

Die Anwesenheit von Glykolaldehyd ist somit festgestellt; auch wurde Dioxy-aceton in Form seines Methylphenylosazones, Schmp. 127°, isolirt. Dagegen wurde bisher vergeblich nach Glycerinaldehyd mit Wohl und Neuberg's Phloroglucinprobe¹⁾ gesucht.

Stockholms Högskola.

9. A. Bistrzycki und B. v. Siemiradzki: Ueber Kohlenoxyd-Abspaltungen im allgemeinen.

(Eingegangen am 19. December 1905.)

Während der letzten Jahre ist im unterzeichneten Laboratorium festgestellt worden, dass eine Reihe von tertiären Säuren beim Lösen in conc. Schwefelsäure mit überraschender Leichtigkeit Kohlenmonoxyd abspaltet, oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, in anderen Fällen erst bei mässigem Erwärmen. Diese Beobachtungen haben uns zunächst veranlasst, die uns bekannten Literaturangaben über andere Kohlenoxyd-Abspaltungen²⁾ zusammenzustellen, sowie ferner eine Reihe von Vorversuchen auszuführen, um uns darüber zu orientiren, ob auch gewisse darauthin noch nicht geprüfte Substanzen beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure Kohlenoxyd liefern.

Die bereits beschriebenen Kohlenoxyd-Abspaltungen lassen sich in 7 Gruppen eintheilen, die wir kurz besprechen wollen.

I. Abspaltung von Kohlenoxyd aus Ameisensäure und ihren nächsten Derivaten. Dass die Ameisensäure wie auch ihre Salze beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure Kohlenoxyd liefern, hat 1821 zuerst Döbereiner³⁾ beobachtet.

Statt der Schwefelsäure kann auch Chlorschwefel⁴⁾ oder Phosphorpentachlorid⁵⁾ angewandt werden. Den gleichen Zerfall erleidet die Ameisensäure, wenn sie 8 Stdn. auf 150—160° für sich erhitzt wird⁶⁾. Aehnlich spaltet sich ihr Methylester⁷⁾ beim Durchleiten seiner

¹⁾ Diese Berichte 33, 3104 [1900].

²⁾ Es handelt sich hier also um die Eliminirung von Carbonylgruppen, die in den Molekülen der betreffenden Substanzen bereits vorhanden sind, in Form von Kohlenoxyd, nicht um die Bildung desselben bei Oxydationsvorgängen.

³⁾ Schweigger-Meinecke's Journ. f. Chem. u. Phys. 32, 345 [1821].

⁴⁾ Fehling's Neues chem. Handwörterbuch I, 365.

⁵⁾ Roscoe-Schorlemmer. Ausf. Lebrb. d. org. Chem. I, 242.

⁶⁾ Engler u. Grimm, diese Berichte 30, 2922 [1897].

⁷⁾ Roscoe-Schorlemmer, l. c. I, 245.

Dämpfe durch ein glühendes Rohr in Kohlenoxyd und Methylalkohol, während der Aethylester¹⁾ beim Erhitzen auf 300° sowohl Kohlenoxyd, Wasser und Aethylen, wie auch Kohlendioxyd, Wasserstoff und Aethylen liefert. Eine Kohlenoxydabspaltung aus letzterem Ester durch Natrium oder Natriumäthylat hat bereits Geuther²⁾ beobachtet. Formamid³⁾ liefert bei raschem Erhitzen Kohlenoxyd und Ammoniak, daneben auch Wasser und Blausäure, und analog giebt Methylformamid⁴⁾ mit conc. Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd Kohlenoxyd und Methylamin, mit Zinkchlorid dagegen Kohlenoxyd, Ammoniak und Kohlenwasserstoffe.

II. Kohlenoxyd aus α -Oxysäuren und ihren Derivaten.

Erlenmeyer sen.⁵⁾ hat gezeigt, dass α -Oxysäuren beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Ameisensäure und einen Aldehyd zerfallen. Man darf daher annehmen, dass beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zunächst zwar die gleiche Spaltung eintritt, dass dann aber die gebildete Ameisensäure sofort in Kohlenoxyd und Wasser zerfällt. Das erste hierher gehörige Beispiel hat wieder Döbereiner⁶⁾ aufgefunden, der beim gelinden Erwärmen von Aepfelsäure mit Vitriolöl Kohlenoxyd erhielt. Bald darauf⁷⁾ constatirte er die Entwicklung des gleichen Gases bei der Einwirkung von fast siedender rauchender Schwefelsäure auf die Weinsäure. Genauere Angaben über diese Reactionen finden sich bei Dumas und Piria⁸⁾ und bei Bouchardat⁹⁾. Auf gleiche Weise entwickelten Robiquet¹⁰⁾ 1839 Kohlenoxyd aus der Citronensäure und Pelouze¹¹⁾ 1845 (bei 130°) aus der Milchsäure. Letzterer empfiehlt sogar diese Abspaltung von Kohlenoxyd als Darstellungsweise desselben. v. Pechmann¹²⁾ war der Erste, welcher diese Fähigkeit, Kohlenoxyd abzuspalten, als Characteristicum der α -Oxysäuren erkannte. Klinger und Standke¹³⁾ bestätigten diese

1) Engler u. Grimm, l. c. Dort auch Angaben über den Amylester.

2) Zeitschrift f. Chem. 1868, 655.

3) Roscoe-Schorlemmer, l. c. I, 246.

4) Linnemann, Sitzungsber. der Wiener Akad. II. Abt. 60, 47 [1869].

5) Diese Berichte 10, 635 (1877); vergl. 14, 1319 [1881].

6) Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 26, 276 [1819].

7) Gilbert's Ann. d. Phys. 72, 201 [1822].

8) Ann. d. Chim. et de Phys. [2] 5, 353 [1842].

9) Bull. Soc. chim. [2] 34, 495 [1880].

10) Ann. d. Chim. et de Phys. [1] 30, 229.

11) Ann. d. Chem. 53, 121. Bezüglich letzterer drei Säuren vergl. auch Vangel, diese Berichte 13, 356 [1880].

12) Diese Berichte 17, 2542 [1884]; vergl. Ann. d. Chem. 261, 153 [1891].

13) Diese Berichte 22, 1214 [1889].

