

Popovici¹⁾ 223^o). Uebrigens ist das Tempo des Erhitzens von Einfluss auf den Schmelzpunkt: geschieht dasselbe sehr langsam, so findet man ihn 1—2^o niedriger.

Das Goldsalz ist in kaltem Wasser fast garnicht und in siedendem ausserordentlich schwer löslich; diese Lösungen erscheinen daher nahezu farblos. Durch Abkühlung derselben erhält man es in Form mattglänzender, sehr feiner gelber Nadelchen, welche sich grösstentheils als schweres Präcipitat zu Boden setzen. Sie erweichen und dunkeln bei etwa 210—215^o, um bei 224—226^o zu einer schwarzen Flüssigkeit zusammenzuschmelzen.

Das Goldsalz des Theerisochinolin verhält sich ebenso.

Beim Erhitzen mit Natrium verwandelte sich unser Präparat — genau wie das Theerproduct — in eine schwarze Masse, welche vermuthlich polymere (mit Wasserdampf nicht flüchtige) Basen enthält. Bei längerem Erhitzen trat Ammoniakgeruch auf.

Durch ein bedauerliches Versehen ging unser ganzer Isochinolin-vorrath, welcher für Analysen, Siedepunkt- und Schmelzpunktsbestimmungen dienen sollte, verloren. Wir werden die betreffenden Daten später nachtragen.

167. Eduard Buchner und Hans Dessauer: Ueber Carbon-säuren des Phenyltrimethylens.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns eine Phenyltrimethylen-dicarbonssäure beschrieben²⁾, welche aus dem Additionsproducte von Diazoessigäther und Zimmtsäureäther, dem Phenylpyrazolindicarbon-säureäther³⁾, durch Stickstoffabspaltung und Verseifen erhalten worden war. Die Natur dieser Verbindung als Trimethylenderivat wurde damals aus ihrer Beständigkeit gegen Permanganat in alkalischer Lösung gefolgert.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 734.

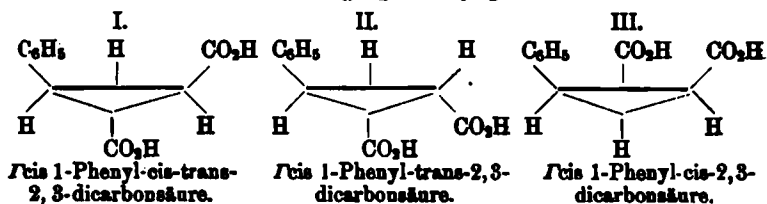
²⁾ Diese Berichte XXI, 2646.

³⁾ Die Beweise für die Constitution dieses Körpers sollen in einer späteren ausführlichen Abhandlung niedergelegt werden. Vergl. auch E. Buchner, Habilitationsschrift. München 1891. 62.

Wir haben nun die Untersuchung dieser Phenyltrimethyldicarbon- säure von neuem aufgenommen und die Richtigkeit der früheren An- nahme in jeder Hinsicht bestätigt gefunden. Die Säure wird in Soda gelöst bei vielstündigem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam nicht angegriffen; Brom in Eisessiglösung bleibt selbst im kochenden Wasserbad ohne Einwirkung; die Verbindung krystallisiert endlich aus höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure nach mehrtägigem Stehen, über Aetzkali wieder unverändert aus. Dieses Verhalten lässt keinen Zweifel darüber, dass der Körper nicht zur Klasse der ungesättigten Säuren gerechnet werden darf; unter Berücksichtigung seiner empirischen Zusammensetzung kann er sich demnach nur von einem Kohlenwasserstoff mit ringförmig geschlossener Kohlenstoffkette, von einem Trimethylderivate ableiten.

