

Das Platinsalz des *d*-Methylconiins schmilzt bei 160° und ist in Wasser sehr leicht löslich<sup>1)</sup>, das Salz des *l*-Methylconiins (Ahrens) ist in Wasser ziemlich leicht löslich und zeigt den Schmp. 153—154°. Unter Wasser schmilzt es zu einem Oel.

Das Golddoppelsalz fällt als Oel aus, wird beim Reiben fest, löst sich schwer in kaltem, nicht ganz leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim langsamen Abkühlen der heiss gesättigten, wässrigen Lösung in gelben Nadeln, die aber auch nach längerem Trocknen sich etwas ölig anfühlen und nicht analysenrein zu erhalten waren. Der Schmelzpunkt war auch nicht ganz scharf, liegt aber sicher höher als 80°, da ein Erweichen des Salzes bei ca. 82° begann und erst gegen 90° vollständig war. Die Golddoppelsalze des *d*- und *l*-Methylconiins schmelzen bei 77—78°.

In welcher Weise nun die hier beschriebenen Thatsachen gedeutet werden sollen, ist vorläufig schwer zu entscheiden. Am nächsten würde es vielleicht liegen, an eine Isomerie im Sinne des Ladenburgschen Isoconiins und Isostilbazolins<sup>2)</sup> zu denken, doch muss hierzu das Verhalten der Base noch einer weiteren Prüfung unterzogen werden. Es soll vor allem versucht werden, aus dem noch vorhandenen Ausgangsmaterial soviel von der tertiären Base zu isoliren, dass eine weitere Prüfung ihrer Eigenschaften vorgenommen werden kann. Reicht das Material dazu nicht aus, so ist leider keine bestimmte Aussicht vorhanden, dass die Untersuchung zu Ende geführt werden kann, da nur ein glücklicher Zufall mir wieder dasselbe tertiäre Alkaloïd in die Hände spielen könnte.

#### 547. Eduard Buchner und Richard von der Heide: Spiegelbildisomerie bei Carbonsäuren des Cyclopropan.

[Aus dem chem. Laboratorium der Landwirthschaftl. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 14. August 1905.)

Die Stellungs- und Stereo-Isomeren der Trimethylen- oder Cyclopropan-Di- und -Tri-Carbonsäuren sind schon länger bekannt. Dagegen fehlen bis jetzt Versuche über das Auftreten von optisch-activen Formen, obwohl die Theorie solche voraussehen lässt<sup>3)</sup>. Fälle von Spiegelbildisomerie wurden bei analog constituirten Dicarbonsäuren

<sup>1)</sup> Passon, l. c.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 854 [1893]; 27, 853, 859 [1894]; 29, 422, 2706, 2710 [1896]; 34, 3416 [1901]; 36, 3694 [1903]; 37, 3688 [1904].

<sup>3)</sup> J. H. van't Hoff, Lagerung der Atome im Raume, 2. Aufl. 1894, 84; A. von Baeyer, Ann. d. Chem. 258, 151 [1890]; E. Buchner, ebenda 284, 207 [1895]; O. Aschan, diese Berichte 35, 3389 [1902]; E. Mohr, Journ. f. prakt. Chem. [2] 68, 374 [1903].

anderer Kohlenstoffringe schon festgestellt bei der Dihydro-*o*-phtalsäure<sup>1)</sup> und bei der *trans*-Hexahydro-phtalsäure<sup>2)</sup>.

Die Untersuchung der einschlägigen Verhältnisse bei den Cyclopropanderivaten schien insofern wünschenswerth, als es sich hier um die einfachsten unbestrittenen Ringverbindungen handelt, deren Kohlenstoffatome unter allen Umständen in einer Ebene liegen müssen, was bei den übrigen erst eines besonderen Beweises bedarf. Die Trimethylenabkömmlinge stehen nach Baeyer's Spannungslehre in nahen Beziehungen zu den Aethylderivaten, welche gleichsam einen nur zweigliedrigen Kohlenstoffring enthalten sollen. Bei Letzteren sind nach der Theorie keine spiegelbildisomeren Dicarbonsäuren zu erwarten; thatsächlich ist weder bei der Fumar- noch bei der Malein-Säure eine Spaltung gelungen<sup>3)</sup>. Es war deshalb auch interessant, zu constatiren, ob der nach der Theorie vorhandene Unterschied zwischen diesen Trimethylen- und Aethylen-Derivaten: Auftreten, bezw. Fehlen von optisch-activen Formen, in Wirklichkeit existirt.

