

erbringen, die durch ihre optischen Eigenschaften charakterisirt ist. Die *p*-Bromphenylosazone der Kohlehydrate entstehen zwar nebenher, können aber auf Grund ihrer Alkohollöslichkeit von der unlöslichen Glucuronsäure-Verbindung leicht getrennt werden.

Eine Mittheilung über Versuche zur Darstellung von Estern, Acetalen und Glucosiden der Glucuronsäure soll Gegenstand einer späteren Publication sein.

551. H. v. Pechmann: Ueber Dicrotonsäure.

(II. Mittheilung über Polymerisationsproducte ungesättigter Säuren.)

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 15. November.)

Vor einiger Zeit habe ich die vorläufige Mittheilung¹⁾ gemacht, dass Glutaconsäureester durch Natriumalkoholat zu einem dimolekularen Glutaconsäureester polymerisirt werden kann, welcher durch Verseifung in eine dimolekulare Glutaconsäure, die vierbasische »Diglutaconsäure«, wie die Verbindung der Kürze halber bezeichnet werden soll, übergeht²⁾. Mittlerweile sind die Ester anderer ungesättigter Säuren einer analogen Behandlung unterworfen worden. Aconitsäureester liefert dabei den Ester der sechsbasischen »Diaconitsäure«, Crotonsäureester den Ester der zweibasischen »Dicrotonsäure«, Zimmtsäureester wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert. Dieser Versuch ist ausgeführt worden in der Hoffnung, eine »Dizimmtsäure« zu erhalten, welche vielleicht zur Aufklärung der Truxillsäuren geführt hätte. Die Auffassung dieser von C. Liebermann entdeckten und untersuchten Verbindungen als Cyclobutanderivate ist so lange anfechtbar, als dieselben nicht zu einem notorischen Tetramethylderivat abgebaut sind.

Von den obengenannten Verbindungen ist die Untersuchung der Dicrotonsäure zu einem gewissen Abschluss gekommen, nachdem ihre Constitution aufgeklärt worden ist.

Es soll gleich hervorgehoben werden, dass daraus kein Schluss auf die Natur der Diglutaconsäure und der Diaconitsäure gezogen werden kann. Während Dicrotonsäure eine aliphatische ungesättigte

¹⁾ Diese Berichte 32, 2301.

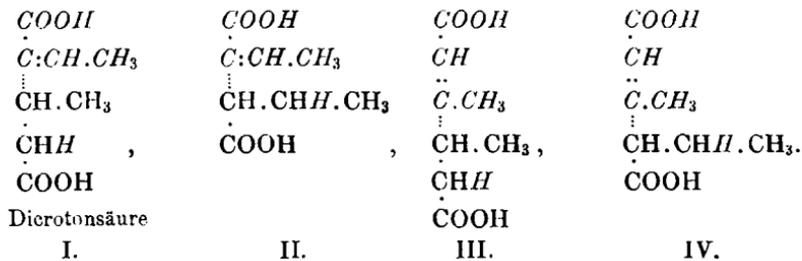
²⁾ Hr. Dr. J. Obermiller hat gefunden, dass man unter anderen Bedingungen eine Verbindung erhält, welche durch Vereinigung von 2 Mol. Glutaconsäureester unter Austritt von Alkohol entsteht.

Säure ist, werden die beiden anderen, genannten Säuren als gesättigte cyclische Verbindungen aufgefasst werden müssen.

Dicrotonsäureester entsteht durch Vereinigung von 2 Mol. Crotonsäureester unter dem Einfluss von alkoholfreiem Natriumalkoholat, und zwar können der Methylester und der Aethylester mit gleichem Erfolg Anwendung finden. Durch Verseifung der Ester erhält man als Hauptproduct die Dicrotonsäure, welche den Gegenstand dieser Mittheilung bildet; daneben entsteht unter Umständen eine isomere Säure, die als Isodicrotonsäure bezeichnet wird, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Von den zahlreichen Möglichkeiten für den Mechanismus der Condensation sind, wie aus den Resultaten der Untersuchung hervorgeht, die Fälle anzuschliessen, welche zu cyclischen Verbindungen führen, und diejenigen, bei welchen die Methyl- oder die Carboxyl-Gruppe unmittelbar betheiligt sind. Es bleiben dann nur Reactionen übrig, welche im Effect darauf hinauskommen, dass 1 Mol. Crotonsäureester, $C_6H_{10}O_2$, an einem der beiden Aethylenkohlenstoffe in Wasserstoff und den Rest $C_6H_9O_2$ dissociirt und die beiden Spaltstücke sich an die Doppelbindung eines anderen Moleküls Crotonsäureester anlagern.

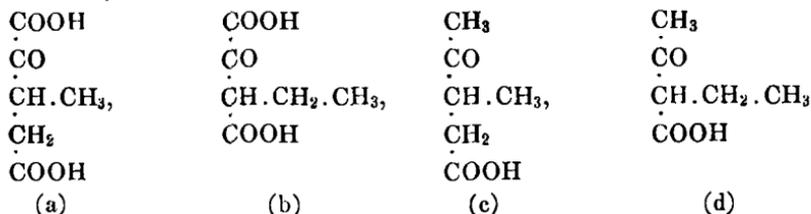
Da sowohl Dissociation als Anlagerung in je zweierlei Weise stattfinden kann, so sind 4 Fälle möglich, welche zu den Estern von folgenden 4 zweibasischen Säuren führen:



In diesen Formeln sind die Elemente des dissociirten Crotonsäuremoleküls durch cursiven Druck und die neuen Kohlenstoffbindungen durch punktirte Linien gekennzeichnet.

Die Untersuchung der Dicrotonsäure auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel hat nun Folgendes ergeben. Dicrotonsäure wird in sodaalkalischer Lösung bei niedriger Temperatur durch Permanganat augenblicklich angegriffen, wobei die Kohlenstoffkette offenbar an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt wird. Eine Säure von der Formel I sollte dabei Acetaldehyd, resp. Essigsäure und eine α -Ketonsäure (Formel a) liefern, welche schliesslich zu Methylbernsteinsäure oxydirt würde. Die Säure II sollte ebenfalls Aldehyd, Essig-

säure und eine α -Ketonsäure (b) geben, die schliesslich zu Aethylmalonsäure führen würde. Die Säuren III und IV würden zu Oxalsäure und Ketonsäuren (c und d) oxydirt werden, von welchen die Säure c aus III eventl. wieder Methylbernsteinsäure, die Säure d aus IV Aethylmalonsäure geben sollten.