Was die genauere Constitution dieser Phenyltrimethyldicarbon- säure, zunächst die Stellung der drei Substituenten betrifft, so darf aus der Synthese des Körpers aus Zimmtester und Diazoessigester mit Sicherheit gefolgert werden, dass jedes Kohlenstoffatom des Tri- methylenringes mit einer substituierenden Gruppe verbunden, die Säure also insofern symmetrisch aufgebaut sein muss. Hiermit ist aber die Frage nach der Constitution der Verbindung noch nicht erschöpft. Gilt das Le Bel-van't Hoff'sche Gesetz, so sind bei hydrirten ringförmigen Gebilden, also auch in unserem Falle, stereochemische Isomerien zu erwarten; in der That wurden solche speciell bei den Carbonsäuren des Trimethylens auch bereits mehrfach aufgefunden¹⁾. Mit Hülfe der Kekulé'schen Kohlenstoffmodelle lässt sich sehr leicht entwickeln, dass, wenn wir von Spiegelbildern absehen, in Folge der Gleichwerthigkeit der drei Ringkohlenstoffatome nur drei stereoisomere Phenyltrimethyldicarbon-säuren möglich sind, welche an jedem Ring- kohlenstoffatome einen Substituenten besitzen.

Symmetrische Dicarbon-säuren des Phenyltrimethylens.
(Ohne Berücksichtigung von Spiegelbildern.)



Diese drei Phenyltrimethyldicarbon-säuren unterscheiden sich einerseits durch die räumliche Stellung der Substituenten gegen die

¹⁾ E. Buchner, diese Berichte XXIII, 702. Buchner und Witter, diese Berichte XXIII, 2584. Bekanntlich stehen die dortigen Ausführungen auch vollkommen in Einklang mit den Ansichten E. Baumann's über die Constitution der isomeren Trithiosaldehyde, diese Berichte XXIV, 3591.

Ringebene, andererseits durch die räumliche Stellung der Substituenten gegen einander. In II und III sind im Gegensatz zu I die Carboxyle auf gleicher Seite der Ebene des Trimethylenringes angeordnet und, wie sich besonders bei directer Betrachtung der Kekulé'schen Modelle ergibt, einander räumlich genähert, womit, nach allen bisherigen Erfahrungen zu schliessen, eine grössere Neigung zur Bildung eines inneren Anhydrides unter Abspaltung von Wasser verbunden ist¹⁾.

Die untersuchte Phenyltrimethylendicarbonsäure geht schon beim Destilliren in ein Anhydrid über, welches sich durch Auflösen in Soda und Ansäuern bereits wieder in die ursprüngliche Säure zurückführen lässt. Schema I ist sonach ausgeschlossen, es können nur die Formeln II und III in Betracht kommen. Eine sichere Entscheidung zwischen beiden zu treffen, war uns bisher nicht möglich. Wir bezeichnen die Säure deshalb vorläufig als Γ_α -Phenyltrimethylendicarbonsäure.

Umlagerungsversuche z. B. durch Erhitzen wurden bis jetzt nur wenige und mit geringem Erfolge ausgeführt; neben grossen Mengeⁿ des Anhydrides der unveränderten Säure resultirte nur eine äusserst kleine, jede weitere Untersuchung ausschliessende Quantität einer Säure vom Schmelzpunkt 98°. Dagegen haben wir uns bemüht, auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen. Ausser mittelst Diazoessigäthersynthese sind schon früher zahlreiche Carbonsäuren des Trimethylens durch Einwirkung von Natriummalonsäureäther auf gebromte Kohlenwasserstoffe und Fettsäureäther erhalten worden. Ausgehend vom Zimmtesterbibromid war in dieser Weise voraussichtlich eine Phenyltrimethylentricarbonsäure zu erzielen²⁾, welche als Malonsäurederivat wahrscheinlich leicht unter Abspaltung von Kohlendioxyd in eine Dicarbonsäure überführbar sein sollte. Der erste Theil dieser Hoffnungen liess sich leicht realisiren. Wir erhielten in bekannter Weise operirend ein öliges Estergemenge, aus welchem sich durch Fractioniren im Vacuum das nach einigen Wochen erstarrende Hauptproduct isoliren liess. Die Analysen des Esters führten zu der erwarteten Formel $C_6H_5 \cdot C_3H_2 \cdot (COOCH_2)_3$, welche durch eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult, sowie durch die Untersuchung der zugehörigen Säure von der Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot C_3H_2 \cdot (COOH)_3$ weiter bestätigt wurde. Ester und Säure sind beständig gegen Permanganat in alkalischer Lösung; die Säure wird von Natriumamalgam selbst bei Siedetemperatur nicht an-

