

## 2. G. Schroeter: Über $\beta$ -Alkyl-zimtsäuren.

(3. Mitteilung)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1907.)

In meiner ersten und zweiten Mitteilung<sup>1)</sup> über diesen Gegenstand habe ich gezeigt, daß die früher nicht bekannte Klasse der  $\beta$ -alkylierten Zimtsäuren sehr leicht und in meist guter Ausbeute erhalten werden kann, wenn man auf die aromatischen Ketone die Halogenessigester in Benzollösung bei Gegenwart von Zink oder Magnesium (vergl. l. c., S. 1091) einwirken läßt und die gewonnenen Produkte weiter in geeigneter Weise aufarbeitet.

Ich habe am Schluß meiner letzten Mitteilung weitere Untersuchungen über diese neue Reihe von Säuren in Aussicht gestellt im Hinblick auf bemerkenswerte Gesetzmäßigkeiten bei der Spaltung der intermediär auftretenden Phenylhydracrylsäuren. Leider bin ich zu einer vorzeitigen Mitteilung meiner noch nicht abgeschlossenen Versuchsreihe gezwungen durch die soeben erschienene Arbeit von Rupe und Busolt:  $\beta$ -Phenylzimtsäure ( $\beta$ , $\beta$ -Diphenylacrylsäure)<sup>2)</sup>. Die genannten Herren haben die oben beschriebene Reaktion in der Form angewandt, daß sie auf Benzophenon und Acetophenon Zink und Bromessigester einwirken ließen. Ich hatte mich seinerzeit, nachdem, wie l. c. gesagt, alle drei Halogenessigester sowohl mit Zink als mit Magnesium durchprobiert waren, im allgemeinen für die Verwendung von Jodessigester und Magnesium entschieden, weil mit diesen Reagenzien der Reaktionsverlauf ein sehr glatter war, während Chlor- und Bromessigester bei der weiteren Verarbeitung der gewonnenen Produkte auf Zimtsäuren z. T. weniger günstige Resultate zu liefern schienen.

Wenn Rupe und Busolt behaupten, bei Anwendung von Bromessigester, Zink und Acetophenon 90 % der Theorie an  $\beta$ -Methylzimtsäure erhalten zu haben, so muß ich dies auf Grund meiner vielen Versuche bestreiten, wenn sich diese Angabe auf die von mir beschriebene reine  $\beta$ -Methylzimtsäure vom Schmp. 97—98.5° bezieht. Freilich erhält man an Rohöl nach Zersetzung der Zink- oder Magnesiumverbindungen und Abdestillieren des Benzols nahezu das auf den  $\beta$ -Phenylmethylhydracrylsäureester theoretisch berechnete Gewicht, gleichgültig, ob man von Chlor- oder Jodessigester mit Magnesium

<sup>1)</sup> Diese Berichte **37**, 1090 [1904]; **40**, 1589 [1907].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 4537 [1907].

oder von Bromessigester mit Zink und Acetophenon ausgeht. Aber wenn man das Rohöl direkt verseift, so erhält man eine Säure, die zunächst ölig ist, und aus der man durch weiteres Aufarbeiten — Ausfrieren, Behandeln mit Lösungsmitteln, Lösen in Alkali und Fällen mit Mineralsäuren — eine wenig befriedigende Ausbeute an reiner  $\beta$ -Methylzimsäure gewinnt<sup>1)</sup>. Destilliert man dagegen den Rohester, wie man ihn z. B. mit Jodessigester-Magnesium oder auch Bromessigester-Zink erhält, so werden aus 100 g Acetophenon ca. 120 g einer Fraktion gewonnen, aus der man beim Verseifen eine größtenteils feste Säure und durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff ca. 60 g reine  $\beta$ -Methylzimsäure isolieren kann. Rupe und Busolt bezeichnen dies als eine wenig befriedigende Ausbeute. Allein bei der bekannten Perkinschen Zimtsäuresynthese erhält man aus 100 g Benzaldehyd auch höchstens 70—75 g Zimtsäure. Zudem scheinen die HHrn. Rupe und Busolt von der Ausbeute, die sie nach analogem Verfahren an  $\beta$ -Phenylzimsäure erhalten, befriedigt zu sein; sieht man nun die hier verzeichnete Ausbeute näher an, so zeigt sich, daß schon an  $\beta$ -Diphenylhydracrylsäure aus 100 g Benzophenon nur ca. 66 g ( $95 \times 70$ , s. l. c.) erhalten wurden, und wieviel  $\beta$ -Phenylzimsäure die Herren aus der Hydracrylsäure beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhielten — einer nach meinen Erfahrungen in dieser Reihe im allgemeinen nicht vorteilhaften Methode —, geben sie nicht mehr an.