Anschauung bezüglich der Mandelsäure, Benzilsäure und Diphenylenglykolsäure. Damit soll nicht gesagt sein, dass die Kohlenoxyd-
abspaltung stets quantitativ erfolge. Die Angaben darüber sind sehr
lückenhaft; doch haben z. B. bei der Benzilsäure letztere Autoren nach-
gewiesen, dass aus 2 Molekülen der Säure beim Lösen in conc.
Schwefelsäure nur ein Molekül Kohlenoxyd entwickelt wird, indem
eine unerwartet complicirte Reaction eintritt, während die Säure bei
längerem Erhitzen für sich auf 180° wesentlich im Sinne der Gleichung
(C₆H₅)₂C(OH).COOH = (C₆H₅)₂CO + CO + H₂O zerfällt, also eine
äquimoleculare Menge Kohlenoxyd liefert¹⁾.

Verhältnissmässig noch geringere Mengen Kohlenoxyd ergibt
nach unseren Versuchen die Diphenylenglykolsäure beim Er-
hitzen mit concentrirter Schwefelsäure bis auf 180°.

0.1950 g Sbst.: 8.6 ccm CO (16°, 706 mm). — 0.1830 g Sbst.: 7.0 ccm
CO (18°, 707 mm).

C₁₄H₁₀O₃ — CO. Ber. CO 12.39. Gef. CO 4.78, 4.13.

Gleichzeitig entwickelte sich auch Schwefeldioxyd, etwa 12, bezw.
15 ccm.

Diese wie auch alle weiteren, von uns angestellten Kohlenoxyd-
Abspaltungen wurden in der Weise vorgenommen, dass die betreffende
Substanz (0.2—0.3 g) mit 30—40 ccm reiner Schwefelsäure von 94 pCt.
in einem Kölbchen langsam erwärmt wurde, aus dem die Luft vorher
durch einen während der ganzen Operation im Gang gehaltenen Strom
von getrocknetem Kohlendioxyd verdrängt worden war; letzteres
wurde durch Erhitzen von Natriumbicarbonat entwickelt. Die aus
dem Zersetzungskölbchen tretenden Gase²⁾ wurden zunächst zur Ab-
sorption von Schwefeldioxyd durch eine kalt gehaltene concentrirte
Natriumbicarbonatlösung geleitet, dann im Azotometer von Schiff³⁾
über analytischer Kalilauge aufgefangen. Das so erhaltene Kohlen-
oxyd erwies sich stets als lufthaltig, wie dies auch R. Meyer und
Spengler⁴⁾ beobachtet haben. Wir liessen es (falls nicht anders an-
gegeben) durch ammoniakalische Kupferchlorür-Lösung absorbiren und
brachten den nicht aufgenommenen Antheil vom abgelesenen Kohlen-
oxydvolumen in Abzug⁵⁾. Die gefundenen Mengen von Schwefel-
dioxyd sind nicht constant. Sie hängen vielmehr, ausser von der

¹⁾ Auch beim Behandeln der Säure mit Phosphorpenoxyd entwickelt
sich Kohlenoxyd (Klinger und Standke).

²⁾ Manche Körper geben Kohlenoxyd so langsam ab, dass eine Gasent-
wickelung in der Schwefelsäurelösung kaum oder garnicht sichtbar wird.

³⁾ Diese Berichte 13, 885 [1880]. ⁴⁾ Diese Berichte 38, 951 [1905].

⁵⁾ Fast stets wurde in besonderen Versuchen überdies festgestellt, dass
das aufgefangene Gas mit rein blauer Flamme brannte.

Natur der Substanz auch von der Temperatur, der Dauer des Erhitzens u. a. ab. Wo wir sie anführen, geschieht es, um anzudeuten, ob in dem betreffenden Falle viel oder wenig Schwefeldioxyd entstanden ist, ob also zugleich mit der Abspaltung von Kohlenoxyd eine grössere oder geringere Oxydation der Substanz oder des Kohlenoxyds erfolgt ist.

Man könnte meinen, dass, sobald das Auftreten von Schwefeldioxyd eine Oxydation anzeigt, es zweifelhaft werde, ob das Entweichen von Kohlenoxyd thatsächlich eine Abspaltung von im Molekül der Verbindung präformirten Carbonylgruppen bedeute. Das Kohlenoxyd könnte dann ja auch einer blossen Oxydation des betreffenden Körpers oder aus ihm abgespaltener Atomgruppen entstammen.

Dagegen lässt sich aber geltend machen, dass die Kohlenoxyd-Entwicklung meist schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur begann und zwar vor dem Erscheinen von Schwefeldioxyd, und dass sie fast stets beendet war, während die Bildung von Schwefeldioxyd noch andauerte. Man kann das Auftreten von Schwefeldioxyd schon äusserlich mit ziemlicher Sicherheit daran erkennen, dass in der mit Kohlendioxyd gesättigten Natriumbicarbonatlösung neben den grossen Blasen der beiden Kohlenoxyde, welche sie durchstreichen, ganz kleine, langsam aufperlende Gasbläschen sichtbar werden, die herühren von dem Kohlendioxyd, das durch das Schwefeldioxyd freigemacht wird. Dämpfe von Schwefelsäure werden aus dem von uns angewandten Zersetzungskölbchen (besonderer Construction)¹⁾ selbst bei 270° nicht in die Bicarbonatlösung mit hinüber gerissen. — Wir erhitzen die Substanz mit der Schwefelsäure nicht nur, bis das Volumen des aufgefangenen Kohlenoxyds constant wurde, sondern noch mindestens 10—20° darüber hinaus (oft noch viel höher), um uns zu überzeugen, dass diese Constanz auch bei der höheren Temperatur bestehen blieb; jedoch bemühten wir uns, die Abspaltung bei möglichst niedriger Temperatur sich vollenden zu lassen.

Erfolgt die Abspaltung von Kohlenoxyd erst beim Erhitzen auf etwa 160° oder darüber, so ist es stets fraglich, ob wirklich die Gesamtmenge dieses Gases aufgefangen wird. Wir haben nämlich beobachtet, dass die concentrirte Schwefelsäure — ähnlich wie durch Wasserstoff²⁾ — auch durch eingeleitetes Kohlenoxyd schon von ungefähr 160° an reducirt wird. Beim langsamen Durchleiten von trockenem Kohlenoxyd durch 60 ccm Schwefelsäure, die auf 250—260° gehalten wurde, erhielten wir in einem Falle rund 21 ccm Schwefel-

¹⁾ Zu beziehen von der Firma Dr. Bender und Dr. Hobein in Zürich.