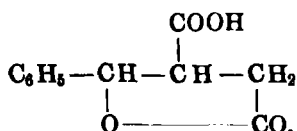
¹⁾ Vergl. von Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 258, 179.

²⁾ Hierauf haben vor einigen Jahren bereits M. Conrad und M. Guthzeit hingewiesen (diese Berichte XVII, 1188); die Ausführung der Reaction wurde uns auf Anfrage aber freundlichst überlassen.

gegriffen. Wir dürfen sie demnach als Phenyltrimethylderivat und zwar nach ihrer Entstehung als 1-Phenyl-2, 2, 3-tricarbonsäure betrachten.

Zur Kohlensäureabspaltung wurde diese Substanz im Vacuum erhitzt und schliesslich destillirt, wobei ein rasch erstarrendes Oel überging. Der Körper krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 88° und gab bei der Analyse merkwürdigerweise Zahlen, welche auf eine Monocarbonsäure von der Formel $C_6H_5 \cdot C_3H_4 \cdot COOH$ stimmten. Zu unserer besonderen Ueberraschung zeigte sich ferner, dass die Substanz von Permanganat ausserordentlich leicht oxydirt wird. Demnach war die Vermuthung wohl begründet, es möchte hier eine ungesättigte Säure vorliegen. In der That wurde von Fittig und Jayne¹⁾ eine Phenylisocrotonsäure, $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COOH$, beschrieben, welche mit unserem Körper die gleiche empirische Zusammensetzung und nahezu den gleichen Schmelzpunkt, nämlich 86° , haben soll. Im Verhalten des Kalk- und Barytsalzes schienen jedoch nicht unwesentliche Differenzen zu bestehen, worauf wir weiter unten ausführlich zu sprechen kommen. Diese anscheinenden Unterschiede haben uns etwas Zeit und leider auch das ganze Material gekostet, da sie zu einer ausführlichen Untersuchung unserer Säure und schliesslich zu directem Vergleiche mit Phenylisocrotonsäure nöthigten. Dabei ergab sich vollkommene Uebereinstimmung der beiden Substanzen.

An Stelle eines Phenyltrimethylderivates war also eine ungesättigte Säure erhalten worden. Nach Fittig und Jayne entsteht Phenylisocrotonsäure — und wir können diese Angabe vollkommen bestätigen — quantitativ beim Destilliren der Phenylparaconsäure, einer Lactonsäure von der Formel:



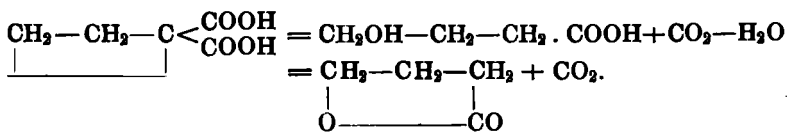
Es wird dabei offenbar nach Abspaltung eines Moleküles Kohlensäure der Lactonring zunächst unter Bildung von Phenyl- γ -oxybuttersäure gesprengt, welche dann weiter in Phenylisocrotonsäure übergeht. Auch in unserem Falle könnte die Phenylisocrotonsäure aus einer entsprechenden Lactonsäure in ganz analoger Weise entstanden sein. Die Säure $C_6H_5 \cdot C_6H_5O_6$ wäre dann keine Phenyltrimethylen-tricarbonsäure, sondern z. B. eine carboxylirte Phenylparaconsäure. Dieser Annahme steht auch ihre Beständigkeit gegen Permanganat nicht im

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 97.