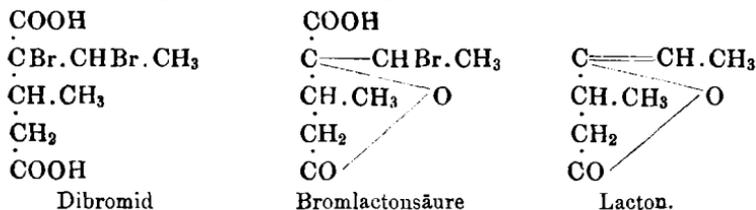


Der Versuch hat gezeigt, dass bei der Oxydation der Dicrotonsäure keine Spur Oxalsäure auftritt, sodass die Formeln III und IV ausgeschlossen sind. Dagegen entstehen Acetaldehyd neben Essigsäure und schliesslich Methylbernsteinsäure, woraus folgt, dass auch die Formel II zu eliminiren ist und für Dicrotonsäure nur die Formel I übrig bleibt, weshalb sie als α -Aethyliden- β -methylglutarsäure anzusprechen ist.

Mit dieser Formel steht ihr Verhalten gegen Brom und Bromwasserstoff in Einklang, ferner die Leichtigkeit, mit der sie — auch bei der Oddo-Manuelli'schen Reaction¹⁾ — ein Anhydrid liefert, und endlich ihre grosse Aehnlichkeit mit der von Fichter und Eggert²⁾ beschriebenen α -Aethylidenglutarsäure.

Verhalten gegen Brom.

Dicrotonsäure addirt 2 Atome Brom, das Dibromid (Formel s. u.) konnte nicht rein erhalten werden, weil es äusserst leicht in Bromwasserstoff und eine bromhaltige, einbasische Lactonsäure zerfällt, deren Natriumsalz beim Erwärmen seiner Lösung in Bromnatrium, Kohlendioxyd und ein Lacton gespalten wird. Da letztere Eigenschaft für β -gebromte Säure charakteristisch ist, so wird die Lactonsäure das Bromatom in β -Stellung zu Carboxyl und ferner einen γ -Lactonring enthalten, wie folgende Formeln veranschaulichen:



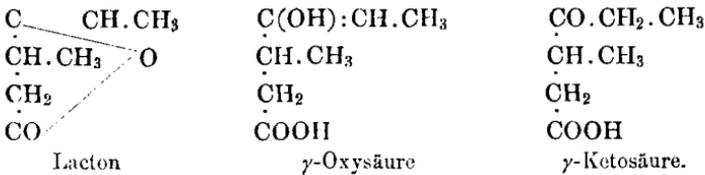
¹⁾ Atti d. R. Acad. d. Lincei [5] 5, II, 264.

²⁾ Diese Berichte 31, 1998.

Mit diesen Formeln harmonirt das Verhalten der Verbindungen gegen Permanganat, welches durch das Lacton augenblicklich, durch die Bromlactonsäure erst nach einiger Zeit entfärbt wird.

Das γ -Lacton wird beim Kochen mit Soda oder Barytwasser langsam gelöst und geht dabei unter Wasseraufnahme in eine ungesättigte γ -Oxysäure (Formeln s. u.) über, welche sich in eine γ -Ketosäure umlagert. Letztere entsteht auch schon als Nebenproduct bei der Darstellung des Lactons durch Kochen der obenerwähnten Bromlactonsäure mit Soda.

Folgende Formeln verdeutlichen die geschilderten Vorgänge:

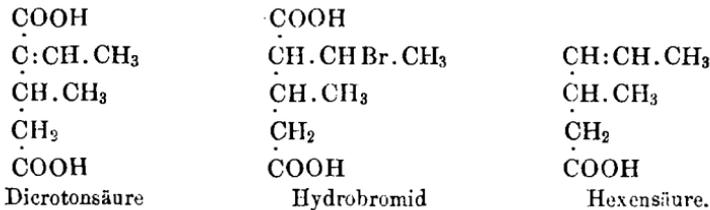


Die bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Ketosäure, eine $\beta\delta$ -Dimethylävalinsäure, ist durch ihr schön krystallisirendes Semicarbazon charakterisirt, welches bei der Destillation unter Verlust von Kohlendioxyd und Ammoniak in ein Pyridazinon¹⁾ übergeht. Auch zur Identificirung der Lävulinsäure selbst und wahrscheinlich anderer γ -Ketosäuren sind deren Semicarbazone vorzüglich geeignet.

Verhalten gegen Bromwasserstoff.

Von den zwei stellungsisomeren Hydrobromiden, welche durch Addition von Bromwasserstoff an Dicrotonsäure entstehen können, ist nur das β -Bromid (Formeln s. u.) beobachtet worden.

Beim Erwärmen seiner wässrigen Lösung spaltet es mit grosser Leichtigkeit Bromwasserstoff in zweierlei Weise ab. Ein Theil der Verbindung wird dabei zu Dicrotonsäure regenerirt, ein anderer Theil zerfällt in Bromwasserstoff, Kohlendioxyd und eine einbasische, ungesättigte, methyirte Hexensäure, woraus folgt, dass das Bromatom des Hydrobromids die β -Stellung zu einem Carboxyl einnimmt. Die angeführten Verbindungen besitzen folgende Formeln:



¹⁾ Vergl. Curtius, Journ. für prakt. Chem. 50, 524.

Es liegen Anzeichen vor, dass das Bromatom auch auf die dritte mögliche Weise unter Bildung eines δ -Lactons austreten kann.

Die Richtigkeit der Auffassung der ungesättigten Säure als β -Methyl- γ - δ -hexensäure wird dadurch bestätigt, dass sie bei der Oxydation Methylbernsteinsäure liefert.

Während die α -Aethylidenglutarsäure nach Fichter und Eggert durch Natriumamalgam zu Aethylglutarsäure reducirt wird, erleidet die Dicrotonsäure durch dieses Reductionsmittel auch bei längerer Einwirkung in der Wärme keine Veränderung. Das Hydrobromid dagegen wird, wenn man durch einen raschen Kohlensäurestrom dafür sorgt, dass die Flüssigkeit nicht alkalische Reaction annimmt, glatt in die noch unbekannt α -Aethyl- β -Methylglutarsäure, $\text{COOH} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, übergeführt. Die von Montemartini¹⁾ für diese Säure angesprochene flüssige Verbindung, die nicht einmal analysirt wurde, ist höchst wahrscheinlich etwas Anderes. Die von Hrn. Prof. Th. Paul gütigst bestimmte Leitfähigkeitsconstante der Säure, $K = 0.0067$, schliesst sich nach ihrer Grössenordnung an die Constanten anderer substituirt Glutarsäuren²⁾ an.

Synthese der $\beta\delta$ -Dimethylävalinsäure.

Nachdem die geschilderte Untersuchung der Dicrotonsäure zu deren Auffassung als α -Aethyliden- β -methylglutarsäure geführt hatte, sollte [zur Controlle entweder die Dicrotonsäure selbst oder eine der angeführten, daraus durch Abbau erhaltenen Verbindungen auf anderem Wege synthetisch dargestellt werden.