²⁾ Warner, Chem. News 28, 13 [1873].

dioxyd aus 400—500 ccm Kohlenoxyd, in einem zweiten Versuche rund 53 ccm Schwefeldioxyd bei Anwendung von ungefähr einem Liter Kohlenoxyd. Nascirendes Kohlenoxyd dürfte in noch höherem Maasse von der Schwefelsäure oxydirt werden.

Im Anschluss hieran haben wir Kohlenstoff in Form von sehr stark ausgeglühter, fein pulverisirter Zuckerkohle mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Hierbei bildete sich garkein Kohlen-Oxyd, sondern nur -Dioxyd neben Schwefeldioxyd und zwar wieder von ca. 160° an. Endtemperatur des Versuches 250°. Marchand ¹⁾ hat angegeben, dass bei der Einwirkung von heisser Schwefelsäure auf Holzkohle neben Kohlen-Dioxyd auch -Monoxyd, sowie in geringer Menge Kohlenwasserstoffe auftreten und zwar in stark wechselnden Verhältnissen. Näheres theilt er nicht mit.

Wenden wir uns nun zu den Oxysäuren zurück.

Ein käufliches Präparat von syrupförmiger Milchsäure (Kahlbaum), deren Titrirung 74.4 pCt. der Säure ergeben hatte, lieferte beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure bis auf 130° Kohlenoxyd reichlich, doch nicht quantitativ:

0.1560 g Sbst.: 26.3 ccm CO (18°, 706 mm). Etwa 3.6 ccm SO₂.

C₃H₆O₃ — CO. Ber. für 74.4-procentige Säure: CO 23.14. Gef. CO 18.14.

Wegen eintretender Schwärzung der Lösung wurde nicht höher erhitzt. Die Gasentwicklung begann schon bei etwa 35°.

Wie die Benzilsäure (s. oben) werden auch andere α -Oxysäuren beim Erhitzen für sich in gleicher Art wie durch concentrirte Schwefelsäure gespalten, indem Kohlenoxyd und Wasser (Ameisensäure) entweichen und der entsprechende kohlenstoffärmere Aldehyd (Keton) gebildet wird ²⁾.

Derivate von α -Oxysäuren sind bisher nur selten auf ihre Fähigkeit zur Kohlenoxydabspaltung untersucht worden. Eine solche tritt ein beim Destilliren von α -Phenoxy-zimmtsäure ³⁾. Wir haben in dieser Hinsicht die α -Methoxy-phenylessigsäure, C₆H₅.CH(OCH₃).COOH ⁴⁾, geprüft. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte unter Gasentwicklung mit gelber Farbe, die allmählich in Dunkelgrün und bereits bei etwa 100° in eine Schwärzung übergeht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 56, 217 [1845].

²⁾ Le Sueur, Journ. chem. Soc. 85, 827 [1904]; Blaise, Bull. Soc. chim. [3] 81, 483 [1904].

³⁾ Stoermer u. Biesenbach, diese Berichte 88, 1958 [1905].

⁴⁾ R. Meyer u. Boner, Ann. d. Chem. 220, 44 [1883].

0.2012 g Sbst.: 16.9 ccm CO (24.5°, 713 mm). Endtemp. 200°; ca. 31 ccm SO₂. — 0.2362 g Sbst.: 19.8 ccm CO (17°, 710 mm). Endtemp. 140°. — 0.2338 g Sbst.: 19.4 ccm CO (17°, 713 mm). Endtemp. 140°.

C₉H₁₀O₃ — CO. Ber. CO 16.87. Gef. CO 8.85, 9.11, 9.06.

Demnach ist annähernd ein Molekül Kohlenoxyd auf 2 Moleküle der Säure gebildet worden. — Verhältnissmässig weniger Kohlenoxyd ergab unter den gleichen Bedingungen die Mandelsäure selbst, die wir nun zum Vergleich heranzogen. Das Gas entwickelt sich hier von etwa 35° an. Die anfangs gelbliche Lösung färbt sich bei 60—70° dunkelgrün, schliesslich schwarz. Von ungefähr 140° an wurde die Bildung von Schwefeldioxyd beobachtet.

0.3370 g Sbst.: 23.9 ccm CO (22°, 720 mm). Endtemp. 180°. — 0.2292 g Sbst.: 13.1 ccm CO (18°, 690 mm). Endtemp. 160°. — 0.2545 g Sbst.: 15.6 ccm CO (15°, 710 mm). Endtemp. 170°.

C₈H₈O₃ — CO. Ber. CO 18.42. Gef. CO 7.64, 5.98, 6.72.

Auch complicirtere Aether der Glykolsäure werden unter Kohlenoxydentwicklung zersetzt, wie wir bei der *o*-Methoxy-Phenoxy-essigsäure, CH₃O.C₆H₄.O.CH₂.COOH, constatirten.

0.2415 g Sbst.: 22.6 ccm CO (21°, 707 mm). Endtemp. 160°; etwa 44 ccm SO₂. — 0.2240 g Sbst.: 19.4 ccm CO (16.5°, 710 mm). Endtemp. 185°.

C₉H₁₀O₄ — CO. Ber. CO 15.38. Gef. CO 9.94, 9.43.

Das Kohlenoxyd erscheint erst von 100—110° an, indem die Lösung sich schwärzt.

Aehnlich wie die α -Oxysäuren zerfällt nach R. Meyer und Boner (l. c.) die Phenylchloroessigsäure, wenn sie mit rauchender Salzsäure im Rohr höher als auf 130° erhitzt wird:



Es interessirte uns nun, das Verhalten einer α -Aminosäure, des α -Alanins, gegen heisse concentrirte Schwefelsäure kennen zu lernen. Es erwies sich gegen diese recht beständig. Die Lösung blieb auch beim Erhitzen farblos. Erst von ungefähr 180° an begann eine stärkere Entwicklung von Kohlenoxyd. Ob dasselbe aber der Carboxylgruppe entstammte oder durch eine Oxydation der Methylengruppe gebildet wurde — was bei der hohen Temperatur (bis 235°) wohl möglich wäre — muss dahingestellt bleiben.