Wege, denn Phenylparaconsäure wird bei Gegenwart von Soda von Permanganat nicht angegriffen. Wohl aber ist damit die Existenz eines Trimethylesters unvereinbar, aus welchem unsere Säure durch Verseifen, wie oben erwähnt, erhalten wurde.

Die Säure $C_6H_5 \cdot C_6H_5O_6$ kann demnach nur eine Phenyltrimethylentricarbonsäure sein; beim Destilliren derselben vollzieht sich ein mit Ringsprengung verbundener Uebergang in eine ungesättigte Verbindung. Diese Reaction scheint jeglicher Analogien zu entbehren. Die beiden Trimethylen-1, 1, 2, 3-tetracarbonsäuren gehen durch Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung in die Tricarbonsäuren über¹⁾; die Trimethylen-1, 1, 2, 2-tetracarbonsäure giebt bei gleicher Behandlung eine Dicarbonsäure²⁾; die Trimethylen-1, 1, 2-tricarbonsäure endlich liefert ebenfalls eine Dicarbonsäure³⁾. In allen diesen Fällen bleibt also der Trimethylenring beim Erhitzen und Destilliren erhalten. Doch ist ein Beispiel bekannt, bei welchem ein Trimethylenderivat durch Destilliren unter theilweiser Ringspaltung zerfällt: Die Trimethylen-1, 1-dicarbonsäure giebt hierbei ein Gemenge von der zugehörigen Monocarbonsäure und Butyrolacton. Fittig und Roeder, welche diese Reaction beschrieben⁴⁾, haben die Trimethylen-1, 1-dicarbonsäure damals allerdings noch als ungesättigte Säure, als Vinaconsäure betrachtet, welcher Irrthum bekanntlich schon längere Zeit aufgeklärt ist⁵⁾.

Nach den Angaben von Fittig und Ennes gehen 30 pCt. der angewandten Dicarbonsäure in Butyrolacton und Kohlensäure über⁶⁾. Die Reaction ist offenbar so zu denken, dass, nachdem Kohlensäure abgespalten, unter Sprengung des Trimethylenringes intermediär γ -Oxybuttersäure gebildet wird und diese sofort in das Lacton übergeht, etwa nach den Formeln:



¹⁾ Perkin jun., Journ. of Chem. Soc. 47, 824. Buchner und Witter, diese Berichte XXIII, 2584.

²⁾ Guthzeit und Dressel, Ann. Chem. Pharm. 256, 197.

³⁾ Conrad und Guthzeit, diese Berichte XVII, 1187.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 23.

⁵⁾ Perkin jun., Journ. of Chem. Soc. 47, 818. Buchner, diese Berichte XXIII, 704. Hieran wird auch das spectrometriche Verhalten dieser Verbindungen nichts zu ändern vermögen; vergl. Brühl, diese Berichte XXIV, 3734, Anm.

⁶⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 23 Anm.

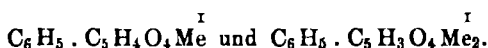
In ganz analoger Weise lässt sich nun auch der Uebergang unserer Phenyltrimethylentricarbonsäure zunächst in eine Lactonsäure formuliren, aus welcher, wie aus Phenylparaconsäure, leicht die Phenylisocrotonsäure hervorgehen kann.

Wir gedenken unsere Phenyltrimethylentricarbonsäure, vorläufig als Γ_{α} 1-Phenyltrimethylen-2, 2, 3-tricarbonsäure bezeichnet, noch einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen und hoffen durch Anwendung gelinderer Mittel daraus doch die zugehörige Dicarbonsäure zu erhalten, welche wahrscheinlich mit der beschriebenen Γ_{α} -Dicarbonsäure nicht identisch sein dürfte, denn die letztere resp. ihr Anhydrid destillirt unzersetzt.