Von den drei theoretisch vorauszusehenden und auch bekannten Cyclopropandicarbonsäuren besitzt, wie sich mit Hilfe der Kohlenstoffmodelle leicht feststellen lässt, nur eine, die *trans*-1.2-Dicarbonsäure, ein Spiegelbild. Thatsächlich ist es uns gelungen, diesen Körper zu spalten. Die optische Activität ist eine recht bedeutende; die spezifische Drehung beträgt:  $[\alpha]_D^{27} = \pm 84.5^\circ$ , wie wir uns durch Darstellung der beiden Antipoden vergewissern konnten. Dagegen sind übereinstimmend mit der Theorie alle Versuche gescheitert, die 1.1- oder die *cis*-1.2-Cyclopropandicarbonsäure zu zerlegen.

Auch die drei Trimethylentricarbonsäuren, welche die Theorie verlangt, sind bekannt. Auf die Untersuchung der *cis*-1.2.3-Tricarbonsäure mussten wir leider verzichten, da sie nur sehr schwer zugänglich ist<sup>4)</sup>. Die beiden anderen Isomeren sind untersucht; während die *cis-trans*-1.2.3-Tricarbonsäure kein Spiegelbild besitzt und thatsächlich nicht spaltbar ist, lässt sich die 1.1.2-Tricarbonsäure im Einklang mit der Theorie ohne Schwierigkeit in die Antipoden zerlegen. Abermals wurden beide dargestellt, die spezifische Drehung betrug:  $[\alpha]_D^{26} = \pm 84.8^\circ$ .

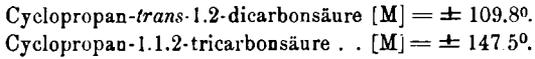
1) W. F. Proost, diese Berichte 27, 3185 [1894].

2) A. Werner und H. E. Conrad, ebenda 32, 3016 [1899].

3) Anschütz und Hinze, Ann. d. Chem. 239, 164 [1887]; A. Le Bel, diese Berichte 27, R. 470 [1894]; P. Walden, siehe A. Werner. Stereochemie 1904, 181. Bei den Zimmtsäuren scheinen allerdings nach den neuesten Untersuchungen von Erlenmeyer jun. Spiegelbildisomere vorzukommen; hier ist aber auch an Stelle der einen Carboxylgruppe ein Phenyl getreten.

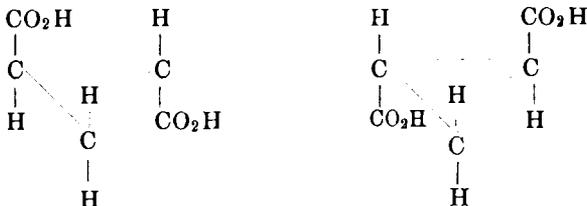
4) W. H. Perkin jun., Journ. chem. Soc. 47, 826 [1885]. Vergl. Buchner und Witter, Ann. d. Chem. 284, 225 [1895].

Es erscheint im ersten Augenblick vielleicht auffallend, dass das Drehvermögen der optisch-activen Trimethylen-Di- und -Tri-Carbonsäuren nahezu denselben Werth besitzt. Zum Vergleich ist es aber nöthig, das molekulare Drehvermögen oder die Molekularrotation<sup>1)</sup> zu berechnen, welche Zahlen weit aus einander liegen:

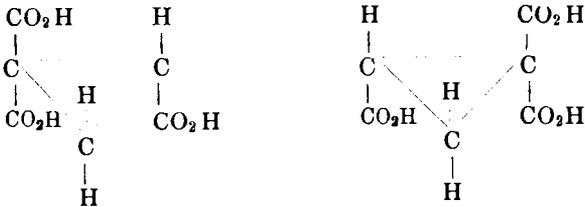


Was die Schmelzpunkte der optisch-activen Verbindungen betrifft, so sind sie bei der Di- und bei der Tri-Carbonsäure identisch mit den Schmelzpunkten der Racemkörper; es wird nach Landolt<sup>2)</sup> dadurch wahrscheinlich, dass Letztere nicht als Verbindungen, sondern nur als molekulare Gemenge der beiden Antipoden zu betrachten sind.