0.2480 g Sbst.: 32.5 ccm CO (17°, 705 mm). Daneben etwa 133 ccm SO₂.

C₃H₇O₂N — CO. Ber. CO 31.46. Gef. CO 14.14.

Zum Vergleich wurde auch käufliches β -Alanin (von Schuchardt) in derselben Weise behandelt. Es ergab dabei (bis 230°) weder Kohlenoxyd noch Schwefeldioxyd.

III. Kohlenoxyd aus Oxalsäure und ihren directen Abkömmlingen. Auch in dieser Gruppe hat Döbereiner die ersten Kohlenoxydabspaltungen beobachtet. Er theilte 1816 mit¹⁾, dass oxalsaures Blei- oder Eisen-Oxyd beim Zerlegen in der Wärme Kohlen-Dioxyd und -Monoxyd in verschiedenen Verhältnissen geben, ferner 1818²⁾, dass die Oxalsäure oder ihre Alkalisalze mit rauchendem Vitriolöl die beiden Kohlenoxyde zu gleichen Volumen liefern³⁾. Später wurde festgestellt, dass auch die freie Oxalsäure entweder beim Erhitzen^{3a)} oder unter der Einwirkung von Licht in Gegenwart von Uransalzen⁴⁾ Kohlenoxyd abspaltet. Aehnlich wie Schwefelsäure wirken Phosphor-Pentachlorid oder -Trichlorid auf Oxalsäure⁵⁾.

Durch Erhitzen von Oxalester mit Natriumäthylat wird unter Entwicklung von Kohlenoxyd Kohlensäureester gebildet⁶⁾, während beim Erhitzen von Oxalester für sich auf 200–250° ausser Kohlen-Oxyd das -Dioxyd, Wasser und Aethylen erhalten wurden⁷⁾. Oxamid wird durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in Ammoniumsulfat und gleiche Raumtheile Kohlen-Monoxyd und -Dioxyd übergeführt⁸⁾. Wir haben uns von dem fast quantitativen Verlaufe dieses Processes bezüglich des Kohlenoxyds überzeugt:

0.2370 g Sbst.: 62.6 ccm CO (19°, 710 mm). Endtemperatur 140°.

$C_2H_4O_2N_2 - CO$. Ber. CO 31.82. Gef. CO 28.46.

Daneben trat etwas Schwefeldioxyd (3.6 ccm) auf.

IV. Kohlenoxyd aus weiteren α -Dicarbonylverbindungen. Die einfachsten hierher gehörigen Fälle betreffen Verbindungen, die sich von der Oxalsäure theoretisch durch den Austausch eines Hydroxyls gegen Alkyl oder Aryl ableiten.

Die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Brenztraubensäure liefert bei 150° Kohlendioxyd und Acetaldehyd⁹⁾.

1) Schweigger's Journ. für Chem. u. Phys. 16, 106.

2) Ebenda 23, 68.

3) Vergl. auch Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. [2] 33, 110 [1826].

3a) Gay-Lussac, ebenda [2] 46, 218 [1831].

4) Seekamp, Ann. d. Chem. 122, 113 [1862]; vergl. Ebelmen, Ann. de Chim. et de Phys. [3] 5, 198 [1842], und Nièpce de St.-Victor und Corvisart, Compt. rend. 1859, Sept. 21.

5) Gerhardt, Jahresber. 1852, 443; Hurtzig u. Geuther, Ann. d. Chem. 111, 171 [1859].

6) Dittmar u. Cranston, diese Berichte 2, 716 [1869].

7) Engler u. Grimm, ebenda 30, 2923 [1897]; vergl. W. Wislicenus, ebenda 28, 814 [1895].

8) Föhling's Handwörterbuch IV, 953; vergl. Franchimont, Rec. Pays-Bas 4, 195 [1885].

9) Beilstein u. Wiegand, diese Berichte 17, 841 [1884].

Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Brenztraubensäure, wie wir gefunden haben, der Hauptsache nach schon bei 60—80° zersetzt. Wir verwandten ein durch fractionirte Destillation im Vacuum gereinigtes, bei 11—12° schmelzendes Präparat der Säure.

0.2470 g Sbst.: 58.0 ccm CO (18°, 715 mm). Endtemperatur 150°.

$C_3H_4O_3 - CO$. Ber. CO 31.82. Gef. CO 25.59.

Ganz quantitativ war die Reaction also nicht verlaufen; wohl aber ist dies der Fall bei der Benzoyl-ameisensäure, die nach Claisen¹⁾ durch concentrirte Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen glatt in Benzoësäure und Kohlenoxyd gespalten wird, dem nur Spuren von Kohlendioxyd beigemischt sind. Wir können diese Angabe bestätigen.

0.2710 g Sbst.: 46.5 ccm CO (17°, 697 mm). Endtemperatur 130°; etwa 2.3 ccm SO₂.

$C_3H_6O_3 - CO$. Ber. CO 18.66. Gef. CO 18.31.

Die gleiche Zersetzung erleidet die Säure der Hauptsache nach auch beim Destilliren (Claisen²⁾). Eingehend studirte W. Wislicenus die durch Erhitzen bewirkte Kohlenoxydspaltung des Oxal-essigesters und seiner Derivate³⁾, ebenso die analogen Zersetzungen der Benzoyl-brenztraubensäure und ihrer Abkömmlinge⁴⁾. Aehnlich zerfällt nach Anschütz und Pauly⁵⁾ der Dioxobernsteinsäureester, $C_2H_5OOC.CO.COOC_2H_5$, beim Erhitzen unter Abspaltung von einem oder von zwei Molekülen Kohlenoxyd.

Minder vollständig ist die Kohlenoxyd liefernde Spaltung der α -Diketone, z. B. des Ketipinsäureesters, $C_2H_5OOC.H_2C.CO.CO.CH_2.COOC_2H_5$, bei 200—250°, nach W. Wislicenus⁶⁾. Auch ein α -Ketonalkohol, das Benzoin, spaltet bei 280° Kohlenoxyd, wenn auch nur in geringem Maasse ab⁷⁾, sehr viel reichlicher aber beim Erhitzen mit Palladiummohr⁸⁾. Endlich gehört hierher die glatte Abspaltung von Kohlenoxyd, welche das Lacton der Oxyphenanthryl-glyoxylsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt erfährt⁹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 12, 631 [1879]. ²⁾ Ebenda 10, 1667 [1877].