Γ_{α} 1-Phenyltrimethylen-2, 3-dicarbonsäure.

Die Säure wurde genau wie früher ¹⁾ durch Verseifen des zugehörigen Aethylesters erhalten; die Ausbeute an krystallisirter Verbindung war dabei jedoch bemerkenswerther Weise immer eine geringe, die Hauptmenge des Verseifungsproductes blieb als nicht erstarrendes Oel zurück. Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass der flüssige Aethylester, dessen Analyse früher publicirt wurde, aus einem Gemenge isomerer Ester besteht; wir hoffen darüber mit Hilfe des krystallisirenden Methylesters, welcher synthetisch ganz analog wie der Aethylester erhalten werden kann, Aufschluss zu erzielen.

Die früheren Angaben, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Verhalten gegen Permanganat, wurden bestätigt; die Beständigkeit gegen Natriumamalgam, Brom und Bromwasserstoffsäure ist bereits oben erwähnt worden. Die Säure giebt zwei Reihen von Salzen, entsprechend den Formeln



Dimethylester: geht bei 20 mm zwischen 200 und 214° über und erstarrt allmählich; krytallisirt aus Ligroin in farblosen Nadeln; Schmelzpunkt 63°.

0.1590 g gaben 0.3867 g Kohlensäure und 0.0908 g Wasser.

	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gefunden
C	66.67	66.33 pCt.
H	5.98	6.35 „

Neutrales Silbersalz: aus der mit Natronlauge neutralisirten Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt; ziemlich beständig; wurde bei 100° getrocknet.

0.2038 g hinterliessen beim Glühen 0.1048 g Silber.

	Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}_2$	Gefunden
Ag	51.44	51.41 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2646.

Saures Natronsalz: aus der concentrirten Lösung des neutralen Natronsalzes durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure ausgefällt; wurde aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt in seidenglänzenden dünnen Nadeln erhalten und bei 110° getrocknet.

0.1764 g gaben 0.0548 g Natriumsulfat.

	Ber. für $C_{11}H_9O_4Na$	Gefunden
Na	10.09	10.07 pCt.

Anhydrid: beim Erhitzen der Phenyltrimethyldicarbonsäure im Vacuum geht ein gelbliches, ganz erstarrendes Oel über, welches sich bei der Analyse als das innere Anhydrid der Säure auswies. Hiernach ist die frühere Annahme, die Substanz sei die Monocarbon-säure¹⁾ zu berichtigen; die beobachtete Kohlensäureabspaltung kann nur ganz nebensächlicher Natur sein. Schmelzpunkt 134°. Aus viel kochendem Aether umkrystallisirt. Wird beim Zerreiben stark elektrisch.

- I. 0.2459 g gaben 0.6313 g Kohlensäure und 0.0985 g Wasser.
 II. 0.1971 g gaben 0.5060 g Kohlensäure und 0.0772 g Wasser.
 III. 0.1587 g gaben 0.4085 g Kohlensäure und 0.0649 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_8O_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	70.21	70.00	70.01	70.18 pCt.
H	4.25	4.45	4.35	4.54 »

Dieses Anhydrid löst sich in kochender Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung; beim Ansäuern mit Salzsäure fällt dann wieder die ursprüngliche Dicarbonsäure aus, wie durch den Schmelzpunkt 174° und folgende Analyse constatirt wurde.

0.2480 g gaben 0.5807 g Kohlensäure und 0.1132 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_{10}O_4$	Gefunden
C	64.07	63.84 pCt.
H	4.85	5.07 »

Γ_2 -1-Phenyltrimethylen-2, 2, 3-tricarbon-säure.