Im Lichte dieser Erörterung erscheint die Bemerkung von Rupe und Busolt (l. c. S. 4538, Anm.), daß ich die  $\beta$ -Methylzimsäure »mit wenig befriedigender Ausbeute« erhalten habe, daß diese Säure aber aus Acetophenon und Bromessigester und Zink »in einer Ausbeute von 90 % der Theorie« entsteht, als unangebracht und unrichtig<sup>2)</sup>.

Auch weiß ich nicht, womit die HHrn. Rupe und Busolt die Forderung der »ungestörten Bearbeitung dieses Gebietes« (l. c. S. 4538) motivieren wollen, nachdem ich seit mehreren Jahren nicht ohne Erfolg die metallorganische Synthese und Erforschung der  $\beta$ -substituierten Zimtsäuren bearbeitet und mir die weitere Ausgestaltung

<sup>1)</sup> Ich möchte mir nochmals ausdrücklich die nähere Untersuchung der ölig bleibenden Produkte vorbehalten.

<sup>2)</sup> Einzuschränken ist nur meine vor 3 Jahren gemachte Angabe, daß Jodessigester-Magnesium bei weitem die beste Ausbeute an  $\beta$ -Methylzimsäure liefere (l. c., S. 1091), dahin, daß man ohne wesentliche Einbuße an Ausbeute auch Bromessigester-Zink verwenden kann. Dagegen gibt Chloressigester-Magnesium nach Versuchen, die vor einiger Zeit wieder Hr. Buchholz auf meine Veranlassung ausführte, erheblich schlechtere Resultate.

dieses Gebietes am Schluß meiner letzten Mitteilung (l. c., S. 1604) vorbehalten habe<sup>1)</sup>.

Durch direkte Synthese wurden von mir und meinen Schülern bisher folgende  $\beta$ -substituierten Phenylhydracrylsäuren und Zimtsäuren dargestellt:

	Schmp. °		Schmp. °
$\text{O} < \begin{matrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{COOH} \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3).\text{CH}_2.\text{COOH} \end{matrix}$ Di-Phenylmethylhydracrylsäure (?)	62	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{COOH}$ $\beta$ -Methylzimtsäure	97—98.5
—	—	$\text{CH}_3[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ <i>p</i> , $\beta$ -Dimethylzimtsäure	135
—	—	$\text{CH}_3\text{O}[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{CH}_3):$ $\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ <i>p</i> -Methoxy- $\beta$ -methylzimtsäure	156.5
—	—	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}[4].\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}(\text{CH}_3):$ $\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ <i>p</i> -Äthoxy- $\beta$ -methylzimtsäure	I. 122.2—122.8 II. 159.2—159.4
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{COOH}$ $\beta$ -Phenyläthylhydracrylsäure	122—123	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5):\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ $\beta$ -Äthylzimtsäure	95
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{COOH}$ $\beta$ -Phenylpropylhydracrylsäure	121.5—122	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7):\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ $\beta$ -Propylzimtsäure	94 bezw. Öl
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{COOH}$ $\beta$ -Phenyl- <i>n</i> -butylhydracrylsäure	106—107	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9):\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ $\beta$ - <i>n</i> -Butylzimtsäure	49 (unscharf)
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{COOH}$ $\beta$ -Phenylisobutylhydracrylsäure	128—129	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9):\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ $\beta$ -Isobutylzimtsäure	86
$\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{COOH}$ $\beta$ -Phenylpentylhydracrylsäure	79—80.5	—	—

Während die kernsubstituierten  $\beta$ -Methylzimtsäuren bezüglich Darstellung und Ausbeute von der letzteren nicht wesentlich abweichen, haben wir bei den Seitenketten-Homologen durchweg die primär auftretenden Hydracrylsäuren fassen können, und man erhält fast alle in vortrefflicher Ausbeute beim direkten Verseifen der Rohester, die man in nahezu quantitativer Ausbeute beim Zersetzen der Magnesiumverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure gewinnt.