Die dargestellten optisch-activen Modificationen lassen sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen:



Antipoden der *trans*-1.2-Cyclopropanedicarbonsäure.



Antipoden der 1.1.2-Cyclopropanetricarbonsäure.

Zur Spaltung der Racemkörper mussten wir von vornherein auf die biochemische Methode verzichten, da sich schon früher<sup>3)</sup> ergeben hatte, dass die Cyclopropanerivate ein ausserordentlich schlechtes Nährmedium für Mikroorganismen vorstellen. Es scheint den Pilzen die Fähigkeit zur Aufspaltung des Kohlenstoffringes, welches zur Assimilierung wohl der erste Schritt wäre, vollständig zu fehlen. Dagegen gelang die Isolirung der Spiegelbilder mit Hülfe von optisch-activen Basen ohne Schwierigkeit.

1) H. Landolt, Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. 1898. 5.

2) a. a. O. 75.

3) Buchner u. Papendieck, Ann. d. Chem. 284, 215 [1895].

### Spaltung der *r-trans*-1.2-Cyclopropanedicarbonsäure.

Die Säure wurde zum Theil durch Umlagerung in der Kalischmelze <sup>1)</sup> aus *cis*-1.2-Dicarbonsäure, die selbst wieder aus 1.1.2-Tricarbonsäure nach Conrad und Guthzeit <sup>2)</sup> gewonnen war, dargestellt. theils auch nach einem zweckmässigen synthetischen Verfahren, welches der Bruder des Einen von uns kürzlich beschrieben hat <sup>3)</sup>, aus dem Reactionsproduct zwischen Phenylbutadien und Diazoessigester unter Wegoxydiren von Benzoësäure erhalten.

#### Isolirung der dextrogyren Form.

Mittels Brucin. Löst man 3.5 g der Säure (1 Mol.-Gew.) und 25.0<sup>g</sup> g der Base (2 Mol.-Gew.) in 1170 ccm kochendem Wasser auf und filtrirt heiss, so haben sich nach sechsstündigem Stehen 14 g des Brucinsalzes (ca. 50 pCt. der Theorie) ausgeschieden. Will man zur *d*-Säure gelangen, so erweist es sich als nothwendig, noch viermal aus heissem Wasser umzukrystallisiren, bis sich schliesslich nur mehr 8 g ausscheiden. Diese werden in kaltem Wasser suspendirt und mit überschüssiger Natronlauge zersetzt. Nach dem Abfiltriren des Brucins wird mit Schwefelsäure angesäuert und mittels des Pip'schen Apparates erschöpfend mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers die reine *d-trans*-1.2-Cyclopropanedicarbonsäure. Schmp. 175°.

Drehvermögen: 0.2003 g Säure in destillirtem Wasser zu 10 ccm gelöst, gaben im 1 dm-Rohr des Lippich'schen Polarisationsapparates mit dreitheiligem Gesichtsfeld bei Natriumlicht und 27° als Durchschnitt einer Reihe von Ablesungen eine Drehung von + 1.70°, woraus sich als spezifische Drehung berechnet:  $[\alpha]_D^{27^\circ} = + 84.87^\circ$ .

Zur Prüfung, ob die Spaltung vollständig erreicht sei, wurde ein Theil der Säure abermals in das Brucinsalz verwandelt und in so viel kochendem Wasser gelöst, dass nur die Hälfte zur Ausscheidung gelangte; die erhaltene Krystallisation wurde noch mehrmals unter Verlusten umkrystallisirt und schliesslich in die Säure übergeführt. Das Drehvermögen war unverändert geblieben.

0.2027 g Säure in Wasser zu 10 ccm gelöst, gaben im 1 dm-Rohr bei 26° und Natriumlicht als Drehung + 1.72°; daraus berechnet sich die spezifische Drehung:  $[\alpha]_D^{26^\circ} = + 84.84^\circ$ .

<sup>1)</sup> Buchner und Papendieck, Ann. d. Chem. 284, 218 [1895].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1187 [1884].

<sup>3)</sup> Carl von der Heide, diese Berichte 37, 2101 [1904].

Analyse der *d*-Säure:0.1653 g Sbst.: 0.2789 g CO<sub>2</sub>, 0.0717 g H<sub>2</sub>O.C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 46.14, H 4.66.

Gef. » 46.01, » 4.86.