Diese Säure wurde durch Verseifen des zugehörigen Trimethyl-esters mit wässriger Natronlauge dargestellt und aus der feuchten Aetherlösung durch langsamen Zusatz von Ligroin in grossen Krystallen mit 4 Mol. Krystallwasser erhalten. Dieselben verwittern an der Luft, werden bei 110° vollständig wasserfrei und schmelzen dann bei 188° unter starker Gasentwicklung, aber ohne Verfärbung.

- 0.2936 g gaben bei 110° getrocknet 0.0636 g Wasser.
 I. 0.1784 g gaben bei 120° getrocknet 0.3752 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.
 II. 0.2116 g gaben bei 110° getrocknet 0.4464 g Kohlensäure und 0.0835 g Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2646.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_6 + 4 aq$	Gefunden
4 aq 22.37	22.43 pCt.

Ber. für $C_{12}H_{10}O_6$	Gefunden	
	I.	II.
C 57.60	57.35	57.54 pCt.
H 4.00	4.50	4.39 »

Die Lösung dieser Säure in überschüssiger Soda entfärbt Permanganat nicht. Auch nach 14 stündigem Kochen mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam war keine Reduction eingetreten.

Trimethylester. Diese Verbindung wurde auf synthetischem Wege durch 8 stündiges Kochen von 26.4 g Malonsäuremethylester (1 Mol.) und 9.2 g Natrium (2 Atome) gelöst in möglichst wenig Methylalkohol unter Zugabe von 64.4 g gepulvertem Bibromhydrozimmtsäuremethylester (1 Mol.) erhalten. Das neutral reagirende Product wird nach dem Erkalten mit Wasser versetzt, mehrmals mit Aether durchgeschüttelt und dieser Auszug über Chlorcalcium getrocknet. Beim Abdestilliren des Aethers scheidet sich gewöhnlich schon sehr bald eine geringe Menge farbloser, sehr kleiner Krystalle ab, wie sich bei der Untersuchung ergab, Aethantetracarbonsäuremethylester. (Näheres hierüber siehe die nächstfolgende Mittheilung). Das ölige Hauptproduct wird der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, wobei bei 20 mm Druck sich aus obiger Menge z. B. folgende Fractionen ergaben:

1) 110—165°	1.8 g
2) —195°	11.0 g
3) —205°	7.0 g
4) —211°	30.8 g
5) über 211°	0.2 g.

Fraction 5) war etwas röthlich gefärbt; im Kölbchen hinterblieb nur ein geringer Rückstand. Untersucht ist bisher nur Fraction 4) das Hauptproduct, welches nach mehreren Wochen vollständig erstarrte. Dasselbe wurde aus kochendem Ligroin (Sdp. 50—60°) in farblosen Nadeln erhalten.

I. 0.2302 g gaben im Platinschiff 2 Stunden bei 90—95° getrocknet 0.5180 g Kohlensäure und 0.1175 g Wasser.

II. 0.2573 g gaben 0.5796 g Kohlensäure und 0.1330 g Wasser.

III. 0.1540 g gaben 0.3463 g Kohlensäure und 0.0785 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{16}O_6$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 61.65	61.37	61.45	61.33 pCt.
H 5.48	5.67	5.74	5.66 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessig ergab folgende Werthe:

Substanz	Eisessig	Depression	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}O_6$
0.1935 g	13.7105 g	0.19°	289.5	292
0.6175 g	13.7105 g	0.60°	292.8	—

Die Substanz, welche gegen Permanganat bei Gegenwart von Soda beständig ist, muss als Phenyltrimethylentricarbonsäuremethyl-ester angesprochen werden. Schmp. 47°; Sdp. 209—210° bei 20 mm.

Monokaliumsalz. Dasselbe wurde durch Verseifen des Esters mit Kalilauge, Eindampfen auf die Hälfte, nachdem mit Essigsäure neutralisirt, Ansäuern mit Eisessig und Zusetzen von 1 Vol. Alkohol erhalten und aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

I. 0.1790 g gaben im Vacuum getrocknet 0.3261 g Kohlensäure und 0.0543 g Wasser.

II. 0.2083 g gaben 0.0626 g Kaliumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_9O_6K$		Gefunden		
		I.	II.	
C	50.00	49.67	—	pCt.
H	3.13	3.37	—	»
K	13.54	—	13.47	»

Phenylisocrotonsäure.