<sup>1)</sup> Die HHrn. Eykman (Groningen), Tiffeneau (Paris), Störmer (Rostock), Vorländer (Halle), welche ebenfalls Interesse für dieses Gebiet hatten, haben sich brieflich mit mir verständigt, wie allgemein üblich.

Hinsichtlich der Phenylpentylhydracrylsäure war ich früher zweifelhaft, ob diese Säure nicht vielmehr Phenylpentylzimtsäure + Krystallwasser ist, glaube dies aber auf Grund obiger tabellarischen Zusammenstellung nicht mehr, wie ohne weitere Erläuterung verständlich sein wird.

Dadurch, daß wir neuerdings auch die Phenylpropylhydracrylsäure gefaßt haben, sind wir in der Lage, die vier homologen Säuren: Äthyl-, *n*-Propyl-, *n*-Butyl-, *n*-Pentylphenylhydracrylsäure und deren Ester hinsichtlich der Leichtigkeit ihres Zerfalles quantitativ zu untersuchen. Bisher sind solche Versuche nur mit der Äthyl-, *n*-Propyl- und *n*-Butylsäure angestellt worden. Es ergab sich, daß die Propylsäure ungefähr 15° niedriger als die Butylsäure und diese wieder etwa 5° niedriger als die Äthylsäure beginnende Zersetzung zeigt: in Kohlensäure, Wasser und Styrole. Als Maß der Zersetzung galt uns das Gewicht des in Barytvorlagen ausgeschiedenen Carbonatniederschlages nach ca. 1-stündigem, langsamem Erhitzen der drei Säuren neben einander im Schwefelsäurebade auf schließlich 150°. Die drei Säuren verhielten sich hierbei:

$$\text{Äthyl- : Propyl- : Butyl-} = 2 : 5 : 3.$$

Dies entspricht meinen früheren Beobachtungen, daß nämlich ein Gesetz vorzuliegen scheint, dem zufolge die  $\beta$ -Phenylalkylhydracrylsäuren mit Alkylgruppen gerader Kohlenstoffzahl beständiger sind, als die mit ungerader Kohlenstoffzahl (vergl. l. c., S. 1590 und 1604); wahrscheinlich aber werden diese Unterschiede sich, je höher man in der Kohlenstoffzahl hinaufgeht, um so mehr ausgleichen.

Ich hoffe ferner, durch den quantitativen Vergleich der reinen Ester der Phenylalkylhydracrylsäuren bezüglich der Neigung zur H<sub>2</sub>O-Abspaltung noch prägnantere Zahlen zu erhalten. Erwiesen ist ja bereits, daß Äthylphenylhydracrylsäureester im Vakuum unzersetzt destilliert, der Propylphenylhydracrylsäureester dagegen hierbei ebenso wie die Methylarylhydracrylsäureester Zimtsäureester bildet (l. c. S. 1598, 1600).

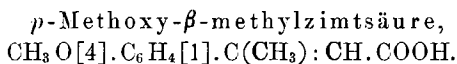
Folgendes dürfte ferner noch von allgemeinem Interesse sein: Hr. Prof. Vorländer äußerte brieflich mir gegenüber die Vermutung, daß unter den *p*-substituierten  $\beta$ -Alkylzimtsäuren solche mit »liquo-kry-stalliner« Phase zu finden sein möchten. Das zeigte sich in der Tat in eklatanter Weise bei der *p*-Äthoxy- $\beta$ -methylzimtsäure; sie schmilzt, wenn man die Bestimmung im gewöhnlichen Apparat vornimmt, bei 122.2—122.8° (Schmp. I) zu einer trüben Flüssigkeit, in der man mit gutem unbewaffnetem Auge oder mit Vergrößerungsglas deutlich die Schatten rundlicher, scharf begrenzter Sekrete erkennen kann; die »liquo-kry-stalline« Phase bleibt beim weiteren Erhitzen unverändert bestehen, bis die Substanz scharf bei 159.2—159.4°