Analyse des Brucinsalzes, welches auf 1 Molekül *trans*-Säure 2 Moleküle Brucin enthält, also das normale Salz repräsentirt, und über Schwefelsäure getrocknet (nicht im Vacuum) 6 Moleküle Krystallwasser besitzt, die bei 120° entweichen.

0.1450 g Sbst.: 0.3163 g CO<sub>2</sub>, 0.0904 g H<sub>2</sub>O. — 0.1391 g Sbst.: 0.3035 g CO<sub>2</sub>, 0.0871 g H<sub>2</sub>O. — 0.1483 g Sbst.: 7.4 ccm N (25°, 764 mm). — 0.1426 g Sbst.: 7.0 ccm N (23°, 764 mm). — 0.9101 g Sbst.: 0.0972 g H<sub>2</sub>O. — 0.8400 g Sbst.: 0.0915 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>51</sub>H<sub>58</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub> + 6 H<sub>2</sub>O.Ber. C 59.61, H 6.89, N 5.47, H<sub>2</sub>O 10.53,

Gef. » 59.48, 59.50, » 6.99, 7.02, » 5.63, 5.59, » 10.69, 10.89.

0.1128 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.2763 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.1557 g Sbst.: 8.0 ccm N (18°, 766 mm).

C<sub>51</sub>H<sub>58</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 66.61, H 6.36, N 6.11.

Gef. » 66.80, » 6.96, » 6.08.

Mittels Chinin. Zur Auflösung der Dicarbonsäure (1 Mol.-Gew.) in viel siedendem Wasser wurde eine heisse alkoholische Lösung der Base (1 Mol.-Gew.) zugefügt und der Alkohol durch Kochen verjagt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden, sternförmige Aggregate von hexagonalem Habitus bildenden Krystalle wurden durch oftmaliges Umkrystallisiren unter Verlust gereinigt. Eine Löslichkeitsbestimmung des Salzes ergab, dass in 100 ccm der Lösung bei 16° 0.1376 g Salz gelöst sind. Nun wurde mit Ammoniak zersetzt und die Säure in der oben beschriebenen Weise isolirt. Schmp. 175°.

Drehvermögen: 0.2037 g Säure in Wasser zu 10 ccm gelöst. Drehung im 1 dm-Rohr bei Natriumlicht und 27°: +1.72°. Daraus spec. Drehung:  $[\alpha]_D^{27} = +84.420$ .

Analyse des Chininsalzes, welches aus 1 Molekül *trans*-Säure und 1 Molekül Chinin entstanden ist, also ein saures Salz repräsentirt, und lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser enthält, die bei 125° entweichen:

0.1123 g Sbst. (lufttrocken): 0.2520 g CO<sub>2</sub>, 0.0711 g H<sub>2</sub>O. — 0.1642 g Sbst.: 8.5 ccm N (23°, 762 mm). — 0.6640 g Sbst.: 0.0480 g H<sub>2</sub>O. — 0.3958 g Sbst.: 0.0295 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 61.16, H 7.00, N 5.73, H<sub>2</sub>O 7.35.

Gef. » 61.20, » 7.10, » 5.88, » 7.23, 7.45.

0.1105 g Sbst. (bei 125° getrocknet): 0.2674 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.03, H 6.67.

Gef. » 66.01, » 6.92.

Isolirung der *l-trans*-1.2-Dicarbonensäure.

Mittels Cinchonidin. 6 g *r*-Säure (1 Mol.-Gew.) und 13.56 g feingepulverter Base (1 Mol.-Gew.) wurden in 360 ccm kochendem Wasser gelöst. Nach 12 Stunden hatten sich 8.7 g Salz in Form von Drusen abgeschieden, welche durch sechsmaliges Umkrystallisiren unter Verlust gereinigt wurden. Die in der gewöhnlichen Weise daraus in Freiheit gesetzte *l-trans*-1.2-Cyclopropandicarbonensäure zeigte den Schmp. 175°.

Drehvermögen: 0.4034 g Säure in Wasser zu 20 ccm gelöst. Drehung im 2 dm-Rohr bei 27° und Natriumlicht:  $-3.41^{\circ}$ . Spec. Drehung:  $[\alpha]_D^{27^{\circ}} = -84.53^{\circ}$ .

Das Drehvermögen entsprach demnach der Erwartung. Die Säure erscheint als der Antipode der oben beschriebenen Rechtsform; sie besitzt gleiche optische Activität, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen.

