

haben sich nicht erfüllt, die Nebenbildung von salpetrigen Dämpfen, von Ammoniumnitrit und -nitrat erlauben dies nicht.

Erwähnt möge noch sein, dass beim Ueberleiten eines Gemenges von Stickstoffoxydul und Wasserstoff über erhitzten platinirten Asbest die Reaction:



unter Erglügen des Asbestes stattfindet.

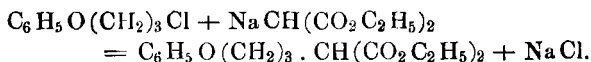
Das gebildete Wasser setzt sich im kälteren Theile der Röhre ab.

401. Robert Funk: Ueber eine Synthese des β -Pipicolins und eine Darstellung von δ -Valerolacton.

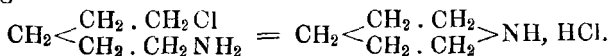
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat.; eingegangen am 24. October.]

Vor einiger Zeit hat S. Gabriel¹⁾ eine neue Synthese des Piperidins veröffentlicht, welche sich folgendermaassen vollzieht:

Trimethylenchlorbromid wurde durch Natriumphenolat in γ -Chlorpropylphenyläther verwandelt und dieser mit Natriummalonester zu γ -Phenoxypropylmalonester umgesetzt nach folgender Gleichung:



Den Ester führte man nach Verseifung und nach Abspaltung der Elemente der Kohlensäure in δ -Phenoxybuttersäure und diese in das zugehörige Nitril, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$, über; durch Reduction entstand daraus das Amin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$, welches nach Austausch von $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ gegen Chlor beim Destilliren mit Kalilauge salzsaures Piperidin ergab:



Durch diese Synthese ist ein Weg zur Darstellung β -substituierter Piperidine angedeutet: Denn da bei den erwähnten Umsetzungen nur eines der beiden leicht austauschbaren Wasserstoffatome des Malonesters ersetzt wurde, so blieb noch das zweite übrig, für welches voraussichtlich Alkyl eingeführt werden konnte.

Durch eine geringe Modification dieses synthetischen Verfahrens sollte man aber auch zu substituirten Pyrrolidinen gelangen können: Wenn man nämlich statt des γ -Chlorpropylphenyläthers das Bromphenetol (β -Bromäthylphenyläther) verwendete. Versuche in letzterer Richtung wurden wiederholt angestellt, indessen schliesslich aufgegeben, weil die Ausbeuten sehr schlecht waren.

¹⁾ S. Gabriel, diese Berichte 25, 415.

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, ein methylieres Piperidin auf dem angedeuteten Wege herzustellen, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel ausgeführt.

Es wurde zunächst nach der Vorschrift von Gabriel¹⁾ der γ -Chlorpropylphenyläther dargestellt.

Um hieraus den γ -Phenoxypropylmethylmalonester zu gewinnen, boten sich zwei Wege: entweder konnte man γ -Chlorpropylphenyläther mit methylierem Malonester, dem sogenannten Isobernsteinsäureester, umsetzen, oder zunächst aus γ -Chlorpropylphenyläther und Natriummalonester den γ -Phenoxypropylmalonsäureester herstellen und in diesen eine Methylgruppe einführen. Beide Wege wurden eingeschlagen; der letztere erwies sich als der bequemere.

1. *γ -Phenoxypropylisobernsteinsäureester aus γ -Chlorpropylphenyläther und Isobernsteinsäureester.*

Der Isobernsteinsäureester wurde nach Züblin²⁾ aus Natriummalonsäureester und Methyljodid in einer Ausbeute von 60 pCt. der theoretischen Menge gewonnen.

