

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Escher, Dipl.-Ing. Heinr. H.,	} Chem. Laborat. des Poly- technikums, Zürich (durch R. Willstätter und F. P. Treadwell.
Fritzsche, Dipl.-Ing. Her- mann,	
Hug, Dipl.-Ing. Ernst,	

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von W. Kerp und J. Troeger. Für 1902, Heft 1. Braunschweig 1908.
1967. Margosches, B. M. Die chemische Analyse. IV/V. Band. A. Fischer, Elektroanalytische Schnellmethoden. Stuttgart 1908.
1968. Dittrich, M. Chemisches Praktikum. Quantitative Analyse. Heidelberg 1908.

Der Vorsitzende:
W. Nernst.

Der Schriftführer:
I. V.
A. Bannow.

Mitteilungen.

450. A. Michaelis und F. Engelhardt: Über 4-Keto- verbindungen der Pyrine.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock].

(Eingegangen am 11. Juli 1908.)

Nachdem es gelungen war, Azoverbindungen des Antipyrins und Thiopyrins¹⁾ zu erhalten, lag es nahe, nach einer ähnlichen Methode auch die Ketoverbindungen der Pyrine darzustellen, indem man die entsprechenden 4-Ketopyrazolone bzw. deren Chlorpyrazole mit Dimethylsulfat behandelte. Wir haben in dieser Weise zunächst die 4-Benzoylderivate der Pyrine erhalten.

Das hierzu nötige 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolon wurde anfangs nach der Methode von Nef²⁾ durch Erhitzen von 1-Phenyl-

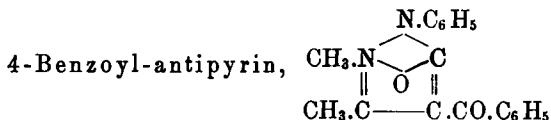
¹⁾ Michaelis und Schlecht, diese Berichte **39**, 1954 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **266**, 127.

3-methyl-5-pyrazolon mit Benzoylchlorid und Spaltung der gebildeten 4.5-Dibenzoylverbindung mit Alkali gewonnen. Da aber die Ausbeute an dem genannten Pyrazolon hiernach nur eine sehr mäßige ist, so änderten wir diese Vorschrift wie folgt ab. Das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon wurde zunächst in alkalischer Lösung durch Schütteln mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in die 5-Benzoylverbindung, $\text{N} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH} \end{array}$, übergeführt, die man hierbei

in quantitativer Ausbeute erhält. Diese reine, umkrystallisierte Verbindung wird nun einige Stunden mit der berechneten Menge Benzoylchlorid bis auf 240° erhitzt und dann die auf 100° erkaltete dickflüssige Masse in kalte Natronlauge gegossen, mit der man das Reaktionsprodukt so lange schüttelt, bis es zu einer festen Masse erstarrt ist. Dann gießt man die Natronlauge ab, wäscht den Rückstand wiederholt mit Wasser und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Man erhält so das 1-Phenyl-3-methyl-4.5-dibenzoyl-pyrazolon in einer Ausbeute von etwa 33%. Diese wird dann ganz nach den Angaben von Nef durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in das 4-Benzoylpyrazolon übergeführt.

Nef beschreibt diese Verbindung als gelbliche Nadeln vom Schmp. 86° , während nach Knorr¹⁾ der Schmelzpunkt bei $116-117^\circ$ liegt. Wir haben festgestellt, daß das 4-Benzoylpyrazolon in zwei isomeren Modifikationen existiert und je nach dem Lösungsmittel vom Schmp. 86° oder 118° erhalten werden kann. Aus einem Gemisch von 3 Tln. Ligroin und 1 Tl. Chloroform erhält man das Pyrazolon in großen, gelben, quadratischen Säulen vom Schmp. 86° , während aus Alkohol asbestartige weiße Nadeln krystallisierten, deren Schmelzpunkt bei 118° lag. Beide Modifikationen erscheinen schon ihrem Aussehen nach als total verschieden. Löst man die bei 86° schmelzende Modifikation in Alkohol, so krystallisiert zuerst die unveränderte Verbindung aus, während sich zuletzt weiße Nadeln vom Schmp. 118° ausscheiden. Vielleicht liegen in diesen beiden Modifikationen zwei tautomere Formen des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolons vor.