³⁾ Diese Berichte 27, 793, 1093 [1894]; 28, 811 [1895]; 31, 551, 624 [1898]; 35, 760 [1902]. Ann. d. Chem. 285, 20 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte 27, 793, Anm. 1 [1894]; 28, 813 [1895].

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1304 [1894].

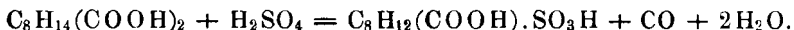
⁶⁾ Diese Berichte 28, 813 [1895].

⁷⁾ Engler u. Grimm, ebenda 30, 2923 [1897].

⁸⁾ Knoevenagel u. Tomaszewski, ebenda 36, 2830 ff. [1903].

⁹⁾ R. Meyer u. Spengler, ebenda 38, 950 [1905].

V. Kohlenoxyd aus tertiären Säuren. Die erste Kohlenoxydabspaltung aus einer tertiären Säure beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure ist von Ph. Walter¹⁾ beobachtet worden, und zwar bei der zugleich tertiären und secundären Camphersäure, die hierbei in Sulfocamphylsäure übergeht:



Die Natur der Reaction²⁾ ist noch nicht sicher bekannt, ebenso wenig die Constitution der Sulfocamphylsäure³⁾. Wir haben uns davon überzeugt, dass die Menge des Kohlenoxyds der von der obigen Gleichung geforderten entspricht. Daneben tritt, wie schon Koenigs und Hoerlin⁴⁾ angegeben haben, etwas Schwefeldioxyd auf. Wir verwandten nicht rauchende, sondern, wie immer, concentrirte Schwefelsäure (94 pCt.). Temperatur 60—80°.

0.2080 g Subst.: 25.8 ccm CO (17°, 718 mm). Daneben ca. 8 ccm SO₂.

C₁₀H₁₆O₄ — CO. Ber. CO 14.00. Gef. CO 13.64.

Erst 1899 wurde, soweit uns bekannt, der zweite hierher gehörige Fall entdeckt, indem nämlich Bistrzycki mit Nowakowski⁵⁾ und mit Herbst⁶⁾ die quantitative Entwicklung von Kohlenoxyd beim Uebergiessen von *p*-Oxy-triphenylessigsäure mit concentrirter Schwefelsäure von Zimmertemperatur beobachteten. Bei dem eingehenden Studium dieser Reaction⁷⁾ zeigte sich, dass sie bei allen (etwa 20) untersuchten tertiären Säuren und zwar meist leicht eintritt, so bei der Triphenylessigsäure und verschiedenen Substitutionsproducten derselben, den Alkyldiarylessigsäuren⁸⁾, Dialkylarylessigsäuren und der Trimethylessigsäure⁹⁾. Wenn — wie bei der Oxyphenyldiphenylessigsäure, (C₆H₄)₂C(COOH)·C₆H₄·OH — die Abspaltung von Kohlenoxyd nicht annähernd quantitativ verlief, so liess

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. [2] 74, 38 [1840]; 75, 212 [1840] (hier mit Phosphorperoxyd); [3] 5, 187 [1842], und besonders 9, 177 [1843].

²⁾ Ueber die historische Bedeutung derselben vergl. Schorlemmer, Ursprung und Entwicklung der organischen Chemie, Braunschweig, 1889; S. 38.

³⁾ Vergl. Aschan, Chemie der alicyclischen Verbindungen. Braunschweig, 1905; S. 572.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 812 [1893].

⁵⁾ Ebenda 34, 3064 [1901]; vergl. Nowakowski's Inaug.-Diss. Freiburg, Schweiz, 1899, S. 45.

⁶⁾ Diese Berichte 34, 3074 [1901].

⁷⁾ Literaturzusammenstellung ebenda 38, 839, Anm. 1 [1905].

⁸⁾ Bistrzycki u. Reintke, ebenda, S. 840 ff.

⁹⁾ Abgeschlossene, jedoch noch nicht veröffentlichte Versuche von Bistrzycki u. Mauron. Vergl. Chem.-Ztg. (Coethen) 29, 7 [1905].

sich das dadurch erklären, dass das Carboxyl dieser Säuren an sich sehr locker gebunden ist und leicht Kohlendioxyd verliert¹⁾. Die nach der Eliminierung von Kohlenoxyd hinterbleibenden Reactionsproducte wurden in den meisten Fällen von Bistrzycki und seinen Mitarbeitern genau untersucht.

Hier sei noch eine tertiäre Säure genannt, die sich durch grosse Leichtigkeit der Kohlenoxydabgabe auszeichnet, die *m*-Chlor-*p*-oxytriphenylessigsäure. Ihre Darstellung beschreiben wir am Schlusse. Sie liefert, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, schon bei 23° fast die ganze äquimolekulare Menge Kohlenoxyd.

0.1533 g Sbst.: 12.2 ccm CO (23°, 713 mm). Endtemperatur 120°.

$C_{20}H_{15}O_3Cl - CO$. Ber. CO 8.27. Gef. CO 8.45.

Schwefeldioxyd trat auch nicht spurenweise auf.

Auch aus der ditertiären Camphoronsäure, $(CH_3)_2C(COOH)C(CH_3)(COOH).CH_2.COOH$, lässt sich Kohlenoxyd erhalten, allerdings erst bei verhältnissmässig hoher Temperatur und unter reichlicher Bildung von Schwefeldioxyd:

0.2030 g Sbst.: 36.2 ccm CO (18°, 717 mm). Endtemperatur 210°. (SO_2 nicht bestimmt.) — 0.1950 g Sbst.: 33.6 ccm CO (17°, 718 mm). Endtemperatur 190°, ca. 78 ccm SO_2 .

$C_9H_{14}O_6 - CO$. Ber. CO 12.84. Gef. CO 19.48, 18.95.

Die Menge des erhaltenen Kohlenoxyds liegt fast genau zwischen der mono und der bi-molekularen. Hier, wie auch bei den noch anzuführenden Versuchen, wurde das in der Schwefelsäure verbleibende Reactionsproduct bis jetzt noch nicht isolirt.

Als tertiäre Säuren sind auch die Dialkylmalonsäuren zu betrachten, von denen nur die Dimethyl-malonsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wurde. Bei ca. 150° begann die Lösung sich dunkel zu färben und Schwefeldioxyd aufzutreten. Zwischen 160° und 180° entwickelte sich die Hauptmenge des Kohlenoxyds.