Zur Darstellung dieser Substanz wurde vom Krystallwasser befreite Phenyltrimethylentricarbonsäure, wie bereits erwähnt, im Kohlendioxidstrome auf 180—200° erhitzt und schliesslich im Vacuum destillirt, wobei die neue Verbindung bei 25 mm Druck zwischen 205 und 215° als rasch erstarrendes Oel überging. Ausbeute etwa 50 pCt. vom Gewichte des Ausgangsmaterials; daneben konnte noch das Auftreten von Nebenproducten beobachtet werden, deren Untersuchung aber nicht vollendet ist. Die Säure wird aus viel kochendem Wasser in farblosen Nadeln erhalten und im Vacuum getrocknet.

I. 0.1851 g gaben 0.5003 g Kohlensäure und 0.1056 g Wasser.

II. 0.1947 g gaben 0.5276 g Kohlensäure und 0.1131 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$		Gefunden		
		I.	II.	
C	74.07	73.71	73.89	pCt.
H	6.17	6.34	6.45	»

Den Schmelzpunkt der Säure bestimmten wir zu 88°, Jayne giebt 86° an¹⁾. Permanganat wird von einer Lösung der Phenyliso-

¹⁾ Wir verwenden zur Schmelzpunktbestimmung stets Kölbchen mit langem Hals, wie solche z. B. E. Fischer in seiner Anleitung zur Darstellung organischer Präparate empfiehlt; die geringe Schmelzpunktdifferenz wird zum Theil darauf zurückzuführen sein.

crotonsäure in überschüssiger Soda momentan entfärbt, auch grosse Mengen. Bei intensiver Behandlung mit Natriumamalgam in kochender Lösung entsteht die gegen Permanganat beständige γ -Phenylbuttersäure, Schmp. 49° (Jayne 47.5°), berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$, C 73.17, H 7.32, gefunden C 72.77, H 7.40 pCt. Das Kalksalz dieser Säure wurde bei freiwilligem Verdunsten in zu Doppel-Fächern angeordneten Nadelchen, nicht als amorphe Masse, wie es Jayne beschreibt, erhalten und gab im Vacuum getrocknet 10.76 statt der berechneten 10.92 pCt. Ca. Brom wird von Phenylisocrotonsäure in Schwefelkohlenstofflösung ausserordentlich leicht aufgenommen und zwar 2 Atome, unter Bildung der in Nadeln krystallisirenden Phenylbibrombuttersäure, Schmp. 136° ; berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2O_2$, Br 49.68 pCt., gefunden 49.48. Aus einer Lösung der Phenylisocrotonsäure in concentrirter Bromwasserstoffsäure konnte nach 5 tägigem Stehen zwar nicht mehr das directe Einwirkungsproduct, Phenylbrombuttersäure, wohl aber γ -Phenylbutyrolacton, Schmp. 37° , sowie aus diesem γ -Phenylxybuttersäure, Schmp. 76° erhalten werden. Alle diese Reactionen sprechen dafür, dass die untersuchte Substanz thatsächlich Phenylisocrotonsäure ist; wie schon erwähnt, haben wir dies durch einen directen Vergleich mit nach Fittig hergestelltem Material bestätigen können.

Silbersalz: aus dem Ammonsalz durch Silbernitrat ausgefällt; wird bei 100° schwarz. Nur im Vacuum getrocknet.

0.1668 g hinterliessen beim Glühen 0.0668 g Silber.

Ber. für $C_{10}H_9O_2Ag$	Gefunden
Ag 40.15	40.05 pCt.