Zu einer Lösung von 0.7 g Natrium in 15 ccm Methylalkohol fügte ich 5 g Isobernsteinsäureester und alsdann 5 g Chlorpropylphenyläther und kochte das Ganze mehrere Stunden lang am Rückflusskühler. Sobald die alkalische Reaction verschwunden war, fügte man, um das ausgeschiedene Kochsalz zu lösen, Wasser hinzu, und verjagte die leichter flüchtigen Antheile durch Destillation mit Wasserdampf. Hierauf wurde der Rückstand mit Aether extrahirt und der Auszug nach Vertreibung des Aethers unter vermindertem Druck destillirt, wobei der gewünschte γ -Phenoxypropyl-*i*-bernsteinsäureester, $C_6H_5O(CH_2)_3C(CH_3)(CO_2C_2H_5)_2$, unter 130 mm Druck zwischen 268—270° überging.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{24}O_5$.

Procente: C 66.23, H 7.79.

Gef. » » 66.41, » 7.97.

2. *Darstellung des γ -Phenoxypropylisobernsteinsäureesters durch Methylierung des γ -Phenoxypropylmalonsäureesters.*

Der γ -Phenoxypropylmalonsäureester ist, wie oben erwähnt, bereits von Gabriel gewonnen, aber nicht rein dargestellt worden; ich habe gefunden, dass der genannte Phenoxyester nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt und zwar bei 140 mm Druck zwischen 265—266° übergeht; in der Kälte erstarrte er zu grossen rhombischen Tafeln, welche bei 29° sintern und bei 32° schmelzen.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte 25, 417.

²⁾ Züblin, diese Berichte 12, 1112.

Zur Methylierung werden 65 g dieses Esters mit einer Lösung von 5 g Natrium in 100 ccm Methylalkohol vermischt und 31.5 g Jodmethyl zugegeben.

Die Reaction tritt bereits in der Kälte ein und ist nach kurzem Digeriren auf dem Wasserbad am Rückflusskühler beendet. Das ausgeschiedene Jodnatrium wird durch Zusatz von Wasser gelöst, der Alkohol mit Wasserdampf verjagt und das rückständige Oel mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, welche durch Destillation unter vermindertem Druck farblos wird und γ -Phenoxypropylisobornsteinsäureester darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{24}O_5$.

Procente: C 66.23, H 7.79.
Gef. » » 66.34, » 8.02.

Die Ausbeute betrug 50 g, also etwa 73 pCt. der theoretisch berechneten Menge.

3. Zur Verseifung des γ -Phenoxypropylisobornsteinsäureesters

wurden 50 g des Esters in 250 ccm Methylalkohol mit 60 ccm Kalilauge (33 pCt.) $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht; der Alkohol wurde nun abgedunstet und der syrupöse Rückstand mit Wasser aufgenommen. Durch Salzsäure schied sich aus dieser Lösung die neue Säure voluminös aus. Als sie nun zur Reinigung in Ammoniak gelöst wurde, blieb ein fester, nicht saurer Körper zurück, welcher nach Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadelchen (Schmp. 48°) erhalten wurde.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O$.

Procente: C 80.59, H 7.46.
Gef. » » 80.29, » 7.63.

Der Körper hat also die Zusammensetzung eines Allylphenyläthers, $C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, oder Trimethylenphenyläthers,

$C_6H_5O \cdot CH \begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ Der Allylphenyläther stellt nach Henry¹⁾ eine Flüssigkeit vom Sdp. $192-195^\circ$ dar. Zur genaueren Untersuchung reichte die geringe Menge meiner Substanz nicht aus²⁾.

¹⁾ Diese Berichte 5, 455.

²⁾ Bei einer zweitägigen Einwirkung von Natrium auf γ -Chlorpropylphenyläther (in absolutem Aether) hatten sich neben Kochsalz und Natriumphenolat sehr geringe Mengen einer krystallinischen, ätherlöslichen Substanz gebildet, deren Analysen ebenfalls auf die Formel $C_9H_{10}O$ stimmten.

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}O$.

Procente: C 80.59, H 7.46.
Gef. » I. » 80.57, » 8.00, II. C 80.51, H 7.86.

Die offenbar reineren Antheile (I) schmolzen bei 78° , während die aus der Mutterlauge gewonnenen Antheile (II) schon bei 52° schmolzen, also annähernd denselben Schmelzpunkt zeigten, wie das oben erwähnte Präparat.