0.1435 g Sbst.: 21.2 ccm CO (16°, 720 mm). Endtemperatur 230°; ca. 95 ccm SO_2 . — 0.1820 g Sbst.: 27.0 ccm CO (16°, 722 mm). Endtemperatur 200°; ca. 83 ccm SO_2 . — 0.2005 g Sbst.: 29.8 ccm CO (18°, 709 mm). Endtemperatur 230°.

$C_5H_8O_4 - CO$. Ber. CO 21.21. Gef. CO 16.36, 16.86, 16.06.

Von Derivaten tertiärer Säuren haben wir bisher nur einen Ester und zwei Lactone geprüft. Der Diphenyl-*p*-tolyl-essigsäuremethylester (vergl. den Anhang) löst sich in concentrirter Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur mit Orangefärbung und

¹⁾ Demnächst zu veröffentlichende Versuche von Bistrzycki und F. v. Weber.

unter bald beginnender schwacher Kohlenoxydentwicklung. Beim Erwärmen wird letztere intensiver, indem die Färbung in roth übergeht.

0.1840 g Sbst.: 14.0 ccm CO (18.5^o, 709 mm). Endtemperatur 160^o.

C₂₂H₂₀O₂ — CO. Ber. CO 8.86. Gef. CO 8.20.

Von etwa 150^o an geringe Entwicklung von Schwefeldioxyd. Sehr wahrscheinlich ist vor der Kohlenoxydabspaltung eine Verseifung des Esters eingetreten.

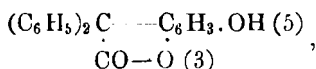
Viel widerstandsfähiger erwiesen sich zwei Lactone von Oxytriphenylessigsäuren. Während die *p*-Oxytriphenylessigsäure beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure von gewöhnlicher Temperatur so leicht Kohlenoxyd abgibt, dass die Lösung aufschäumt, was man als hübschen Vorlesungsversuch¹⁾ zeigen kann, lässt das *p*-Kresyldiphenylessigsäurelacton²⁾ selbst beim Erhitzen mit der Schwefelsäure lange Zeit kein Gas entweichen. Es löst sich zwar in der warmen Säure mit anfangs gelblicher, später bordeauxrother Farbe, aber erst bei ca. 200^o tritt eine geringe Menge Kohlenoxyd (neben Schwefeldioxyd) auf.

0.2455 g Sbst.: 5.7 ccm CO (17.5^o, 697 mm). Endtemp. 210^o.

C₂₁H₁₆O₃ — CO. Ber. CO 9.33. Gef. CO 2.47³⁾.

Die erkaltete schwefelsaure Lösung liefert beim Eingiessen in Wasser keinen Niederschlag.

Das zweite untersuchte Lacton war der von H. v. Liebig aufgefundene und als 3.5-Dioxytritansäurelacton bezeichnete⁴⁾ Körper,



für dessen gefällige Uebersendung wir Hrn. Dr. Hans v. Liebig zu bestem Danke verpflichtet sind. Der Entdecker dieses Lactons hat bereits Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade 7 Stunden lang darauf einwirken lassen, ohne eine Kohlenoxydabspaltung wahrzunehmen. Vielmehr bildete sich unter Aufspaltung des Lactonringes

¹⁾ 2 g Oxyssäure werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen (Inhalt 70 ccm) mit 20 ccm Schwefelsäure übergossen. Beim Umschwenken löst sich die Oxyssäure unter Bildung eines gelben, weithin sichtbaren Schaumes, der herausquillt und in einer untergesetzten Glasschale aufgefangen wird.

²⁾ Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte **34**, 3071 [1901].

³⁾ In diesem Falle wurde die dem Kohlenoxyd stets beigemischte Luft (meist ca. 1.3 ccm) nicht in Abzug gebracht.

⁴⁾ Nach Fries und Kohlhaas (Dissert. des Letzteren, Marburg 1905, S. 10) ist diese Verbindung ein 2.4-Dioxyllacton (also ein γ -Lacton).

eine Carbonsulfosäure¹⁾. Diese Beobachtung überrascht uns nicht; sie steht insofern mit unseren Erfahrungen im Einklang, als auch sie zeigt, dass Lactone von tertiären Phenolsäuren gegen Schwefelsäure recht beständig sein können, was für die freien, nicht lactonisirbaren tertiären Säuren in der Regel nicht zutrifft. Allein auch letztere werden verschieden leicht zersetzt, die Trimethyllessigsäure z. B. erst bei etwa 110° (nach Bistrzycki und Mauron). Dass eine Carbonsulfosäure, wie die oben erwähnte, verhältnissmässig beständig sein würde, haben wir erwartet. Wird ja doch die gleichfalls negative Substituenten enthaltende Dibrom-*p*-oxytriphenyllessigsäure²⁾ merklich schwerer zersetzt als die nicht bromirte Säure. Ganz beständig ist aber auch das obige Dioxytritansäurelacton nicht. Als wir es mit der concentrirten Schwefelsäure in der gleichen Weise wie das vorhergehende Lacton erhitzten, begann schon um 100° eine schwache Kohlenoxydentwicklung, die bei weiterem Erhitzen einen nicht unbedeutenden Grad erreichte.

0.2674 g Subst.: 9.8 ccm CO (17°, 704 mm). Endtemp. 165°: ca. 5 ccm SO₂.
C₂₀H₁₄O₃ — CO. Ber. CO 9.27. Gef. CO 3.95.

Die zunächst gebildete Oxycarbonsulfosäure spaltet also bei höherer Temperatur gleichfalls Kohlenoxyd ab.

Bisher ist uns sonach keine tertiäre Säure bekannt, bei der eine — mehr oder minder beträchtliche — Abspaltung von Kohlenoxyd beim [Lösen in oder] Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure ausbliebe. Unter tertiären Säuren verstehen wir aber nur solche, in welchen das die Carboxylgruppe tragende Kohlenstoffatom an drei Alkyle oder Aryle³⁾ gebunden ist. Säuren, wie die Benzoësäure, in denen das Carboxyl direct am Benzolkern haftet, gehören also nicht hierher, wenn sie auch — bei Annahme der Benzolformel von Claus — mit den tertiären Säuren (im obigen Sinne) vergleichbar sind. Die Benzoësäure ist selbst gegen rauchende Schwefelsäure sehr beständig. Beim Erhitzen mit 70 pCt. Anhydrid enthaltender Schwefelsäure auf 250° im Druckrohr giebt sie nach Hohenemser⁴⁾ Disulfobenzoësäure in einer Ausbeute von 80 pCt. der theoretischen. Ihr Carboxyl wird dabei also nicht tangirt.