Zuerst wurde versucht, aus Natriumäthylacetessigester und β -Brombuttersäureester α -Acetyl- α -äthyl- β -methylglutarsäureester, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, darzustellen, welcher durch

»Säurespaltung« α -Aethyl- β -methylglutarsäure liefern musste. Es gelang aber unter keiner der eingehaltenen Bedingungen, die gesuchte Acetylverbindung zu erhalten, weil der β -Brombuttersäureester in der Hauptsache immer in Bromwasserstoff und Crotonsäureester zerfiel.

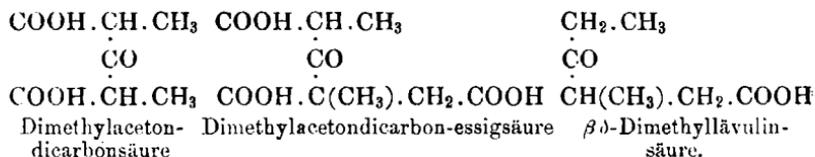
Dagegen glückte die Synthese der $\beta\delta$ -Dimethylävalinsäure auf folgendem Wege. Lässt man auf die Natriumverbindung des $\alpha\alpha_1$ -Dimethylacetondicarbonsäureesters Bromessigester einwirken, so erhält man einen Dimethylacetondicarbon-essigsäureäthylester, welcher nach der Verseifung unter Verlust der

¹⁾ Gazz. chim. 26, II, 289.

²⁾ Bethmann, Zeitschr. für phys. Chem. 5, 405. Walden, Zeitschr. für phys. Chem. 8, 488.

zwei von der Acetondicarbonsäure stammenden Carboxylgruppen $\beta\delta$ -Dimethylälvulinsäure liefert.

Folgende Formeln veranschaulichen diese Vorgänge:



Die Leitfähigkeit der Dicrotonsäure und ihres Natriumsalzes.

Hr. Prof. Th. Paul hat die Güte gehabt, die Leitfähigkeit dieser beiden Substanzen zu bestimmen, wofür ich ihm vielmals danke. Der für die Säure gefundene Werth, $K = 0.00281$, ist relativ klein, aber noch von der Grössenordnung der Leitfähigkeitsconstanten anderer substituierter Glutarsäuren.

Die für die Leitfähigkeit des Natriumsalzes gefundenen Werthe veranlassen folgende Bemerkungen. Nach Ostwald wird die Basicität einer Säure durch Bestimmung der äquivalenten Leitfähigkeiten ihres Natriumsalzes bei der Verdünnung von 32 L auf 1024 L auf Grund des Erfahrungssatzes ermittelt, dass der Unterschied dieser beiden Grössen für eine n -basische Säure $10n$ beträgt. Für zweibasische Säuren sollte dieser Werth daher annähernd 20 sein. Nach den vorliegenden Beobachtungen schwankt er bei gewissen Gruppen von Säuren, namentlich bei manchen zweibasischen Säuren innerhalb relativ weiter Grenzen, und die kleinste Differenz im Betrag von 15 wurde bisher bei Pimelin-, Kork- und Sebacyl-Säure gefunden¹⁾. Grössere Ausnahmen von dieser Regel sind meines Wissens bisher nicht publicirt worden.

Für das Natriumsalz der Dicrotonsäure hat nun Hr. Prof. Paul den Werth 11.9 festgestellt, wonach die Säure einbasisch wäre.

Da auf Grund der geschilderten Versuche jeder Zweifel an der zweibasischen Natur der Dicrotonsäure ausgeschlossen ist, so bildet der Differenzwerth für die Leitfähigkeit ihres Natriumsalzes eine bemerkenswerthe Ausnahme von der Ostwald'schen Regel.

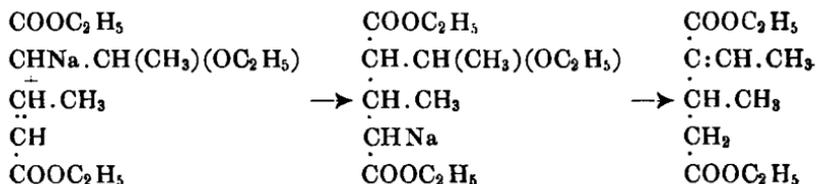
Es soll daher noch besonders hervorgehoben werden, dass die Säure, deren Molekulargewicht doppelt so gross als das der Crotonsäure ist, sich glatt als zweibasisch titrirt und daher nicht etwa eine einbasische Lactonsäure sein kann. Letzteres ist namentlich auch ausgeschlossen, weil die Verbindung durch Diazomethan glatt in den Dimethylester der Dicrotonsäure übergeführt wird. Ferner liefert

¹⁾ Bredig, Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 222.

sie beim Erhitzen für sich ein Anhydrid. Dieses wird durch Natriumalkoholat in eine Estersäure, durch Anilin in eine Anilsäure verwandelt, welche beide bei der Titration sich wie einbasische Säuren verhalten.

Ueber den Mechanismus der Dicrotonsäurebildung aus Crotonsäure.

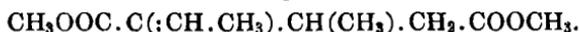
Darüber können nur Vermuthungen angestellt werden. Purdie hat gezeigt, dass die Ester gewisser ungesättigter Säuren in Berührung mit einer Auflösung von Natrium in Alkohol die Elemente des Alkohols anlagern, und Purdie und Marshall¹⁾ haben nach dieser Reaction aus Crotonsäureester β -Aethoxybuttersäureester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, erhalten. Versuche, diesen Ester mit Crotonsäureester unter Austritt von Alkohol zu Dicrotonsäureester zu verketten, verliefen resultatlos, weshalb es unwahrscheinlich ist, dass der genannte Buttersäureester als Zwischenproduct auftritt. Dagegen ist es möglich, dass bei der Einwirkung von alkoholfreiem Natriumalkoholat auf Crotonsäureester durch Addition zuerst die Natriumverbindung des Aethoxybuttersäureesters, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, entsteht und sich dann an ein zweites Molekül Crotonsäureester anlagert. Diese Reaction wäre das Analogon der Addition z. B. von Natriummalonsäureester an ungesättigte Säuren. Das Additionsproduct könnte dann durch Austausch des Metalls gegen Wasserstoff und unter Abspaltung von Alkohol in Dicrotonsäureester übergehen:



Experimentelles.