Analyse des Cinchonidinsalzes, das durch Verbindung von 1 Molekül Säure und 1 Molekül Base entstanden ist und lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser enthält, die bei 125° entweichen:

0.1166 g Sbst. (lufttrocken): 0.2666 g CO<sub>2</sub>, 0.0759 g H<sub>2</sub>O. — 0.1512 g Sbst.: 8.3 ccm N (21°, 759 mm). — 0.4860 g Sbst.: 0.0380 g H<sub>2</sub>O. — 0.6555 g Sbst.: 0.0485 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>.N<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 62.55, H 7.02, N 6.10, H<sub>2</sub>O 7.83.

Gef. » 62.34, » 7.30, » 6.27, • 7.82, 7.40.

0.1214 g Sbst. (bei 125° getrocknet): 0.3028 g CO<sub>2</sub>, 0.0729 g H<sub>2</sub>O. -- 0.1433 g Sbst.: 8.5 ccm N (23°, 763 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>.N<sub>2</sub>. Ber. C 67.85, H 6.66, N 6.62.

Gef. • 68.01, » 6.73, » 6.75.

Aus der Mutterlauge des Brucinsalzes der *d*-Säure gelang es, durch schrittweises Eindampfen unter Verwerfen der ersten Abscheidungen schliesslich Krystallisationen zu erhalten, aus welchen ebenfalls reine *l*-Säure gewonnen werden konnte.

Drehvermögen: 0.2023 g Säure in Wasser zu 10 ccm gelöst; 27°, Natriumlicht. Drehung im 1 dm-Rohr:  $-1.71^{\circ}$ . Spec Drehung:  $[\alpha]_D^{27^{\circ}} = -84.53^{\circ}$ .

Aus der Mutterlauge des Chininsalzes der *d*-Form wurde in ganz ähnlicher Weise ebenfalls die reine *l*-Modification isolirt. Spec. Drehung:  $[\alpha]_D^{27^{\circ}} = -84.40^{\circ}$ .

Spaltung der *r*-1.1.2-Cyclopropantricarbonsäure.

Isolirung der dextrogyren Form mittels Brucin. Man benutzt das saure Salz, welches auf 1 Molekül Säure 2 Moleküle Base enthält. Die daraus gewonnene Säure zeigte den Zersetzungspunkt

187°; die spezifische Drehung änderte sich bei nochmaliger Reinigung durch das Brucinsalz nicht mehr.

0.2022 g Säure, gelöst in Wasser zu 10 ccm. 26°, Natriumlicht. Drehung im 1 dm Rohr: + 1.71°. Spec. Drehung:  $[\alpha]_D^{26} = + 84.57^\circ$ .

Die Analyse des Brucinsalzes, welches lufttrocken 4 Moleküle Krystallwasser enthält und bei 130° wasserfrei wird, ergab:

0.3422 g Sbst. (auf 130° erhitzt): 0.0233 g H<sub>2</sub>O. — 0.4539 g Sbst.: 0.0310 g H<sub>2</sub>O.

$C_{52}H_{58}O_{14}N_4 + 4 H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 6.97. Gef. H<sub>2</sub>O 6.81, 6.83.

0.1350 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.3214 g CO<sub>2</sub>, 0.0747 g H<sub>2</sub>O. — 0.1321 g Sbst.: 6.9 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{52}H_{58}O_{14}N_4$ . Ber. C 64.82, H 6.09, N 5.83.  
Gef. » 64.92, » 6.20, » 6.05.

Mittels Chinin. Das zur Isolirung verwendete Salz enthielt auf 1 Molekül Tricarbonsäure 2 Moleküle Base. Erst nach vielmaligem Umkrystallisiren und erneuter Behandlung der Säure mit Chinin gelang es schliesslich, den reinen *d*-Antipoden zu isoliren.

0.2027 g Säure, in Wasser zu 10 ccm gelöst. 25°, Natriumlicht. Drehung im 1 dm-Rohr: + 1.72°. Spec. Drehung:  $[\alpha]_D^{25} = + 84.84^\circ$ .

Das Chininsalz enthält lufttrocken 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 130° entweichen.

0.4626 g Sbst. (auf 130° erhitzt): 0.0196 g H<sub>2</sub>O. — 0.5851 g Sbst.: 0.0240 g H<sub>2</sub>O.

