0.769 g Substanz gaben 0.206 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}O_4Ca$
Ca	19.13	18.87 pCt.

Das Baryumsalz zeigt dieselben Eigenschaften wie das Kalksalz.

Das Silbersalz wurde wie das Calciumsalz dargestellt. Weisses, amorphes, ziemlich lichtbeständiges Pulver.

0.777 g Substanz gaben 0.43 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}O_4Ag_2$
Ag	55.34	55.67 pCt.

Das Eisenoxydsalz fällt auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung des Natronsalzes als rothbrauner Niederschlag. Kupfersulfat erzeugt eine blaugrüne, flockige Fällung des Kupfersalzes.

Isoamylmalonamid, $C_5H_{11} \cdot CH \cdot (CO \cdot NH_2)_2$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen des *i*-Amylmalonsäureäthers mit concentrirtem, alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° . Das Amid scheidet sich z. Th. als weisses, krystallinisches Pulver ab. Nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols und Ammoniaks behandelt man den Rückstand mit Aether, in dem das Amid unlöslich ist, und krystallisirt ihn aus Alkohol um.

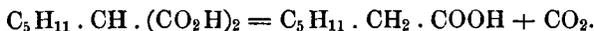
Das Amid krystallisirt in weissen, bei 210° schmelzenden Nadeln, die sich leicht in heissem Alkohol, schwer in Benzol, gar nicht in Aether und Ligroin lösen.

0.236 g Substanz gaben 33.5 cem Stickstoff bei Temp. 17° und Barom. 742 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{16}N_2O_2$
N	16.08	16.28 pCt.

Isoamylelessigsäure, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Die Isoamylmalonsäure zerfällt bei der Destillation quantitativ in Isoamylelessigsäure und Kohlensäure:



Die neue Säure ist ein farbloses Oel von unangenehmem Geruch, das bei 208—210° (uncorr.) siedet. In Wasser ist die Säure sehr schwer löslich.

0.264 g Substanz gaben 0.6247 g Kohlensäure und 0.256 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{14}O_2$
C	64.53	64.61 pCt.
H	10.77	10.77 »

Die Isoamylelessigsäure erwies sich, wie zu erwarten war, optisch inactiv.

Die Bestimmung des specifischen Gewichts bei 19°, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen, ergab: specif. Gewicht = 0.912243.

Eine Säure, die wahrscheinlich identisch mit der von uns dargestellten Isoamylelessigsäure ist, erhielten Frankland und Duppa¹⁾ durch Einwirkung von Isoamyljodid und Natrium auf Essigäther. Da die Einwirkung des Natriums auf Essigäther zum Natracetessigäther führt, mit welchem sich dann das *i*-Amyljodid unter Bildung von *i*-Amylacetessigäther umsetzen konnte, der bei der Verseifung *i*-Amylelessigsäure liefern musste, so dürfen wohl mit Recht die nach zwei verschiedenen Methoden dargestellten Säuren als identisch angesehen werden. Leider sind die Angaben der beiden Forscher über ihre Säure so dürftig, dass eine vergleichende Untersuchung hinsichtlich der Eigenschaften der beiden Verbindungen nicht angestellt werden konnte.

Aethyläther, $C_7H_{13}O_2 \cdot C_2H_5$, wurde erhalten durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure. Der Ester ist ein wasserhelles, bei 177° (uncorr.) siedendes Oel von sehr angenehmem Fruchtgeruch.

0.2565 g Substanz gaben 0.6405 g Kohlensäure und 0.271 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{18}O_2$
C	68.10	68.35 pCt.
H	11.78	11.39 »

Die Salze der *i*-Amylelessigsäure lassen sich nur schwierig in krystallinischem Zustande darstellen.

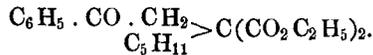
Das Kalksalz, $(C_7H_{13}O_2)_2Ca$, wurde erhalten durch Kochen der Säure mit in Wasser suspendirtem kohlenausem Kalk bis zur neutralen Reaction. Aus dem eingeengten Filtrat scheidet sich das Salz in weissen, krystallinischen Krusten ab, die sich auch in heissem Wasser nur schwierig lösen.

0.57 g Substanz gaben 0.1055 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{26}O_4Ca$
Ca	13.22	13.42 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 138, 338.