Aus der ammoniakalischen Lösung fällt durch Zusatz von Salzsäure die γ -Phenoxypropylisobornsteinsäure, $C_6H_5O.(CH_2)_3C(CH_3)(CO_2H)_2$, als ölige, bald erstarrende Masse. Der zur Analyse bestimmte Theil wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{16}O_5$.

Procente: C 61.90, H 6.30.

Gef. » » 61.82, » 6.03.

Die Säure ist sehr wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und den übrigen Lösungsmitteln löslich. Aus Wasser krystallisirt sie in farblosen Blättchen und schmilzt unter theilweiser Zersetzung bei 118° , nachdem sie bereits bei 111° angefangen hat, zusammenzusintern und Gasbläschen zu entwickeln. Das Silbersalz der Säure bildet mikroskopische Nadeln, welche sich am Licht bald zersetzen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_5Ag_2$.

Procente: Ag 46.35.

Gef. » » 45.99.

4. Zerfall der γ -Phenoxypropylisobornsteinsäure in der Hitze.

Erhitzt man die Säure bis zum Aufhören der Gasentwicklung, so verbleibt ein brauner, zäher Syrup, welcher fast völlig bei 327° destillirt, sich in der Vorlage als gelbes Oel ansammelt, dann in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt und bei 36° schmilzt. Der Körper liess sich jedoch angesichts seiner grossen Löslichkeit in Alkohol, Ligroin und den sonstigen Lösungsmitteln nicht umkrystallisiren. Nach dem Ergebniss der Analyse ist er

α -Methyl- δ -phenoxyvaleriansäure,

$C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$.

Procente: C 69.23, H 7.69.

Gef. » » 69.43, » 7.73.

Die Analyse des Silbersalzes ergab folgendes Resultat:

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}O_3Ag$.

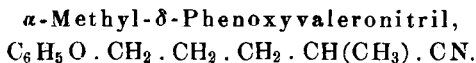
Procente: Ag 34.28.

Gef. » » 34.12.

5. α -Methyl- δ -Phenoxyvaleronitril

wird erhalten, wenn man 5 g der letztgenannten Säure mit 8 g Bleirhodanat in einem Fractionirkolben allmählich erhitzt. Hat die Gasentwicklung und das Schäumen aufgehört, so erhitzt man stärker: es destillirt alsdann zwischen 295 und 305° ein trübes, gelbes Oel über, welchem beigemengte Schwefelverbindungen einen unangenehmen Geruch verleihen. Durch Schütteln mit Natronlauge wird es von sauren Beimengungen befreit, mit Aether ausgeschüttelt und nach dem Ver-

dunsten des Aethers nochmals destillirt. Es geht bei etwa 300° als klares, gelbes Oel über und besteht den Analysen zufolge aus



Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}ON$.

Procente: C 76.19, H 7.93, N 7.40.
 Gef. » » 76.30, » 8.21, » 7.34.

6. Reduction des α -Methyl- δ -Phenoxyvaleronitrils.

4 g Nitril werden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und dazu allmählich 8 g Natrium in Form dünner Scheiben gesetzt. Ist alles Natrium gelöst, so wird der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben; hierbei geht das Amin nur spurenweise mit über, während die Hauptmenge im Kolben zurückbleibt und als braunes Oel auf der Natronlauge schwimmt. Die Base wird mit Aether aufgenommen, der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Salzsäure entzogen und durch Eindampfen der sauren Lösung als krystallinisches Chlorhydrat (5 g) gewonnen. Die freie Base, β -Methyl- ε -phenoxyamylamin, $C_6H_5O(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2NH_2$, ist ein Oel, welches äusserst begerig Kohlensäure anzieht. Statt der freien Base wurden daher einige ihrer Salze analysirt:

Das Chlorhydrat tritt in kleinen, hygroskopischen Nadeln auf und schmilzt bei 88°.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{20}NOCl$.