$C_{46}H_{54}O_{10}N_4 + 2 H_2O$ . Ber. H<sub>2</sub>O 4.20. Gef. H<sub>2</sub>O 4.24, 4.10.

0.1270 g Sbst. (bei 130° getrocknet): 0.3122 g CO<sub>2</sub>, 0.0757 g H<sub>2</sub>O. — 0.1420 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{46}H_{54}O_{10}N_4$ . Ber. C 67.08, H 6.63, N 6.83.  
Gef. » 67.05, » 6.68, » 6.75.

Die Isolirung der *l*-1.1.2-Cyclopropantricarbonsäure gelang mit Hilfe des Cinchonidinsalzes, das auf 1 Molekül Säure 1 Molekül Base enthält, nach vielem Umkrystallisiren, wobei die Ausscheidung des Salzes manchmal erst nach Impfen mit einigen Krystallen erfolgte.

0.2020 g Säure, gelöst in Wasser zu 10 ccm. 26°, Natriumlicht. Drehung im 1 dm-Rohr: — 1.71°. Spec. Drehung:  $[\alpha]_D^{26} = - 84.65^\circ$ .

Analyse des bei 130° getrockneten Cinchonidinsalzes:

0.1285 g Sbst.: 0.3013 g CO<sub>2</sub>, 0.0712 g H<sub>2</sub>O. — 0.1446 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{75}H_{78}O_7N_2$ . Ber. C 64.04, H 6.04, N 6.00.  
Gef. » 63.95, » 6.21, » 6.15.

Vergebliche Spaltungsversuche bei der *cis*-1.2- und 1.1-Cyclopropan-dicarbonensäure, sowie der *cis-trans*-1.2.3-Cyclopropan-tricarbonensäure.

Von der Ersterwähnten dieser Säuren wurden das Chinin- und das Brucin-Salz, von den beiden Letzterwähnten das Chinin- und das Cinchonidin-Salz näher untersucht<sup>1)</sup>; die daraus wiedergewonnenen Säuren erwiesen sich in allen Fällen als optisch-inactiv. Eine Spaltung war nicht zu erzielen.

#### 548. E. Erlenmeyer jun.:

#### Ueber die Condensation von $\alpha$ -Ketonsäuren mit Aldehyden durch Salzsäure resp. Natronhydrat.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Claisen und Claparède<sup>2)</sup>, sowie Baeyer und Drewsen<sup>3)</sup> haben gezeigt, dass bei der Condensation von Brenztraubensäure und aromatischen Aldehyden durch gasförmige Salzsäure  $\beta$ -,  $\gamma$ -ungesättigte Fällen  $\alpha$ -Ketonsäuren entstehen.

Ganz anders verhält sich bei derselben Condensationsmethode, wie ich mit einer Reihe von Schülern zeigen konnte, die Phenylbrenztraubensäure<sup>4)</sup>, indem dieselbe in allen bisher untersuchten Fällen  $\alpha$ -Oxolactone liefert.

Wie ich nun vor kurzem fand<sup>5)</sup>, lassen sich aromatische Aldehyde auch durch wässrige Natronlauge mit Brenztraubensäure condensiren; es entstehen hierbei prächtig gelb bis orangegelb gefärbte krystallinische Säuren, welche die Formel:



besitzen.

Die durch alkalische Condensation der Brenztraubensäure mit Benzaldehyd erhaltene Säure unterscheidet sich aber wesentlich von der gleich constituirten Säure von Claisen und Claparède.

Es war daher von Wichtigkeit, auch die Condensation der Phenylbrenztraubensäure mit aromatischen Aldehyden durch Natronlauge zu studiren, um zu sehen, ob auch hier verschiedene Producte entstehen.

Beim Zusammenbringen von 16 g Phenylbrenztraubensäure und 10 g Benzaldehyd mit 60 g einer Natronlauge von 10 pCt. erhält man nach längerem Schütteln eine nur blassgelb gefärbte Lösung, aus

<sup>1)</sup> Ausführliche Angaben siehe Inaugural-Dissertation von Richard von der Heide, Berlin 1905.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 14, 2472 [1881].      <sup>3)</sup> Diese Berichte 15, 2862 [1882].

<sup>4)</sup> Ann. d. Chem. 333, 160 [1904].      <sup>5)</sup> Diese Berichte 36, 2527 [1903].