1 Mol.-Gew. des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazolons wurde mit $2\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Dimethylsulfat 10 Minuten am Rückflußkühler bis

¹⁾ Diese Berichte 28, 705 [1895].

zum Sieden erhitzt, das Ganze in wenig heißes Wasser gegossen und so lange umgerührt, bis klare Lösung eingetreten war. Dann neutralisiert man mit festem Natriumcarbonat und versetzt nach dem Erkalten mit konzentrierter Natronlauge, wobei das Benzoylantipyryn als weißer Niederschlag ausfällt, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Ausbeute beträgt 65% der Theorie.

0.1055 g Sbst.: 0.2855 g CO₂, 0.0568 g H₂O. — 0.2825 g Sbst.: 20.5 ccm N (19°, 762 mm).

C₁₈H₁₆N₂O₂. Ber. C 73.98, H 5.48, N 9.58.
Gef. » 73.80, » 5.98, » 9.51.

Das 4-Benzoylantipyryn krystallisiert in schön ausgebildeten, weißen oder farblosen, rhombischen Säulen, schmilzt bei 148° und ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin, sowie in Wasser, leichter in verdünnten Säuren. Die wäßrige Lösung des Benzoylantipyryns wird durch Eisenchlorid rot gefärbt, während die nicht zu verdünnte salzsaure Lösung einen rötlichen Niederschlag gibt, der sich auf Zusatz von Wasser oder Alkohol leicht löst.

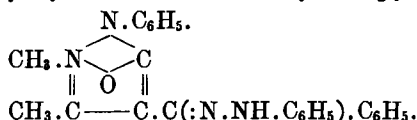
Salzsaures Salz C₁₈H₁₆N₂O₂, HCl. Es wird am besten durch Verdunsten einer alkoholischen Lösung des Benzoylantipyryns, die mit konzentrierter Salzsäure versetzt ist, erhalten und krystallisiert in hexagonalen Tafeln vom Schmp. 218°

0.1536 g Sbst.: 0.0672 g AgCl.

C₁₈H₁₇N₂O₂Cl. Ber. Cl 10.78. Gef. Cl 10.82.

Als Keton kondensiert sich das Benzoylantipyryn leicht mit Hydrazinen und mit Hydroxylamin.

Phenylhydrazon des Benzoylantipyryns,



Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man gleiche Moleküle des Antipyryns und Phenylhydrazins mit 40-prozentiger Essigsäure 3 Stunden am Rückflußkühler. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrazon aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wird. Ebenso bildet sich das Phenylhydrazon durch Erhitzen der Komponenten für sich, am besten im Einschmelzrohr auf 150—160°. Das entstandene Öl wird beim Übergießen mit Äther fest und die Masse dann aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1245 g Sbst.: 0.3520 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.2268 g Sbst.: 29.8 ccm N (17°, 766 mm).

C₂₄H₂₂N₄O. Ber. C 77.35, H 5.95, N 15.08.
Gef. » 77.11, » 6.25, » 15.58.

Das Phenylhydrazon krystallisiert in quadratischen Säulen und schmilzt bei 160°. Es ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, nicht in Wasser, dagegen leicht in konzentrierten Säuren.

Das entsprechende Hydrazon $C_{11}H_{11}N_2O.C(:N.NH_2).C_6H_5$ wird durch Erhitzen des Benzoylantipyryns mit der entsprechenden Menge 50-prozentiger wäßriger Hydrazinlösung während 12 Stunden auf 160° im Einschmelzrohr erhalten und gleichfalls aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1015 g Sbst.: 15.5 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{18}H_{18}N_4O$. Ber. N 18.30. Gef. N 17.92.

Das Hydrazon krystallisiert in hexagonalen Prismen, schmilzt bei 215° und reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erhitzen unter Spiegelbildung. Durch Einwirkung von Aldehyden entstehen nicht einfache Kondensationsprodukte, sondern komplizierte Körper. Mit Nitrobenzaldehyd wird z. B. ein gelber, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslicher Körper erhalten, der bei 350° schmilzt.

Das salzsaure Salz $C_{18}H_{18}N_4O.HCl$, krystallisiert aus der Lösung des Hydrazons in konzentrierter Salzsäure beim Erkalten in gelben, quadratischen Säulen mit Pyramiden und schmilzt unter Salzsäureabspaltung bei 220°. Das Salz verändert sich an der Luft leicht.

0.2075 g Sbst.: 0.0900 g AgCl.