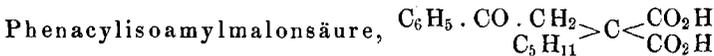
Phenacylisoamylmalonsäureäther,



Isoamylmalonsäureäther wird mit dem 3—4 fachen Volum absoluten Aethers verdünnt und die berechnete Menge Natrium in Drahtform zugegeben. Die Einwirkung ist anfangs ziemlich heftig. Die vollständige Lösung des Natriums muss zuletzt durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt werden. Hierauf trägt man unter guter Kühlung Phenacylbromid (etwas weniger als die berechnete Menge) portionsweise ein und erwärmt dann noch kurze Zeit. Behufs Lösung des ausgeschiedenen Bromnatriums wird Wasser zugegossen, die ätherische Schicht abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt der Ester als gelbbraunes Oel, das sich auch im Vacuum nicht unzersetzt destilliren lässt. Die neue Verbindung war einer Analyse zufolge, wie voraus zu sehen, noch sehr unrein. In analysenreinem Zustande gewannen wir den Ester durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Phenacylisoamylmalonsäure (s. u.) in Form eines dickflüssigen, fast farblosen Oeles.

0.283 g Substanz gaben 0.7105 g Kohlensäure und 0.21 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$
C	68.47	68.96 pCt.
H	8.24	8.04 »



(β -Benzoyl- α -*i*-amylisobernsteinsäure).

Erwärmt man den vorstehend beschriebenen Ester mit überschüssigem, alkoholischem Kali auf dem Wasserbade, so erstarrt nach kurzer Zeit die Masse zu einem Krystallbrei des Kaliumsalzes der neuen Ketonsäure, das abgesaugt und durch Decken mit alkoholhaltigem Aether von anhängender Mutterlauge befreit wird. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des Kalisalzes fällt die Säure als krystallinischer, weisser Niederschlag aus. Das alkoholische Filtrat vom Verseifungsproducte enthält geringe Mengen des Kaliumsalzes gelöst.

Zur Isolirung der Säure wird die Mutterlauge mit Wasser verdünnt, der überschüssige Alkohol und Aether verdunstet und von ausgeschiedenem Harze abfiltrirt. Beim Ansäuern des Filtrats scheidet sich ein öliges Niederschlag aus, der nach längerem Stehen zum Theil krystallisirt. Durch Behandeln desselben mit kaltem Benzol, in dem die Säure fast unlöslich ist, befreit man sie von beigemengten öligen Producten. Die Ausbeute beträgt im Ganzen ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge.

Die Phenacylisoamylmalonsäure ist fast unlöslich in Ligroin und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther und Eisessig. Aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure krystallisirt sie in langen, flachen, weissen Nadeln, aus heissem Benzol in feinen, verfilzten Nadelchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 160°. Die aus wasserhaltigen Lösungsmitteln krystallisirte Säure enthält immer geringe Mengen Wasser, die sich nur schwer entfernen lassen, da sie bei längerem Erhitzen auf 80—100° zum Theil zersetzt wird. Die Analysen gaben daher stets einen zu geringen Kohlenstoff- und einen zu hohen Wasserstoffgehalt:

- I. 0.269 g Substanz gaben 0.631 g Kohlensäure und 0.178 g Wasser.
 II. 0.261 g Substanz gaben 0.619 g Kohlensäure und 0.170 g Wasser.
 III. 0.232 g Substanz gaben 0.5535 g Kohlensäure und 0.148 g Wasser.

	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{20}O_5$
	I.	II.	III.	
C	64.00	64.68	65.07	65.75 pCt.
H	7.36	7.23	7.08	6.85 »

In wasserfreiem Zustande bekamen wir die Säure durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und Benzol. Sie zeigte den unveränderten Schmelzpunkt 160°.

- 0.1365 g Substanz gaben 0.328 g Kohlensäure und 0.0875 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{20}O_5$
C	65.52	65.75 pCt.
H	7.12	6.85 »

Erhitzt man die Säure mit Phosphorpena- und -oxychlorid, so geht sie in ein Chlorid über, das aber wegen seiner Zersetzlichkeit weder durch Destillation noch durch Krystallisation in reinem Zustande erhalten werden konnte. Auf Zusatz von Wasser wird die Säure regenerirt.