Procente: Cl 15.46.
 Gef. » » 15.02.

Das Pikrat, kleine Nadeln vom Schmp. 106—110°:

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{22}O_8N_4$.

Procente: C 51.18, H 5.21, N 13.27.
 Gef. » » 51.34, » 5.59, » 13.24.

Das Chloroplatinat fällt in gelben Nadeln aus, welche sich in der Hitze zersetzen.

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{19}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 24.45.
 Gef. » » 24.64.

7. Zersetzung des β -Methyl- ε -phenoxyamylamins.

Um die Phenoxygruppe durch Chlor zu ersetzen, wird das salzsaure β -Methyl- ε -phenoxyamylamin mit der 3—4fachen Menge roher, rauchender Salzsäure drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Den braunen, stark nach Phenol riechenden Rohrinhalt dampft man auf dem Wasserbade ein, wobei ein dunkelbrauner Syrup zurückbleibt, der bald krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Reinigung löst man ihn in wenig Wasser, filtrirt die Lösung von dem Ungelösten ab und dampft wieder

ein. Das so gewonnene salzsaure β -Methyl- ϵ -chloramylamin $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NH}_2$ ist sehr hygroskopisch, daher wurde statt seiner das Pikrat der Analyse unterworfen.

Um letzteres zu gewinnen, löste ich 1 g des rohen Chlorhydrats in wenig Wasser und fügte zunächst nur etwa 5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalnatriumpikrat-Lösung unter heftigem Umrühren hinzu, wobei eine schmutziggelbe, zähe Masse ausfiel, welche abfiltrirt wurde; nach Zusatz von weiteren 5 ccm war die Fällung bereits viel heller, aber auch noch nicht als rein anzusehen; jetzt konnte aber aus dem Filtrat ein reines Pikrat in glänzenden, flachen Nadeln gefällt werden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde es schliesslich in Nadelchen vom Schmelzpunkt $65-66^\circ$ gewonnen.

Analyse des Pikrats: Ber. für $\text{ClC}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_7$.

Procente: C 40.56, H 4.76, Cl 10.14.

Gef. » » 40.73, » 4.90, » 10.06.

Das Chloroplatinat bildet schwerlösliche, gelbe Blättchen.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NCl}_2)_2\text{PtCl}_4$.

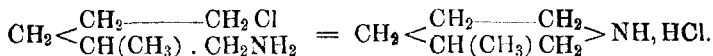
Procente: Pt 28.63.

Gef. » » 28.93.

8. Verhalten des freien β -Methyl- ϵ -chloramylamins.

Uebersättigt man eine Lösung des salzsauren β -Methyl- ϵ -chloramylamins mit Kalilauge, erhitzt das Ganze im verschlossenen Kölbchen auf 100° und destillirt alsdann mit Wasserdampf, so geht eine Base über, welche im Destillat gelöst bleibt. Nachdem man das alkalisch reagirende Destillat mit Salzsäure übersättigt hat, dampft man es ein und gewinnt ein krystallinisches Chlorhydrat, aus welchem Kalilauge eine Base von charakteristischem Piperidingeruch freimacht.

Beim Erhitzen schien sich also das freie β -Methyl- ϵ -Choramylamin unter Ringbildung umgesetzt zu haben nach der Gleichung:



Es müsste dann das salzsaure β -Methylpiperidin (β -Pipecolin) entstanden sein, welches von anderen Autoren ¹⁾ bereits näher untersucht worden ist.

Dass die von mir dargestellte Base mit dem bekannten β -Pipecolin identisch ist, lässt sich aus folgenden Beobachtungen schliessen.

Das Jodcadmiumdoppelsalz des β -Pipecolins $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N} \cdot \text{HJ})_2\text{CdJ}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bildet nach Hesekiel weisse Schuppen vom Schmelzpunkt $144-145^\circ$; ich habe aus meiner Base ein Salz von gleichen Eigen-

¹⁾ Hesekiel, diese Berichte 18, 910 ff.; Stoehr, diese Berichte 20, 2732, faurn. f. prakt. Chem. 45, 20; Bachér, Inaug.-Diss., Kiel 1889.

schaften erhalten. Auch das Chloroplatinat¹⁾ und das ziemlich leicht lösliche Pikrat stimmten in ihren Schmelzpunkten mit den von Hesekei dargestellt Salzen überein.