Dicrotonsäuredimethylester,

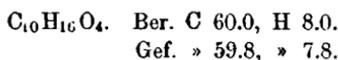
(α -Aethyliden- β -methylglutarsäuredimethylester)



50 g Crotonsäuremethylester werden mit dem 1—2-fachen Volum gut getrockneten Aethers verdünnt und allmählich bei 0—5° zu 26.5 g fein gepulvertem, alkoholfreiem Natriummethylat, welches in ca. 150 g trockenem Aether suspendirt ist, gegossen. Dabei findet keine sicht-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 59 (1891), 476.

bare Veränderung statt. Die Mischung wird 3—4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sie sich schwach gelb färbt und der Geruch des Crotonesters allmählich verschwindet. Dann werden Eisstückchen hineingeworfen, und es wird mit Schwefelsäure durchgeschüttelt, bis die zuerst gelbe Lösung farblos wird und sauer reagiert. Die vom Aether getrennte wässrige Lösung wird noch einmal ausgeäthert. Die ätherischen Lösungen werden mit Sodalösung gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und nach Abdunsten des Lösungsmittels im luftverdünnten Raum fractionirt. Der Vorlauf besteht aus unverändertem Crotonsäureester und β -Methoxybuttersäureester, der nach der Purdie'schen Reaction entstanden ist. Die Hauptmenge geht unter einem Druck von 13—14 mm bei 115—125° über und besteht aus fast reinem Dicrotonester. Den Nachlauf bildet ein bis gegen 200° siedendes, zähflüssiges, gelbes Oel, welches noch untersucht werden soll. Nach zweimaliger Rectification siedet der Ester unter 15 mm Druck bei 120°, unter 20 mm bei 130°. Farbloses Oel von schwachem Geruch. Ausbeute 60—70 pCt. der Theorie. Löslich in den meisten organischen Solventien. Die alkoholische Lösung entfärbt einen Tropfen Permanganat augenblicklich.

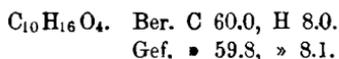


Mol.-Gew. Ber. 200. Gef. 209 in der Barometerleere bei der Temperatur des Nitrobenzoldampfes, 198 in der Barometerleere bei der Temperatur des Amylbenzoatdampfes.

Dicrotonsäuredimethylester aus Dicrotonsäure und Diazomethan.

Mit der durch das ganze Verhalten der Dicrotonsäure bewiesenen Thatsache, dass sie eine substituirte Glutarsäure, also eine 2-basische Säure ist, steht, wie oben erwähnt, die Leitfähigkeit ihres Natriumsalzes nicht in Einklang. Ein unmittelbarer Beweis für das Vorhandensein von 2 Carboxylgruppen liegt in der Leichtigkeit, mit welcher Dicrotonsäure durch Diazomethan in den Dimethylester verwandelt wird, was nicht möglich wäre, wenn die Verbindung eine andere Constitution hätte.

Aetherisches Diazomethan wirkt bei 0° prompt unter Stickstoffentwicklung ein. Bringt man äquimolekulare Quantitäten zusammen, so erhält man keinen sauren Ester, sondern Dimethylester und unveränderte Säure. 2 Mol.-Gew. Diazomethan lieferten die berechnete Menge Dimethylester, der unter 16 mm Druck bei 122—123° siedete. Bei der Verseifung entsteht wieder Dicrotonsäure.



Dicrotonsäurediäthylester.

50 g Crotonsäurediäthylester, vermischt mit dem doppelten Volumen Aether, lässt man bei 0–5° zu einer Suspension von 33 g alkoholfreiem Natriumäthylat in 150 g Aether tropfen, erwärmt 3–4 Stdn. auf dem Wasserbade und verfährt wie bei der Darstellung des Methyl-esters. Bei der Destillation unter 16 mm Druck geht die Hauptportion bei 135–145° über. Sie besteht aus fast reinem Diäthylester und beträgt 60–70 pCt. der Theorie. Ausserdem erhält man ca. 3 g eines Vorlaufes, der β -Aethoxybuttersäure ist, und ebensoviel eines bis 210° siedenden Nachlaufes. Der Siedepunkt des reinen Esters liegt unter einem Druck von 18 mm bei 137.5°. Farbloses Oel von schwachem esterartigem Geruch. Die alkoholische Lösung entfärbt Permanganat augenblicklich.

$C_{12}H_{20}O_4$. Ber. C 63.2, H 8.8.
Gef. » 62.9, » 8.8.

Dicrotonsäure (α -Aethyliden- β -methylglutarsäure),
 $HOOC.C(:CH.CH_3).CH(CH_3).CH_2.COOH$.

Entsteht bei der Verseifung ihrer Ester mit alkoholischem Kali oder Chlorwasserstoff, im letzteren Fall neben Isodicrotonsäure, die demnächst beschrieben werden wird.

Zur Darstellung verseift man am bequemsten mit Salzsäure. 1 Th. Ester (50–100 g) wird mit 3 Th. concentrirter Salzsäure und 5 Th. Wasser unter Rückfluss gekocht, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt. 50 g Methyl-ester brauchen zur Verseifung 12 Stunden, 50 g Aethyl-ester brauchen 20 Stunden. Hierauf wird siedend filtrirt. Nach dem Erkalten krystallisiren allmählich gegen 25 g Dicrotonsäure aus, von der man eine weitere kleinere Quantität erhält, wenn man auf 50–100 ccm concentrirt. Aus der Mutterlauge wird die schon erwähnte Isodicrotonsäure gewonnen.

Die rohe Dicrotonsäure wird auf dem Wasserbade getrocknet, in der dreifachen Menge heissen Chloroforms gelöst und mit etwas mehr als der dreifachen Menge Ligroin versetzt, worauf die Säure allmählich als weisses Krystallpulver ausfällt, welches bei 127–128° schmilzt. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in weissen, derben Nadeln, Schmp. 129°. Der Siedepunkt der Säure liegt unter 21 mm Druck bei 210°, wobei sie partiell in Wasser und Anhydrid gespalten wird. Vollkommen findet dieser Zerfall beim Destilliren unter gewöhnlichem Druck (bei 280–300°) statt.

$C_8H_{12}O_4$. Ber. C 55.8, H 7.0.
Gef. » 55.8, » 7.0.

Mol.-Gew. Ber. 172. Gef. 151, 152, 159 durch Gefrierpunktserniedrigung der Lösung mit Eisessig.

Titration mit $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. Ber. für 0.3055 g 35.2 ccm. Verbraucht 35.5 ccm.

Affinitätsconstante, von Hrn. Prof. Paul gütigst ermittelt. Messung in reciproken Siemens-Einheiten. $K = 0.00281$, ist von derselben Größenordnung wie bei Croton- und Isocroton-Säure¹⁾, und wie bei den gesättigten substituirten Glutarsäuren, dagegen wesentlich kleiner als bei den ungesättigten zweibasischen Säuren der Fettsäurereihe z. B. Itacon- und Glutacon-Säure²⁾.

Bei der von Hrn. Dr. Dittrich ausgeführten und von Hrn. Prof. Paul controllirten Basicitätsbestimmung der Säure ergab sich als Differenz 11.90 und 11.50, wonach die Säure einbasisch wäre, was mit ihrem sonstigen Verhalten und der Dampfdichte ihres Methylesters nicht im Einklang steht.

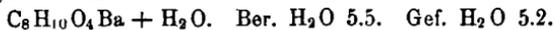
Die Säure ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol. Unlöslich in Ligroin. In Soda unter Aufbrausen löslich; wird aus dieser Lösung durch anorganische Säuren, nicht durch Essigsäure, krystallinisch wieder abgeschieden.