Die freie Phenacylisoamylmalonsäure wie auch ihr Aether geben in verdünnt alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin in der Wärme digerirt Oxime.

Erhitzt man die Säure mit alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 200—220°, so entsteht eine sehr beständige, krystallisirte, stickstoffhaltige Substanz von ziemlich complicirter Zusammensetzung, auf welche Mineralsäuren und freies Alkali auch in der Wärme nur langsam einwirken. Wir haben den Körper vorläufig nicht näher untersucht.

Wie schon eingangs erwähnt, ist es nicht gelungen, die Phenacylisoamylmalonsäure oder die aus dieser entstehende β -Benzoyl- α -isoamylpropionsäure (s. u.) in das erwartete 1-3-Phenylisoamylthiophen überzuführen. Wir erhitzen beide Säuren mit Phosphortrisulfid im Rohr oder unterwarfen das Gemisch der Destillation aus kleinen Retorten. Es entstanden übelriechende, schwefelhaltige Producte, die

aber kein Thiophen enthielten, wie der negative Ausfall der so charakteristischen Farbenreactionen bewies. Auch die Einwirkung von Schwefelbaryum führte nicht zum Ziel.

Das neutrale Kaliumsalz der Phenacylisoamylmalonsäure, erhalten durch Behandlung des Esters mit alkoholischem Kali (s. o.), stellt weisse, glänzende Blättchen dar, die sich sehr leicht in Wasser und heissem Alkohol lösen.

Das saure Ammonsalz, $C_{16}H_{19}O_5 \cdot NH_4$, entsteht durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung der Säure bis zur beginnenden Krystallisation. Es scheidet sich in aus feinen, weissen Nadeln zusammengesetzten Krusten vom Schmelzpunkt 165° ab, die sich in kaltem Wasser mässig leicht lösen.

0.176 g Substanz gaben 7 ccm Stickstoff bei Temp. = 19° und Barom. = 735 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{23}O_5N$
N	4.42	4.39 pCt.

Reduction der Phenacylisoamylmalonsäure.

I. Durch Zinkstaub: Die Säure wurde mit überschüssigem Zinkstaub innig gemischt in einer am offenen Ende knieförmig gebogenen Röhre im Verbrennungsofen erhitzt. Es destillirte ein braunes Oel in die Vorlage über, das bei nochmaliger Destillation von $130-270^{\circ}$ übergang. Die Hauptmenge siedete von $230-260^{\circ}$. Sie wurde gesondert aufgefangen und ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.154 g Substanz gaben 0.486 g Kohlensäure und 0.143 g Wasser.

	Gefunden
C	86.07 pCt.
H	10.32 »

Aus der Analyse geht hervor, dass die Substanz noch sauerstoffhaltig war. Um den offenbar der Hauptmenge nach vorhandenen Kohlenwasserstoff von den sauerstoffhaltigen Beimengungen zu trennen, wurde die Fraction $230-260^{\circ}$ mit metallischem Natrium längere Zeit rückfliessend gekocht. Hierbei verharzte ein nicht unbedeutlicher Theil der Substanz. Nach beendeter Einwirkung unterwarfen wir das von den harzigen Producten abgessene Oel der Destillation, wobei die Hauptmenge von $245-255^{\circ}$ übergang. Bei wiederholter Destillation wurde das von $245-255^{\circ}$ Uebergehende gesondert aufgefangen. Zu einer genaueren Fractionirung reichte die vorhandene Menge nicht mehr aus. Aus der Analyse ergab sich, dass ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Octylbenzols vorlag, wie ein solches ja auch von vornherein zu erwarten war.