Erinnert man sich der »eine neue Behandlung des Benzolproblems« einschliessenden Ausführungen V. Meyer's⁵⁾ über die Analogie der Tri-

1) Journ. für prakt. Chem., N. F. **72**, 107, 131, 164 [1905].

2) Bistrzycki und Herbst, diese Berichte **34**, 3078 [1901]; vergl. auch **36**, 3569 [1903].

3) Die auch Substituenten enthalten können.

4) Diese Berichte **35**, 2305 [1902].

5) Heyl und V. Meyer, diese Berichte **28**, 2776 [1895].

phenylessigsäure mit den eigentlich aromatischen Säuren (deren Carboxyl im Kern steht), so ist die Feststellung der grossen Verschiedenheit im Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure nicht ohne Interesse.

Es erhob sich nun die Frage: Tritt die Kohlenoxydabspaltung nur bei tertiären oder auch bei secundären und primären Säuren auf?

VI. Kohlenoxyd aus secundären und primären Säuren, die nicht den Gruppen II und IV angehören. — Hierauf bezügliche Literaturangaben sind uns nicht bekannt. Wir haben bislang nur wenige Versuche in dieser Gruppe angestellt. Sie haben uns gezeigt, dass es in der That primäre und secundäre Säuren giebt, die, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, Kohlenoxyd abspalten. Die Reaction geht aber bei den daraufhin geprüften secundären Säuren schwerer und unvollständiger vor sich als bei den entsprechenden tertiären; bei den drei untersuchten primären Säuren tritt sie in noch weit geringerem Maasse oder garnicht ein. Wir werden es uns angelegen sein lassen, unsere Ermittlungen in dieser Gruppe zu erweitern und zu vertiefen.

Besonders interessant scheinen uns die bei der *p*-Oxydiphenyl¹⁾ und der Diphenyl-Essigsäure erhaltenen Zahlen, weil sie den Einfluss erkennen lassen, den der Ersatz einer Phenylgruppe der tertiären Säuren durch ein Wasserstoffatom ausübt. Bei der Triphenylessigsäure²⁾ und ihrem *p*-Oxyderivat³⁾ verläuft die Reaction nämlich quantitativ.

Die *p*-Oxy-diphenylessigsäure löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit blassgelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelorange, schliesslich in Rothbraun übergeht. Schon von ungefähr 55° an entwickelt sich Kohlenoxyd, wenn auch bis etwa 120° nur in geringem Maasse (ca. 2.5 ccm), dann aber, unter gleichzeitigem Auftreten von Schwefeldioxyd, reichlicher. Die erkaltete Schwefelsäurelösung scheidet beim Eingiessen in Wasser keinen Niederschlag aus.

0.2145 g Sbst.: 17.3 ccm CO (17.5°, 714 mm). Endtemp. 170°.

$C_{14}H_{12}O_3$ — CO. Ber. CO 12.28. Gef. CO 8.80.

¹⁾ Bistrzycki und Flatau, diese Berichte 30, 125 [1897].

²⁾ Bistrzycki und Gyr, diese Berichte 38, 839 und 1822 [1905].

³⁾ Die noch nicht mitgetheilten Zahlen für die *p*-Oxy-triphenylessigsäure sind:

0.2422 g Sbst.: 19.7 ccm CO (17°, 724 mm). Endtemp. 140°. Spur SO₂.

$C_{20}H_{16}O_3$ — CO. Ber. CO 9.21. Gef. CO 9.03.

Etwa $\frac{7}{8}$ des Kohlenoxyds entwickeln sich schon bei Zimmertemperatur. Beim Eingiessen der erhitzten und wieder erkalteten Lösung erhält man kein *p*-Oxytriphenylcarbinol (diese Berichte 34, 3073 [1901]) mehr, offenbar wegen eingetretener Sulfonirung.

Eine zweite Bestimmung ergab eine fast identische Kohlenoxyd-Zahl.

Die Diphenyl-essigsäure giebt eine grünlich-gelb gefärbte Schwefelsäurelösung, die beim Erhitzen gelblichbraun wird¹⁾.

0.2595 g Sbst.: 20.6 ccm CO (20°, 718 mm). Endtemp. 180°; ca. 43 ccm SO₂.

C₁₄H₁₂O₂ — CO. Ber. CO 13.21. Gef. CO 8.61.

Viel weniger Kohlenoxyd (neben Schwefeldioxyd) lieferte die Phenyl-essigsäure.

0.2080 g Sbst.: 5.6 ccm CO (18°, 714 mm).

C₈H₈O₂ — CO. Ber. CO 20.59. Gef. CO 2.93.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Palmitinsäure ergab wohl auch eine nicht unbedeutliche Menge Kohlenoxyd und zwar im wesentlichen zwischen 160° und 180°, jedoch wird diese Säure unter sehr reichlicher Bildung von Schwefeldioxyd schon vorher so stark verkohlt, dass die Natur der Kohlenoxydentwicklung ganz unsicher ist.

0.2310 g Sbst.: 8.2 ccm CO (16°, 716 mm). Endtemp. 250°; ca. 387 ccm SO₂. — 0.4025 g Sbst.: 12 ccm CO (17°, 719 mm). Endtemp. 250°.

C₁₆H₃₂O₂ — CO. Ber. CO 10.94. Gef. CO 3.89, 3.28.

Bei der ersten dieser beiden Abspaltungen und den zwei vorhergehenden wurde das Kohlenoxyd nicht auf seinen Luftgehalt geprüft, sondern verbrannt. Es brannte mit rein blauer Flamme.

Die *o*-Hydrocumarsäure ergab garkein Kohlenoxyd und nur Spuren von Schwefeldioxyd bei einer Endtemperatur von 230°.

Hier sei erwähnt, dass Vangel²⁾ beim Erhitzen der Stearinsäure sowie der Benzoësäure mit syrupdicker Phosphorsäure weder Kohlenoxyd noch Kohlendioxyd erhielt.