Die alkoholische oder sodaalkalische Lösung erfährt verdünntes Permanganat augenblicklich. Durch Natriumamalgam tritt, selbst in der Wärme, keine Veränderung ein. Phenylhydrazin liefert unter den üblichen Bedingungen kein festes Hydrasid. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff findet partielle Umlagerung in die isomere Säure statt.

Salze.

Die mit Ammoniak neutralisirte, 10-procentige Lösung der Säure wird nicht gefällt durch Zinksulfat, Kobaltnitrat, Nickelnitrat, nach einiger Zeit durch Chlorbaryum, sofort durch Sublimat, Silbernitrat, Bleinitrat, Kupfersulfat.

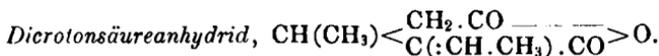
Charakteristisch ist das *Baryumsalz*, welches man beim Erwärmen der verdünnten Lösung der Säure mit Baryumcarbonat und Concentration des Filtrats in Form glänzender Schuppen erhält, die auch in heissem Wasser nicht leicht löslich sind. Bei 160° entweicht 1 Mol. Krystallwasser.



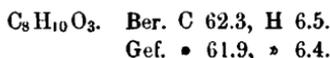
Saure Salze konnten nicht erhalten werden. Neutralisirt man z. B. einen Theil Säure mit Ammoniak und löst darin unter Erwärmen einen zweiten Theil auf, so krystallisirt nach einiger Zeit nicht primäres Ammoniumsalz, sondern freie Säure aus. Dagegen gelang die Herstellung eines sauren Esters (s. u.)

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie 3, 241.

²⁾ Walden, Zeitschr. f. phys. Chemie 8, 485.



Die Neigung der Dicrotonsäure zum Uebergang in ihr Anhydrid ist ebenso gross wie bei anderen mehrfach substituirtten Glutarsäuren. Das Anhydrid entsteht beim Erhitzen der Säure für sich, beim Erwärmen derselben mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid und ebenso leicht beim Schütteln ihrer sodaalkalischen Lösung mit Essigsäureanhydrid. Zur Darstellung wird die Säure mit der 1½-fachen Menge Acetylchlorid 2 Stdn. lang bis zum Nachlassen der Chlorwasserstoffentwicklung erwärmt. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Chlorids geht bei 16 mm zwischen 150 und 180° ein farbloses Liquidum über, welches allmählich zu einem öldurchtränkten Krystallkuchen erstarrt. Durch Absaugen und Abpressen erhält man reines Dicrotonsäureanhydrid, während das Oel aus dem Anhydrid der Isodicrotonsäure besteht. Zur Analyse aus Chloroform und Ligroin umkrystallisirt. Weisse Nadeln, Schmp. 38–39°. Siedet unter Luftdruck gegen 300°, unter 16 mm Druck bei 173°.



Zerfliesslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin. Schmilzt unter warmem Wasser zu einem durchsichtigen Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist und erst nach einiger Zeit in Lösung geht. Auch gegen warme Sodalösung und Alkohol ziemlich beständig.

Dicrotonäthylestersäure,



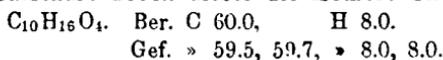
Die zweibasische, unsymmetrische Dicrotonsäure kann natürlich zwei verschiedene, saure Ester liefern. Im Anschluss an die Darlegungen von Anschütz¹⁾ über die Constitution der primären Ester unsymmetrischer Dicarbonsäuren, welche sich an das V. Meyer'sche Estergesetz anlehnen, wird einstweilen obige Formel bevorzugt.

Zur Darstellung des Esters verfährt man folgendermaassen. In die Lösung von 10 g Dicrotonsäureanhydrid in 10 g Alkohol wurde eine aus 1.5 g Natrium hergestellte Auflösung von Natriumäthylat gegossen, worauf unter vorübergehender Gelbfärbung ein Niederschlag entstand, der rasch wieder in Lösung ging. Nun wurde der Alkohol abdestillirt, mit Wasser und etwas Soda versetzt, mit Aether zur Entfernung nichtsaurer Producte erschöpft, und endlich das beim Ansäuern ausfallende Oel in Aether aufgenommen. Dieser hinterliess ein zähflüssiges Oel von constantem Siedepunkt; er liegt unter 16 mm Druck bei 174°, unter 34 mm bei 186°, unter 44 mm bei 192°. Ausbeute

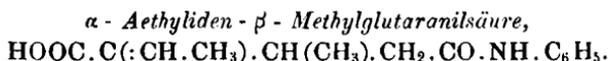
¹⁾ Diese Berichte 30, 2652.

9 g. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten übrigen Solventien. Löslich in Soda. Zeigt das Verhalten einer einbasischen Säure.

Durch Verseifung mit heisser Natronlauge entsteht Dicrotonsäure, mit kochender Salzsäure neben dieser die isomere Säure.

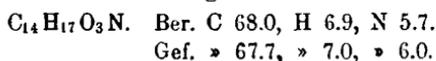


Titration. Ber. für 0.5407 g 27.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. Verbrauch: 26.7 ccm.



Ueberträgt man die Anschauung über die Constitution der beschriebenen Dicrotonäthylestersäure auf diese in analoger Weise entstandene Anilsäure, so muss derselben von den zwei möglichen Formeln die obige zuerkannt werden.

Zur Darstellung lässt man äquimolekulare Mengen Dicrotonsäureanhydrid und Anilin für sich oder in ätherischer Lösung in der Kälte (12 Stunden) oder in der Wärme (1 Stunde) auf einander einwirken. Dann behandelt man mit verdünnter Salzsäure und krystallisiert aus verdünntem Alkohol um. Farblose, glänzende Prismen oder Tafeln, Schmp. 178—179°. Sehr schwer löslich in heissem Wasser, schwer in Aether, Benzol u. s. w., leicht in warmem Alkohol, Aceton, Eisessig. Giebt die Tafel'sche Reaction. Löslich in Soda und aus dieser Lösung schon durch Essigsäure wieder fällbar.



Titration. Ber. 6.0 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge für 0.1479 g. Verbrauch 6.4 ccm.

Oxydation der Dicrotonsäure zu Methylbernsteinsäure.

Als α -Aethyliden- β -methylglutarsäure sollte Dicrotonsäure bei der Oxydation mit Permanganat — wie in der Einleitung ausführlich discutirt ist — eine α -Ketosäure liefern, welche schliesslich in Methylbernsteinsäure übergeht.