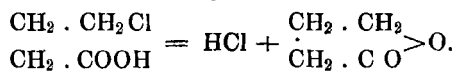
Analyse des Pikrats: Ber. für $C_6H_{13}N, C_6H_3N_3O_7$.

Procente: C 43.90, H 4.87.

Gef. » » 44.07, » 4.93.

Ueber δ -Valerolacton.

Wie Henry²⁾ gezeigt hat, spaltet sich γ -Chlorbuttersäure bei der Destillation in Salzsäure und Butyrolacton:



Man dürfte demnach erwarten, aus der δ -Chlorvaleriansäure auf analogem Wege zum δ -Valerolacton $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array}$ zu gelangen.

Ich habe deshalb auf Anregung des Hrn. Prof. Gabriel versucht, die genannte, chlorirte Säure durch

Einwirkung von Salzsäure auf δ -Phenoxyvaleriansäure zu bereiten.

15 g δ -Phenoxyvaleriansäure³⁾ wurden zur Abspaltung der Phenoxygruppe mit 60 ccm rauchender Salzsäure im Einschlussrohr drei Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Erhitzen bildete der Rohrinhalt zwei Schichten und roch stark nach Phenol. Das Ganze wurde nun auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterblieb ein dunkler, fast schwarzer Rückstand, welcher einen sehr unangenehmen, fäcalartigen Geruch besass.

Es erwies sich zweckmässig, die entstandene chlorirte Säure zur Reinigung in den Ester überzuführen. Zu dem Zwecke wurde der Rückstand (5 g) bei 100° entwässert und dann mit 25 ccm absolutem Alkohol aufgenommen. In die schwarze Lösung leitete man einen Strom trocknen Salzsäuregases bis zur Sättigung; dann wurde mit Wasser verdünnt und der entstandene Ester mit Aether ausgezogen. Leider ist die Ausbeute sehr gering, 15 g δ -Phenoxyvaleriansäure gaben nur etwa 2 g Ester. Das Product destillirt bei $205-206^\circ$ als farblose Flüssigkeit, welche in der Verdünnung einen ananasähnlichen, in concentrirtem Zustande dagegen einen widerlichen Geruch besitzt, und besteht aus dem erwarteten δ -Chlorvaleriansäureester:

¹⁾ Inzwischen hat Stoehr (Journ. für prakt. Chem. 48, 17) den Schmelzpunkt des Chloroplatinates zu 207° angegeben; ich habe an dem Chloroplatinat der synthetischen Base den Schmp. 192° beobachtet, den auch Hesekei angiebt.

²⁾ Bull. soc. chim. 45, 341.

³⁾ S. Gabriel, diese Berichte 25, 418.

Analyse: Ber. für $\text{ClC}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$.

Procente: C 51.06, H 7.90, Cl 21.58.

Gef. » » 50.89, » 7.55, » 22.18.

Zur Verseifung wird der Ester mit 10 Thln. reiner, rauchender Salzsäure im Rohr 1 Stunde lang auf 100° erhitzt. Die entstandene klare Lösung hinterlässt auf dem Wasserbade ein braunes Oel, welches zweifellos die erwartete δ -Chlorvaleriansäure, $\text{ClCH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ darstellt.

Sie erstarrt in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse, welche wenig über 0° (etwa $+4^\circ$) schmilzt; die Ausbeute der Säure an dem Ester ist fast quantitativ.

Die nachweislich Chlor enthaltende Säure löst sich in Wasser mit saurer Reaction; ihre Salze sind zum grössten Theil in Wasser leicht löslich: unlöslich ist das Silbersalz; dasselbe ist aber überaus lichtempfindlich und zersetzt sich bei dem Versuch, es aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Ich glaube, im Hinblick auf die sehr geringe Menge von der Analyse der freien Säure oder ihrer Salze Abstand nehmen zu sollen, und untersuchte lediglich ihr Verhalten in der Hitze.