(Schmp. II) zur klaren Flüssigkeit schmilzt; beim Abkühlen wird die Flüssigkeit alsbald wieder liquokristallinisch und etwa  $50^{\circ}$  tiefer kristallinisch. Die *p*-Methoxy- $\beta$ -methylzimtsäure hat dagegen einen scharfen einfachen Schmelzpunkt. Bei der *p*, $\beta$ -Dimethylzimtsäure zeigt sich Folgendes: ein älteres Präparat dieser Säure schmolz nicht ganz scharf bei  $135^{\circ}$ , ohne deutliche Anzeichen liquokristalliner Zwischenphase; beim Abkühlen aber trat eine solche sehr deutlich hervor, die Hr. Vorländer mittels seines schönen Polarisationsmikroskops mit direkter Heizung auch beim Schmelzen deutlich beobachten konnte. Auch zeigte sich beim öfteren Schmelzen und Erstarren des Präparates, daß die  $\beta$ ,*p*-Dimethylzimtsäure in zwei festen Phasen von verschiedenem Krystallsystem auftritt, lange Spieße und Tafeln von völlig anderem Habitus, welche letzteren sich jedoch leicht in die ersteren zurückverwandeln; Hr. Vorländer wird hierüber vielleicht noch nähere Mitteilung machen.

Die *p*-Nitro- $\beta$ -methylzimtsäure zeigt sich nach Vorländer<sup>1)</sup> in Mischung mit  $\beta$ -Cinnamylacrylsäure liquokristallinisch. Vorländer sagt l. c., daß ich diese Säure auf Grund der Analogie mit nicht methylierten Zimtsäuren als *p*-Nitrosäure anspreche; das ist nicht zutreffend, ich habe die Struktur dieser Säure durch Abbau zu *p*-Nitrobenzoesäure bewiesen<sup>2)</sup>, wodurch natürlich Vorländers Schlußfolgerungen über den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und liquokristallinen Eigenschaften nur bestärkt werden.

### Experimenteller Teil.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit Otto Buchholz.)

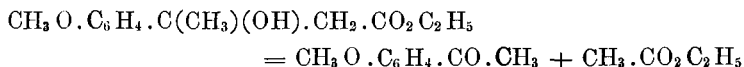


1) 60 g *p*-Methoxyacetophenon<sup>3)</sup>, welches unter 19 mm Druck bei  $144^{\circ}$  siedet, wurde mit 85 g Jodessigester und 10 g Magnesium in 200 ccm Benzol in der schon mehrfach beschriebenen Weise vereinigt. Die Reaktion vollzieht sich glatt. Die klare Lösung der Magnesiumverbindung wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die Benzolösung mit Chlorcalcium getrocknet, das Benzol abdestilliert und das rückständige, aus *p*-Anisyl-methyl-hydracrylsäureester bestehende Öl alsbald unter vermindertem Druck destilliert; dabei trat jedoch starke Zersetzung ein, aus dem Destillat konnten 26 g *p*-Methoxyacetophenon in reinem Zustande wiedergewonnen werden, während

<sup>1)</sup> Diese Berichte **40**, 4535 [1907]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 1594 [1907].

<sup>3)</sup> Vergl. Gattermann, Erhard, Maisch, diese Berichte **23**, 1199 [1890]; Charon und Zamanos, Compt. rend. **133**, 742 [1901].