In der That konnte aus der Oxydationsflüssigkeit mit Phenylhydrazin ein Hydrazon erhalten werden. Es stellte sich aber heraus, dass dieses kein einfacher Abkömmling der erwarteten Ketosäure ist, sondern unter Mitwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin entstanden ist, und zwar wahrscheinlich auf Grund einer Nebenreaction. Der Körper ist deshalb nicht eingehender untersucht worden. Das Hauptproduct der Oxydation ist aber in der That Methylbernsteinsäure.

In eine Auflösung von 4 g Dicrotonsäure in 80—100 ccm Wasser, welche mit Soda neutralisirt war, tropfte unter Umrühren 4-procentige Permanganatlösung, während die Temperatur anfangs 5° und gegen

Ende der Operation 20—25° betrug. Die Flüssigkeit roch nach Acetaldehyd. Als die rothe Farbe 15—20 Minuten stehen blieb, waren ca. 180 ccm Oxydationsmittel verbraucht worden, d. i. so viel als zur Oxydation der Dicrotonsäure zu Aldehyd und Methylbernsteinsäure berechnet ist. Nun wurde mit Alkohol entfärbt, aufgekocht, filtrirt und auf etwa 50 ccm eingedampft. Angesäuert und zehnmal mit Aether extrahirt, hinterliess dieser 2 g eines Syrups, aus welchem am nächsten Tag 1 g Methylbernsteinsäure auskrystallisirt war. Diese erhält man am schnellsten rein, wenn man sie aus concentrirter ätherischer Lösung durch Ligroin ausfällt. Die Säure schmolz bei 112°, ebenso eine Mischung mit notorischer Methylbernsteinsäure. Unsere Säure besass alle Eigenschaften der Letzteren.

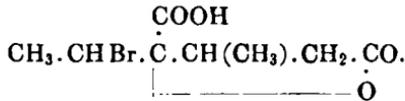
Wie später gefunden wurde, erhält man Methylbernsteinsäure viel rascher und glatter durch 2—3-maliges Eindampfen der Dicrotonsäure mit Salpetersäure.

$C_5H_8O_4$. Ber. C 45.4, H 6.1.

Gef. » 45.5, » 6.3.

Titration: Ber. 24.4 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge für 0.1610 g. Gef. 23.8 ccm.

β-Methyl-γ-Aethyl-δ-brombutyrolacton-γ-carbonsäure,



Dicrotonsäure nimmt schnell 2 Atome Brom auf. Das zunächst entstehende Dibromid zerfällt so leicht in Bromwasserstoff und obige Bromlactonsäure, dass eine zur Analyse ausreichende Menge nicht gewonnen werden konnte. Nachdem sich herausgestellt hatte, dass das Arbeiten in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff nur Unbequemlichkeiten bietet, wurden 5 g Dicrotonsäure in 150 ccm Wasser suspendirt und dazu unter Kühlung allmählich 4.7 g Brom gegeben, welches sofort gebunden wurde. Nachdem das Reactionsproduct auf 10—15 ccm eingedampft worden war, krystallisirten über Nacht 2—3 g Lactonsäure aus. Aus wenig Chloroform und Ligroin erhält man kleine, farblose Prismen, die bei 140° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform.

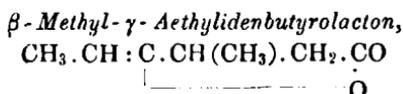
$C_8H_{11}O_4Br$. Ber. C 38.3, H 4.4, Br 31.9.

Gef. » 38.1, » 4.4, » 32.2.

Titration. Ber. für 0.1633 g 6.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge. Verbraucht: 6.5 ccm.

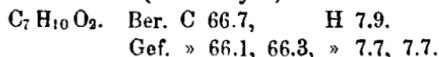
Die Säure wird von kalter Soda unter Aufbrausen aufgenommen. Diese Lösung entfärbt Permanganat nicht. Beim Erwärmen der Lösung wird Bromwasserstoff herausgenommen unter Bildung des sogleich zu

beschreibenden ungesättigten Lactons, und nun wird Permanganat entfärbt. Diese Reactionen lassen sich quantitativ verfolgen. Während die Verbindung in der Kälte zur Neutralisation 1 Mol.-Gew. Alkali braucht, sind in kochender Lösung 3 Mol.-Gew. nöthig; durch Titration mit Rhodanammium lässt sich dann 1 Mol.-Gew. Brommetall nachweisen.



Erwärmt man die sodaalkalische Lösung der Bromlactonsäure, so tritt sogleich der charakteristische Geruch des Lactons auf; ausserdem enthält die Lösung Dimethylävlinsäure.

Zur Darstellung des Lactons geht man nicht von reiner Bromlactonsäure, sondern von dem unmittelbaren Reactionproduct aus Dicrotonsäure und Brom aus. 40 g Dicrotonsäure werden in 160 ccm Wasser suspendirt und unter Kühlung allmählich mit 37.6 g Brom versetzt. Nachdem das Brom verschwunden ist, was in Gegenwart von wenig Wasser erst nach einiger Zeit stattfindet, wird mit Krystallsoda stark alkalisch gemacht, erhitzt und das Lacton mit Wasserdampf abgetrieben. Die Ausbeute an Lacton wird wahrscheinlich grosser, wenn diese Operation in kleineren Portionen vorgenommen wird; auch ist sie abhängig von der Quantität der angewandten Soda, doch sind hierüber keine systematischen Versuche angestellt worden. Die Ausbeute an Lacton schwankte zwischen 12 und 40 pCt. von der verarbeiteten Dicrotonsäure; der nicht in Lacton verwandelte Theil der Letzteren wird als Dimethylävlinsäure gewonnen. Das Lacton wird dem Destillat nach Zusatz von Ammoniumsulfat durch Aether entzogen. Es destillirt unter Luftdruck zwischen 240° und 247° (1. Analyse). Das rectificirte Product siedete bei 247°; unter 26 mm Druck siedete es bei 127° (2. Analyse).



Farbloses Oel von charakteristischem, süsslichem Geruch. In Wasser etwas löslich und daraus durch anorganische Salzlösungen, auch durch Pottasche, wieder abzuscheiden. In der Kälte selbst gegen Natronlauge oder Barytwasser beständig, wird es in der Wärme allmählich gelöst unter Bildung von Salzen der Dimethylävlinsäure. In Wasser oder in Alkohol entfärbt das Lacton Permanganat augenblicklich.



Entsteht aus dem Lacton durch heisse Alkalien. Zur Darstellung wurde Letzteres mit der 50-fachen Menge Barytwasser gekocht, bis nach ca. 2 Stunden der Geruch nach Lacton verschwunden war. Dann

wurde mit Kohlensäure gefällt, das Filtrat stark concentrirt und nach dem Ansäuern mit Salzsäure ausgeäthert. Die mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterliess die Säure als Oel in quantitativer Ausbeute.

Zweckmäfsig ist es, die Rückstände von der Lactonbereitung auf die Lävulinsäure zu verarbeiten. Dazu werden dieselben eingedampft, angesäuert und ausgeäthert.