Giebt beim Erhitzen ein krystallisirendes Destillat, aus welchem durch Aufnehmen in Natronlauge und Ansäuern leicht wieder die ursprüngliche Säure, Schmp. 88° gewonnen werden kann.

Calciumsalz. Dieses Salz soll nach Jayne in Wasser sehr leicht löslich sein¹⁾; wir erhielten aber bereits in 4 procentiger, mit Ammoniak neutralisirter Lösung der Säure durch Calciumacetat eine starke, aus feinen Nadeln bestehende Fällung. Nach Jayne verliert die Verbindung ferner bei 60° nur $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, der Rest kann nicht ohne Zersetzung entfernt werden; die sämmtlichen 3 Mol. Krystallwasser entweichen aber, wie wir fanden, schon im Vacuum über Schwefelsäure. Von den nachfolgenden Bestimmungen sind die unter I angeführten mit Material aus Phenylparaconsäure, die unter II mit Material aus Phenyltrimethylentricarbonsäure gewonnen.

I. 0.3967 g verloren im Vacuum 0.0529 g Wasser.

II. 0.2120 g verloren im Vacuum 0.0272 g Wasser.

Ber. für $(C_{10}H_9O_2)_2Ca + 3aq$	Gefunden
	I. II.
3 aq 12.98	13.34 12.83 pCt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 216, 102.

- I. 0.3061 g im Vacuum getrocknet hinterliessen 0.0474 g Calciumoxyd.
 II. 0.1841 g im Vacuum getrocknet hinterliessen 0.0285 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_{10}H_9O_2)_2Ca$		Gefunden	
		I.	II.
Ca	11.05	11.06	11.06 pCt.

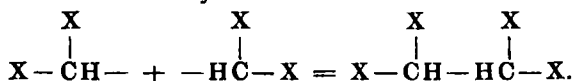
Baryumsalz: auch dieses Salz soll nach *J a y n e* leicht löslich sein; wir erhielten es beim Versetzen einer Lösung des neutralen Ammonsalzes mit Baryumacetat als dicken weissen Niederschlag; es lässt sich bequem aus kochendem Wasser umkrystallisiren, da es beim Erkalten grossentheils wieder ausfällt. Enthält 3 Mol. Krystallwasser, bestimmt durch Trocknen bei 100°; berechnet für 3 aq 10.53, gefunden 11.02 pCt.; berechnet für $(C_{10}H_9O_2)_2Ba$ 29.85, gefunden 29.68 pCt. Ba.

168. Eduard Buchner: Kleine Mittheilungen.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
 (Eingegangen am 26. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Ueber symm. Aethantetracarbonsäure von H. Witter.

Gelegentlich von Synthesen eines Trimethylentetracarbonsäureäthers mittelst Natriummalonsäureester und Dibrombernsteinester sowohl als auch Bromfumarester, über welche später berichtet werden soll,¹⁾ wurde stets das Auftreten sehr kleiner Mengen eines durch seine Schwerlöslichkeit in Aether ausgezeichneten, in winzigen Kryställchen sich ausscheidenden Körpers beobachtet, über dessen Entstehung bei dieser Reaction wir uns zunächst keine Rechenschaft zu geben vermochten. Aufklärung brachte erst die Thatsache, dass dieselbe Verbindung, ebenfalls nur in geringer Menge bei der Einwirkung von Zimmtesterbibromid auf Natriummalonsäureester gebildet wird, wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit H. Dessauer beobachten konnte.²⁾ Die gebromten Säureester waren daher offenbar bei der Entstehung des Körpers überhaupt nicht betheilig; die Substanz wird durch Zusammentreten zweier Malonesterreste gebildet, sie ist nichts anderes als symm. Aethantetracarbonsäureester:



¹⁾ Vergl. Buchner und Witter, diese Berichte XXIII, 2585; ferner H. Witter, Dissertation, Rostock 1891, 34.

²⁾ Siehe die vorhergehende Mittheilung.