Essigester deutlich durch den Geruch wahrnehmbar war. Es hatte also größtenteils eine Dissoziation im Sinne der Gleichung:



stattgefunden; Ähnliches hatte ich schon früher bei der Destillation des Phenylpentyhydracrylsäureesters (vergl. l. c., S. 1603) bemerkt, und in gewissem Betrage findet analoge Dissoziation wohl stets bei der Destillation von Hydracrylsäureestern statt. Man kann die Dissoziation im vorliegenden Falle aber vermeiden, wenn man den Hydracrylsäureester vor dem Destillieren durch vorsichtiges Erhitzen zur Abspaltung von Wasser veranlaßt:

2) 75 g *p*-Methoxyacetophenon, 107 g Jodessigester, 13 g Magnesium und 250 ccm Benzol gaben, in derselben Weise wie oben vereinigt, 103 g rohen, trocknen Anisylmethylhydracrylsäureester. Der Ester wurde zunächst auf 100—120°, schließlich auf 150° im Ölbad erhitzt. Dabei spaltet er Wasser ab unter Bildung des Zimtsäureesters, welcher nun zwischen 170—200° unter 15 mm Druck ohne merkliche Zersetzung, jedoch unter Hinterlassung eines hochsiedenden Rückstandes übergeht. Aus dem Destillat erhält man durch Verseifung in befriedigender Ausbeute die *p*-Methoxy- $\beta$ -methylzimtsäure,  $\text{CH}_3\text{O}[4] \cdot \text{C}_6\text{H}_4[1] \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , welche sich aus Alkohol, in dem sie in der Kälte schwer löslich ist, bequem umkrystallisieren läßt; man erhält so schöne Krystalle, die bei 156.5° scharf schmelzen.

0.3472 g Sbst. brauchten 17.7 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH. — 0.3500 g Sbst. brauchten 18.2 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH.

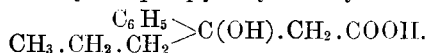
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Ber. NaOH 20.83. Gef. NaOH 20.43, 20.80.

*p*-Äthoxy- $\beta$ -methylzimtsäure,  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}[4] \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ .

40 g *p*-Äthoxyacetophenon, 53 g Jodessigester, 9 g Magnesium, 150 ccm Benzol; der Rohester destillierte unzersetzt, das Destillat lieferte in befriedigender Ausbeute die *p*-Äthoxy- $\beta$ -methylzimtsäure (aus je 10 g Destillat 7.5 g Säure), welche, aus Schwefelkohlenstoff und aus Alkohol umkrystallisiert, farblose, gut ausgebildete Krystalle bildete vom konstanten Schmp. I 122.2—122.8°, Schmp. II 159.2—159.4°, wie oben näher ausgeführt wurde.

0.2801 g Sbst. brauchten 13.45 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH. — 0.1740 g Sbst. brauchten 8.45 ccm  $\frac{n}{10}$ -NaOH.

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. NaOH 19.42. Gef. NaOH 19.21, 19.45.

$\beta$ -Phenyl-*n*-propyl-hydracrylsäure,

Wie bereits in der letzten Mitteilung (l. c., S. 1600) ausgeführt wurde, vereinigt sich Butyrophenon mit Jodessigester-Magnesium glatt in gewöhnlicher Weise; man erhält den Rohester in fast quantitativer Ausbeute. Aber während wir früher den Rohester unter vermindertem Druck fraktionierten und so nach der Verseifung ein Gemisch zweier stereoisomeren (?)  $\beta$ -Propylzimtsäuren erhielten, verseiften wir diesmal den Rohester direkt ohne vorherige Destillation; dabei entstand glatt die Oxysäure: aus je 15 g Ester wurden 10—12 g rohe  $\beta$ -Phenylpropylhydracrylsäure gewonnen, die, aus 60-prozentigem Spiritus oder besser aus Benzol umkrystallisiert, bei 121.5—122° schmolz.

0.2518 g Sbst. brauchten 12.00 ccm  $n_{10}$ -NaOH. — 0.2510 g Sbst. brauchten 12.03 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

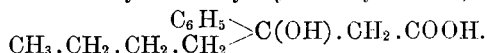
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Ber. NaOH 19.25. Gef. NaOH 19.09, 19.18.

Die Lösung des Natriumsalzes der Säure gibt mit Silbernitrat einen weißen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag des Silbersalzes:

0.1674 g Sbst.: 0.0575 Ag.