Die ein dickliches Oel bildende Rohsäure wurde bei 20—21 mm Druck destillirt und ging zwischen 147—154° über. Die rectificirte Säure siedet unter 20—21 mm Druck bei 153—154°.

$C_7H_{12}O_3$. Ber. C 58.3, H 8.3.

Gef. » 57.6, » 8.5.

Dickflüssiges, bei -16° nicht erstarrendes Oel. Schwer löslich in Wasser. Aus der Alkalisalzlösung fällt feste Pottasche das Kaliumsalz als farbloses Oel. Das Baryumsalz ist ein Firniss. Permanganat wirkt auf die sodaalkalische Lösung nicht ein und greift auch in der Wärme nur äusserst langsam an. Beim Eindampfen mit Salpetersäure wird die Säure schnell zu direct auskrystallisirender Methylbernsteinsäure oxydirt. Das Phenylhydrazon ist ein dickes Oel. Charakteristisch ist das

Semicarbazon der $\beta\delta$ -Dimethylävulinsäure,

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOH$

$N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

Die Säure wird mit Sodalösung genau neutralisirt und mit der concentrirten Lösung von etwas mehr als der äquivalenten Menge salzsaurem Semicarbazid versetzt. Nach einigen Augenblicken fällt ein rasch erstarrendes Oel aus, welches aus heissem Wasser, eventuell unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt wird. Schweres, weisses, prismatisches Krystallpulver. Schmp. 152°.

$C_8H_{15}O_3N_3$. Ber. C 47.8, H 7.5, N 20.9.

Gef. » 47.9, » 7.7, » 21.1.

Löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und Benzol. Löslich in Soda, daraus durch Essigsäure fällbar; löslich in anorganischen Säuren. Für sich erhitzt, liefert das Semicarbazon ein allmählich erstarrendes Destillat, das in Wasser sehr leicht löslich und wahrscheinlich ein homologes Pyridazinon (vgl. die analoge Verbindung aus Lävulinsäure) ist.

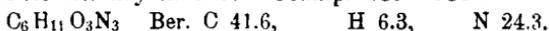
Semicarbazon der Lävulinsäure,

$CH_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

$N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$

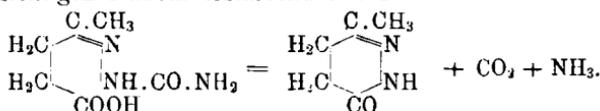
Semicarbazid scheint ein sehr zweckmäfsiges Reagens zur Identificirung der an sich schwer zu erkennenden γ -Ketosauren zu sein, wegen der guten Eigenschaften ihrer Semicarbazone. Das Lävulin-

säure-semicarbazon¹⁾ entsteht beim Vermischen der Lösungen von lävulinsäurem Natrium und salzsaurem Semicarbazid als weisser krystallinischer Niederschlag, der aus heissem Wasser in farblosen, spröden Prismen krystallisirt. Schmp. 183—184°.

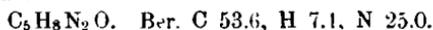


Gef. » 41.5, 41.8, » 6.9, 6.6, » 24.5, 24.4.

Löslich in Soda und anorganischen Säuren, unlöslich in Essigsäure. Bei der trocknen Destillation, die unter beliebigem Druck vorgenommen werden kann, zerfällt das Semicarbazon in Kohlendioxyd, Ammoniak und 3-Methylpyridazinon, ein farbloses, rasch zu durchsichtigen Nadeln erstarrendes Oel.



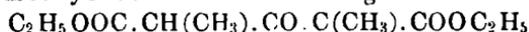
Die neue Verbindung ist identisch mit dem von Curtius²⁾ aus Lävulinsäurehydrazid erhaltenen und unter jenem Namen beschriebenen Körper. Krystallisirt aus wenig Wasser in glänzenden, spröden Nadeln, aus Benzol oder Chloroform, eventuell auf Zusatz von etwas Ligroin, in glasglänzenden Tafeln, die an der Luft oder im Exsiccator porzellanartig werden. Schmp. 83—84°. Destillirt unzersetzt. Aeusserst leicht löslich in Wasser und daraus durch Pottasche fällbar. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird Hydrazinsulfat abgeschieden.



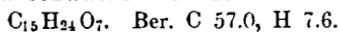
Gef. » 53.5, » 7.2, » 25.2.

Synthese der $\beta\delta$ -Dimethyllävulinsäure aus Acetondicarbonensäure.

$\alpha\alpha_1$ -Dimethylacetondicarbonessigsäuretriäthylester,



11.5 g sym. Dimethylacetondicarbonsäureester wurden mit dem doppelten Volum Alkohol, der Auflösung von 1.15 g Natrium in Alkohol und zuletzt mit 8.4 g Bromessigester versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erwärmt. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasser versetzte Rückstand gab an Aether 17 g Oel ab, welches bei 20 mm rectificirt wurde. $\frac{2}{3}$ des Ganzen siedeten bei 160—202°, woraus schliesslich 3 g des unter 16 mm bei 191.5° siedenden Triäthylesters gewonnen wurden. Sehr dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel von schwachem Geruch.



Gef. » 56.6, » 7.6.

¹⁾ Vgl. Blaise, Bull. soc. chim. [3] 21, 649.

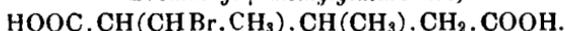
²⁾ Journ. für prakt. Chem. 50, 524.

Semicarbazon der $\beta\delta$ -Dimethylävalinsäure.

3 g des vorstehend beschriebenen Esters wurden mit 20 ccm verdünnter Schwefelsäure ca. 33 Stunden gekocht, bis die Kohlensäureentwicklung beendet war. Dann wurde sodaalkalisch gemacht, zur Entfernung nicht saurer Producte ausgeäthert, dann angesäuert und wieder mit Aether erschöpft. Dieser hinterliess 1.2 g Oel, welches ohne weiteres in 1.5 g Soda aufgenommen und mit 1 g salzsaurem Semicarbazid und wenigen Tropfen Essigsäure versetzt wurde. Der entstehende Niederschlag wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Farblose Nadeln, Schmp. 152—153°. Somit identisch mit obigem Semicarbazon (S. 3337).

$C_8H_{15}O_3N_3$. Ber. C 47.8, H 7.5, N 20.9.

Gef. » 47.8, » 7.5, » 20.9.

 α -Bromäthyl- β -methylglutarsäure,

Entsteht durch Addition von Bromwasserstoff an Dicrotonsäure. Wässriger Bromwasserstoff ist ohne Einwirkung; langsam, aber vollkommen findet die Anlagerung in Eisessiglösung statt.