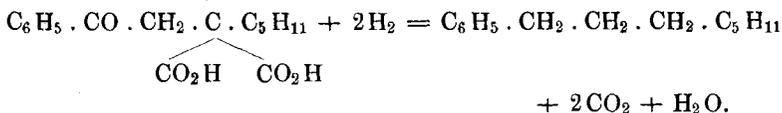
0.153 g Substanz gaben 0.4975 g Kohlensäure und 0.1535 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{22}$
C	88.86	88.42 pCt.
H	11.15	11.58 »

Dem neuen Kohlenwasserstoff kommt jedenfalls folgende Formel zu:



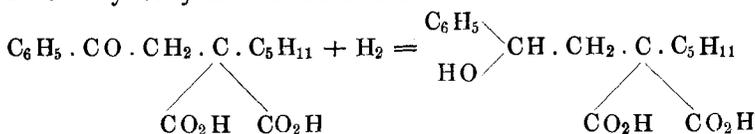
Er ist somit isomer mit dem von Schweinitz¹⁾ dargestellten normalen Octylbenzol. Die Entstehungsweise des Körpers wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff lässt zu wünschen übrig.

Das neue Octylbenzol ist ein farbloses, schwach blau fluorescirendes, leicht bewegliches Oel von aromatischem Geruch, das bei -20^0 nicht fest wurde.

II. Reduction durch Natriumamalgam: Behandelt man die Phenacylisoamylmalonsäure mit Natriumamalgam, so geht sie unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in β -Phenyl- β -oxy- α -isoamyläthylmalonsäure über:



Zur Darstellung der neuen γ -Hydroxysäure wurde die Phenacylisoamylmalonsäure in verdünntem Alkohol gelöst, 4 procentiges Natriumamalgam portionsweise im Ueberschuss eingetragen und durch zeitweiligen Zusatz verdünnter Schwefelsäure die Reaction der Lösung schwach sauer gehalten. Nach ungefähr 10—12 stündiger Einwirkung wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, der grösste Theil des Alkohols auf dem Wasserbade verjagt, die rückständige Lösung angesäuert und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Der getrocknete ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers das Reductionsproduct in Form eines farblosen, dickflüssigen Oels, das nach längerem Stehen zu einer gummiartigen Masse eintrocknete. Die Säure ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in ätzendem und kohlen-saurem Alkali, Aether, Alkohol und Eisessig. Es ist uns nicht gelungen, die neue Verbindung in den krystallinischen Zustand überzuführen. Da sich die Säure auch, selbst im Vacuum, nicht unzer-setzt destilliren liess, war eine weitere Reinigung nicht möglich.

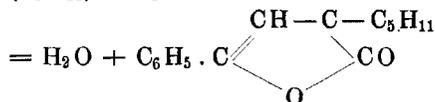
0.226 g Substanz gaben 0.5335 g Kohlensäure und 0.166 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_5$
C	64.38	65.30 pCt.
H	8.16	7.48 »

¹⁾ Diese Berichte XIX, 641.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{18}O_2$
C	80.62	78.69 pCt.
H	8.72	7.87 »

Das der Hauptmenge nach im Destillationsproducte enthaltene Lacton ist aller Wahrscheinlichkeit nach γ -Phenyl- α -isoamylbutenyllacton



Phenacylisoamylelessigsäureäther wurde durch Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt. Farbloses, bei 260° siedendes Oel von angenehmem, fruchtähnlichem Geruche.

232. Carl Friedheim: Beiträge zur Kenntniss der complexen Säuren.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 10. Februar vom Verfasser.)

I. Die Wolframvanadate.

Die auf meine Veranlassung unternommene Untersuchung von A. Rosenheim: »Ueber Vanadinwolframsäure«¹⁾ war von dem Gesichtspunkte aus angestellt worden, dadurch etwas Klarheit in dem verwickelten Gebiet der zahlreichen sogen. complexen anorganischen Verbindungen zu schaffen, dass man nicht, wie bisher in den meisten einschlägigen Untersuchungen, den Schwerpunkt auf die Feststellung der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindungen verlegt und event. durch Aufstellung mehr oder minder problematischer Constitutionsformeln sich ein Bild von dem Aufbau des Moleküls zu verschaffen versucht, sondern, dass man in erster Linie die bei der Bildung dieser Körper eintretenden Umsetzungen einer Untersuchung zu unterziehen habe, um mit Hilfe der beiden Factoren: Bildungsweise und Zusammensetzung der Verbindungen, neue Anhaltspunkte zur Beurtheilung derselben zu gewinnen. —

Eine ziemlich allgemeine Methode der Darstellung der complexen Verbindungen ist die Einwirkung einer Säure auf das Salz einer

¹⁾ Dissertation, Berlin 1888. Im Auszuge Ann. Chem. Pharm. 251, 197.