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Ag}$ . Ber. Ag 34.27. Gef. Ag 34.35.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Oxysäure mit braungelber Farbe, durch Eis wird aus der Lösung die früher beschriebene feste  $\beta$ -Propyl-zimtsäure, Schmp. 94° (nach Umkrystallisieren aus wenig Petroläther), gefällt: aus 1 g Oxysäure wurden 0.8 g der Zimtsäure erhalten. In Acetylchlorid löst sich die Oxysäure beim Erwärmen unter HCl-Entwicklung auf: es entsteht ein alkaliunlösliches Öl, das beim Verseifen eine langsam erstarrende Säure gibt, die uoch untersucht wird. Insbesondere sind wir bemüht, die Oxysäure in die früher beschriebene ölige Propylzimtsäure umzuwandeln.

 $\beta$ -Phenyl-*n*-butylhydracrylsäure,

15.5 g *n*-Valerophenon (Sdp. 125° bei 15 mm), 20.5 g Jodessigester 2.8 g Magnesium, 60 ccm Benzol; Reaktion verläuft normal, Ausbeute 20 g Rohester. Je 3 g Ester gaben beim Verseifen 2.5 g feste, trockne Säure, die, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, bei 106—107° schmolz und durch Titration als Phenyl-*n*-butylhydracrylsäure erkannt wurde.

0.1231 g Sbst. brauchten 5.55 ccm  $n_{10}$ -NaOH.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. NaOH 18.06. Gef. NaOH 18.03.

Die Oxysäure löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit brauner Farbe, durch Eis wird die  $\beta$ -*n*-Butylzimtsäure,  $C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) : CH \cdot COOH$ , zunächst ölig gefällt, allmählich wird sie fest und schmilzt dann, aus wenig Petroläther umkristallisiert, bei 48—49° unscharf. Zur Analyse wurde sie in das weiße, schwer lösliche Silber-salz übergeführt:

0.2417 g Sbst.: 0.0842 g Ag.

$C_{13}H_{15}O_2Ag$ . Ber. Ag 34.84. Gef. Ag 34.73.

Vergleich der Zersetzungsgeschwindigkeiten von  $\beta$ -Äthyl-,  $\beta$ -*n*-Propyl- und  $\beta$ -*n*-Butyl-phenylhydracrylsäure.

Je 750 mg dieser drei Säuren wurden in kleine Reagensrohre gleicher Dimensionen eingewogen, die durch Gasableitungsrohre mit Kölbchen in Verbindung standen, die mit Barytwasser gefüllt waren; die Reagensröhren wurden neben einander im Schwefelsäurebade angeheizt. Gasbläschen waren, nachdem die Schmelzpunkte der drei Säuren überschritten waren, bei allen zu bemerken, jedoch war die Gasbildung bei der Propylsäure bei weitem am stärksten, und hier entwickelten sich von 135° ab regelmäßige Blasen von Kohlensäure; nach weiteren 15 Minuten, innerhalb deren das Thermometer auf 145° gestiegen war, begann die Kohlensäure-Entwicklung bei der Butylsäure und nach laugsamer Temperatursteigerung auf ca. 150° auch bei der Äthylsäure; die Temperatur wurde nun ca. 30 Minuten konstant gehalten und der Versuch dann unterbrochen, das in den Kölbchen ausgeschiedene Bariumcarbonat abgesogen, gewaschen, getrocknet, gewogen; die sich ergebenden Gewichte waren die folgenden:

Äthylsäure	Propylsäure	Butylsäure
64 mg $CO_3Ba$	162 mg $CO_3Ba$	91 mg $CO_3Ba$ ,

d. i. rund 2 : 5 : 3.

### 3. F. Kehrman und K. L. Stern: Konstitution der Rosindone und Iso-rosindone.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Universität Genf. Abt. Prof. A. Pictet.]

(Eingegangen am 10. Dezember 1907.)

H. Decker und August Würsch haben kürzlich<sup>1)</sup> als neues, schwerwiegendes Argument zu Gunsten der von dem einen von uns seit langem verteidigten Phenolbetain-Formel der Isorosindone und analoger Substanzen die Beobachtung ins Feld geführt, daß Isorosindon durch Phenylmagnesiumbromid nicht angegriffen wird. Immerhin

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 2653 [1906].