20 g gepulverte Dicrotonsäure werden in einer Stöpselflasche mit 120 ccm bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur 6 Tage lang sich selbst überlassen. Allmählich geht die Säure in Lösung und am dritten Tag beginnt die Ausscheidung farbloser Nadeln. Am siebenten Tag wird alles in eine Schale gegossen und so lange ein kräftiger Luftstrom darauf geblasen, bis — nach ca. 30 Stunden — ein dicker Krystallbrei übrig bleibt. Abgesaugt und auf Thon getrocknet, beträgt die Rohausbeute mindestens 25 g Hydrobromid. Als dasselbe mehrmals umkrystallisirt wurde, zeigte sich, dass der Bromgehalt immer mehr abnahm, wie aus folgenden Analysen hervorgeht.

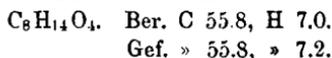
$C_8H_{13}O_4Br$. Ber. C 37.9, H 5.1, Br 31.6.

Gef. » 38.1, » 5.3, » 30.9, 30.8, 30.6, 30.1, 29.6.

Die 1. Brombestimmung wurde mit Rohproduct, die 2. nach einmaligem, die 3. nach zweimaligem und die übrigen nach mehrmaligem Umkrystallisiren vorgenommen. Auch der Schmelzpunkt der Säure variierte innerhalb 20 Graden, als höchster wurde mehrmals 136° gefunden.

Nadelige Drusen aus warmem Wasser, farblose an der Gefässwand haftende Warzen aus Chloroform-Ligroin. Leicht löslich in heissem Wasser, nicht ohne theilweise Zersetzung; leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform. Das Bromatom haftet sehr locker und tritt als Bromwasserstoff aus beim Aufbewahren, ferner in wässriger Lösung, am schnellsten in alkalischen Lösungen. Beim Kochen mit Wasser tritt ein buttersäureähnlicher Geruch auf, hervorgerufen durch

Entstehung von β -Methyl- $\gamma\delta$ -hexensäure. Destillirt man das Hydrobromid für sich, so wird in dreierlei Weise Bromwasserstoff abgespalten: es entstehen die Hexensäure, kenntlich an ihrem Geruch, Spuren eines nicht untersuchten Lactons und als Hauptproduct wieder Dicrotonsäure, resp. deren Anhydrid. Diese so erhaltene Säure schmolz bei $129-130^{\circ}$ und war bromfrei.

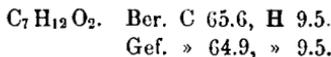


β -Methyl- $\gamma\delta$ -hexensäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Die Bildung dieser Säure wurde beobachtet beim Erhitzen von Dicrotonsäure mit Wasser im Rohr auf $170-180^{\circ}$, ferner aus dem eben beschriebenen Hydrobromid beim Erhitzen für sich und beim Kochen mit Wasser oder Alkalien.

Zur Darstellung übergießt man das rohe Hydrobromid in einem Kolben mit der 40-fachen Menge Wasser und destillirt ab, so lange das Uebergehende sauer reagirt. Das Destillat, auf welchem einige Oeltropfen schwimmen, wird mit Ammoniumsulfat gesättigt und mit Aether erschöpft, der je nachdem 40–70 pCt. vom angewandten Ausgangsmaterial an ungesättigter Säure hinterlässt. Die Saure geht vollkommen bei $209-210^{\circ}$ über. Farblose, schweissartig riechende, nicht erstarrende Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser.

Bei der Oxydation durch alkalisches Permanganat erhält man Methylbernsteinsäure.



Titration. Berechnet zur Neutralisation 14.3 ccm $^{1}_{10}$ -Natronlauge. Verbraucht wurden: 14.0 ccm.

β -Methyl- $\gamma\delta$ -dibromhexensäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Die Methylhexensäure addirt Brom selbst bei -15° augenblicklich, aber auch bei dieser niedrigen Temperatur lässt sich eine erhebliche Bromwasserstoffabspaltung nicht verhüten.

Es wurde in Chloroformlösung gearbeitet und das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Reactionsproduct auf Thon gestrichen und mehrmals aus Chloroform-Ligroin umkrystallisirt. Die Ausbeute war minimal und reichte gerade zur Analyse. Rhombische Täfelchen. Schmp. $135-136^{\circ}$. Unlöslich in Wasser.



α -Aethyl- β -methylglutarsäure,
 $\text{HOOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$.

Während es nicht gelingt, mittels Natriumamalgam unmittelbar Wasserstoff an Dicrotonsäure anzulagern, kann dies leicht erreicht werden auf dem Umweg über das Hydrobromid; nur darf bei der

Reduction die Flüssigkeit nicht alkalisch werden, weil in diesem Fall die Nebenreactionen zu sehr überhand nehmen.

5 g Hydrobromid wurden mit 50 g Wasser übergossen und Natriumbicarbonat bis zur Lösung der Säure hinzugefügt. Dann wurden bei 5–10° unter Einleiten von Kohlensäure allmählig 100 g 4-procentiges Natriumamalgam eingetragen. Nach 1–2 Tagen war keine bromhaltige, organische Substanz mehr vorhanden. Nun wurde mit Chlorwasserstoff angesäuert, auf dem Wasserbad eingedampft, bis der Geruch nach Methylhexensäure, die als Nebenproduct entsteht, verschwunden ist, und dann mit Aether erschöpft. Dieser hinterliess 2.5 g Syrup, welcher nach 24 Stunden im Eisschrank erstarrt war. Auf Thon gestrichen und mehrmals aus möglichst wenig heissem Wasser umkrystallisirt, bildete die Säure farblose Prismen, Schmp. 100–101°. Leicht löslich in Wasser und Aether. Entfärbt sodaalkalisches Permanganat nicht. $K = 0.0067$.

$C_8H_{14}O_4$. Ber. C 55.2, H 8.1.

Gef. » 55.0, » 8.2.

Hr. E. von Krafft hat mich bei vorstehender Arbeit in vorzüglichster Weise unterstützt, wofür ich ihm auch hier vielmals danke.

Berichtigungen.

- Jahrgang 33, Heft 15, S. 2791, Z. 9 v. o. lies: »anorganischen« statt »organischen«.
- » 33, Heft 15, S. 2832, Z. 11 v. o. lies: »nicht hydrolysirtem Portlandcement« statt »nicht hydrolysirtem Calciumoxyd«.
- » 33, Heft 15, S. 2866, Z. 6 v. u. schalte ein:
 $C_{27}H_{26}O_2N_2$. Ber. C 78.96, H 6.40, N 6.84.
 Gef. » 79.03, » 6.30, » 6.75.
- » 33, Heft 15, S. 2874, Z. 5 v. o., Z. 18 u. 20 v. u. lies: »C₁₁...« statt »C₁₀...«.
- » 33, Heft 15: In den Abhandlungen von Ferd. Tiemann: »Ueber die beiden Campholytsäuren und die Lauronolsäure«, S. 2935, ferner: »Die Constitution der β -Camphernitrilsäure«, S. 2960, ist statt »Aminolauronolsäure« jedes Mal zu lesen: »Aminodihydroauronolsäure«.