VII. Kohlenoxyd aus Ketonen und Aldehyden.

Die hierher gehörigen Abspaltungen sind ganz vereinzelt und theilweise von fraglicher Natur. Als bemerkenswertheste unter ihnen erscheint uns die Zersetzung³⁾ des α -Brom- α -Propionyl-Phenyl-essigesters (beim Destilliren mit Wasserdampf) in Kohlenoxyd, Bromwasserstoff und Methylatropasäureester: CH₃.CH₂.CO.CBr(C₆H₅).CO₂R \longrightarrow CH₃.CH:C(C₆H₅).CO₂R.

Leitet man Dämpfe von Alkohol durch ein auf 820—830° erhitztes Glasrohr, so zerfällt er zunächst im Wasserstoff und Al-

¹⁾ Anmerkung bei der Correctur: Mit rauchender Schwefelsäure übergossen, giebt die Diphenylessigsäure schon bei Zimmertemperatur eine ziemlich stürmische Kohlenoxydentwicklung. Aus der schwefelsauren Lösung haben wir ein Product vom Schmelzpunkt des Benzhydroläthers isolirt.

²⁾ Diese Berichte 13, 355 [1880].

³⁾ Dimroth und Feuchter, ebenda 36, 2252 [1903].

dehyd, welch' letzterer sich grösstentheils in Methan und Kohlenoxyd spaltet¹⁾.

Erhitzt man Benzaldehyd mehrere Stunden auf seinen Siedepunkt in Gegenwart von Palladiummohr, so erhält man gleichfalls Kohlenoxyd, jedoch nur in sehr geringer Menge²⁾.

Wir haben beim Erhitzen von Pentadecyl-*p*-tolylketon mit concentrirter Schwefelsäure auf 240° eine geringe Abspaltung von Kohlenoxyd (noch nicht 2 pCt.; ber. 8.75 pCt.) festgestellt neben sehr reichlicher Bildung von Schwefeldioxyd.

Vermuthlich ist auch das bei langem Erhitzen von Campher auf 360° entwickelte Gas Kohlenoxyd³⁾.

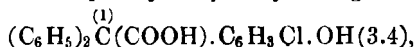
Grössere Mengen von Kohlenoxyd entstehen bei der Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium⁴⁾, jedoch höchst wahrscheinlich nicht durch directe Abspaltung bereits vorhandener Carbonylgruppen, sondern durch einen Oxydationsvorgang.

Das Gleiche gilt allem Anscheine nach für die seit langem bekannte Bildung von Kohlenoxyd (neben Kohlen- und Schwefel-Dioxyd) bei starkem Erhitzen von Rohrzucker mit concentrirter Schwefelsäure⁵⁾, während das bei der trocknen Destillation von Rohr- oder Trauben-Zucker entwickelte Kohlenoxyd seine Entstehung einer sehr complicirt verlaufenden Abspaltung verdankt, die zugleich auch Kohlendioxyd, Methan, Aethylen, Acetylen und vieles andere liefert⁶⁾.

Anhang.

Im Vorstehenden wurden zwei bisher noch nicht beschriebene Verbindungen genannt, über die Folgendes zu bemerken ist:

m-Chlor-*p*-oxy-triphenylessigsäure,



wurde durch Condensation von Benzilsäure (10 g) mit *o*-Chlorphenol

¹⁾ Ipatjew, ebenda 34, 3581 [1901]; vergl. auch M. Berthelot, ebenda 7, 1648 [1874].

²⁾ Knoevenagel und Heckel, diese Berichte 36, 2830 [1903].

³⁾ de Montgolfier, Ann. de Chim. et de Phys. [5] 14, 64 [1878]; A. Haller in Wurtz' Dictionnaire, II. Suppl., 2, 896.

⁴⁾ Hofer, diese Berichte 33, 651, 655 [1900].

⁵⁾ Filhol, Ann. d. Chem. 56, 219 [1845]; Marchand, ebenda 60, 262 [1846].

⁶⁾ Vergl. Tollens, Handb. der Kohlenhydrate. II. Aufl. Bd. I, S. 129 (Rohrzucker), S. 46 (Traubenzucker).

(6 g) bei Gegenwart von Zinntetrachlorid (12 g) in siedender Benzollösung (60 ccm) erhalten. Kochdauer 20 Minuten. Die Verarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte in der für die analoge Phenolcondensation angegebenen Art¹⁾. Farblose, mikroskopische Täfelchen aus Benzol + Ligroin. Schmp. 189°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig schon in der Kälte, sowie in siedendem Benzol. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Kohlenoxydentwicklung mit Gelborangefarbe, die beim Erwärmen in ein bräunliches Roth übergeht.

0.2103 g Sbst.: 0.0874 g AgCl.

$C_{20}H_{15}O_3Cl$. Ber. Cl 10.48. Gef. Cl 10.29.

Die Ausbeute an Säure lässt zu wünschen übrig, da ein nicht saures, chlorfreies Nebenproduct entsteht, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist.

Diphenyl-*p*-tolyl-essigsäure-methylester,

$(C_6H_5)_2C(CO_2CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$,

erhielten Bistrzycki und K. Wehrbein²⁾, indem sie 1.5 g Diphenyl-*p*-tolylessigsäure mit 0.32 g Kaliumhydroxyd, 0.9 g Methyljodid und 5 ccm Methylalkohol 6 Stunden im Druckrohr auf 100° erhitzen. Farblose, längliche, mikroskopische Tafeln, vielfach Durchkreuzungszwillinge bildend (aus Methylalkohol). Schmp. 135°. In den meisten organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte sehr leicht löslich, in siedendem Methylalkohol ziemlich leicht.

0.1718 g Sbst.: 0.5258 g CO₂, 0.0988 g H₂O.

$C_{22}H_{20}O_2$. Ber. C 83.54, H 6.33.

Gef. » 83.47, » 6.39.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Wir bitten, uns auf Kohlenoxydabspaltungen, die im Vorstehenden nicht genannt sind, gefälligst aufmerksam zu machen.

Freiburg, Schweiz. I. Chem. Laboratorium der Universität.

¹⁾ Bistrzycki und Nowakowski, diese Berichte. 34, 3064 [1901].

²⁾ Vergl. diese Berichte 34, 3081 [1901].