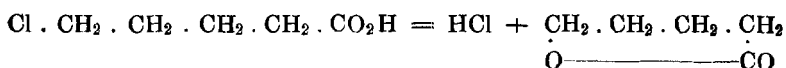
Wenn der Körper in der That aus δ -Chlorvaleriansäure bestand, so sollte sich durch Erhitzen aus ihm unter Abspaltung von Salzsäure ein Lacton gewinnen lassen. Der Versuch bestätigte diese Annahme. 3 g der Substanz wurden in einem verschlossenen Fractionirkolben, dessen Kühlrohr schräg nach oben gerichtet und zur Abhaltung von Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, zum gelin Sieden erhitzt. Bald trat reichliche Salzsäureentwicklung ein, die nach etwa einer Stunde beendet schien. Allein der Kolbeninhalt lieferte bei der Destillation noch immer ein chlorhaltiges Product. Erst nach erneutem, längerem Erhitzen erhielt ich bei der Destillation eine schwach gelblich gefärbte, vollständig halogenfreie Flüssigkeit, welche einen eigenthümlichen, angenehmeren Geruch als die chlorirte Säure besass. Leider konnte bei der geringen Menge, welche überdestillirte, der Siedepunkt nicht scharf bestimmt werden; er liegt etwa bei 230° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$.

Procente: C 60.00, H 8.00.

Gef. » » 60.07, » 8.38.

Demnach ist die Reaction offenbar im Sinne der Gleichung:



verlaufen.

Das δ -Valerolacton löst sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht und bildet mit Alkalien Salze der Oxysäure.

Bei der Einwirkung von Baryt auf δ -Valerolacton sollte das Baryumsalz der δ -Oxyvaleriansäure entstehen. Eine Lösung des Lactons wurde daher mit überschüssigem Baryt gekocht und von dem Ueberschuss des letzteren alsdann durch Kohlensäure befreit. Die Lösung enthielt δ -oxyvaleriansaures Baryum, aus welchem nach dem Einengen der Lösung auf Zusatz von Silbernitrat eine gelblich-weiße krystallinische Fällung entstand. Dieselbe war nach dem Ergebniss der Analyse:

δ -oxyvaleriansaures Silber, $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{Ag}$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$.

Procente: N 48.00.

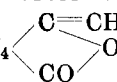
Gef. » » 48.29.

H. Weidel¹⁾ hat bei der Destillation des stickstofffreien Productes, welches durch Reduction der Nicotinsäure mittels Natriumamalgams entsteht, ein Oel von der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ erhalten, welches er als δ -Valerolacton anspricht: diese Verbindung siedet aber bei $222-226^\circ$ unter einem Druck von 56 mm, also erheblich höher als das von mir dargestellte Lacton, welches, wie bereits erwähnt, bei etwa 230° unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt.

492. Felix Nathanson: Umlagerungen von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des α - γ -Diketohydrindens.

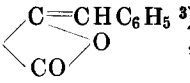
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Oktober.)

Vor Kurzem haben Gabriel und Neumann²⁾ gezeigt, dass man Phtalylessigsäure, C_6H_4 , in die isomere α - γ -Diketohydrinden- β -carbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$, mittels Natrium-methylat umlagern kann.

Von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, habe ich einige ungesättigte Lactone einer ähnlichen Behandlung unterzogen und theile die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

I. Natriumphenyldiketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CNaC}_6\text{H}_5$.

Bringt man 22 g Benzalptalid, C_6H_4 , in warmer methyalkoholischer Lösung (200 ccm) mit 3 g Natrium, ebenfalls in

¹⁾ Monatsh. f. Chemie 11, 501 ff. (diese Berichte 24, Ref. 148).

²⁾ Diese Berichte 26, 951. ³⁾ Diese Berichte 18, 3470.