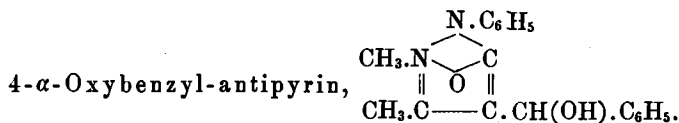
$C_{18}H_{19}N_4OCl$. Ber. Cl 10.34. Gef. Cl 10.77.

Das Oxim des Benzoylantipyryns $C_{11}H_{11}N_2O.C(:N.OH).C_6H_5$ wird durch 12-stündiges Erhitzen von 1 Molgew. des Antipyryns mit 1½ Molgew. salzsauren Hydroxylamins in alkoholischer Lösung im Einschmelzrohr auf 110° erhalten. Von dem Rohrinhalt destilliert man den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit heißem Wasser aus, um überschüssiges salzsaures Hydroxylamin zu entfernen, und krystallisiert ihn dann aus Alkohol um. Ein Zusatz von Natriumcarbonat bei der Darstellung, um das Hydroxylamin in Freiheit zu setzen, erhöht die Ausbeute nicht.

0.1435 g Sbst.: 16.4 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{18}H_{17}N_3O_2$. Ber. N 13.67. Gef. N 13.52.

Das Oxim krystallisiert in langen, hexagonalen Prismen und schmilzt bei 197°.



Diese Verbindung wird durch Reduktion des 4-Benzoylantipyryns mit Natriumamalgam erhalten. Die auf 55—60° erwärmte absolut-alkoholische Lösung des genannten Antipyryns wird mit dem Vierfachen der berechneten Menge 4-prozentigen Natriumamalgams im Laufe mehrerer Stunden allmählich versetzt und am folgenden Tage das Filtrat durch Destillation vom Alkohol befreit. Der Rückstand wird nach Zusatz von Wasser zur Trockne verdampft und dann das

gebildete Oxybenzylantipyryn durch Ausziehen mit Wasser von dem Natriumhydroxyd getrennt und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

0.2488 g Sbst.: 19.5 ccm N (12°, 759 mm).

$C_{18}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 9.55. Gef. N 9.40.

Das 4- α -Oxybenzyl-antipyryn krystallisiert in langen, weißen, hexagonalen Prismen (mit Rhomboeder) und schmilzt bei 173°. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und gibt mit Eisenchlorid eine intensive Antipyrynreaktion.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zeigt es eine interessante Umlagerung. Zuerst geht das Antipyryn unter Gelbfärbung in Lösung, dann tritt ein intensiver Geruch nach Benzaldehyd auf, und beim Erkalten scheiden sich reichliche Mengen feiner Nadeln aus. Diese ergaben sich als salzsaures Benzyliden-antipyryn vom Schmp. 147°. Letzteres in der Literatur wohl angeführte ¹⁾, aber nicht näher beschriebene Salz hat nach unseren Beobachtungen die Zusammensetzung $C_{23}H_{28}N_4O_2$, $2HCl + 7H_2O$ und den oben angegebenen Schmelzpunkt. Direkt aus Benzaldehyd und Antipyryn unter Zusatz von Salzsäure dargestellt, ergab die Chlorbestimmung:

0.4402 g Sbst.: 0.1886 g AgCl.

$C_{23}H_{28}N_4O_2$, $2HCl + 7H_2O$. Ber. Cl 10.79. Gef. Cl 10.58.

Das Wasser entweicht aus der Verbindung erst über 130° vollständig unter gleichzeitigem Verlust von Salzsäure.

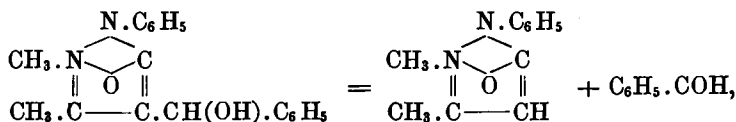
Das aus dem α -Oxybenzyl-antipyryn erhaltene salzsaure Salz ergab:

0.1025 g Sbst.: 0.0440 g AgCl.

Ber. Cl 10.79. Gef. Cl 10.61.

Wurde dieses Salz mit Natronlauge zersetzt und die abgeschiedene Base aus Alkohol umkrystallisiert, so erhielten wir eine Verbindung vom Schmp. 202°, den auch das Benzyliden-antipyryn besitzt.

Es tritt also durch Erwärmen mit Salzsäure eine Spaltung des α -Oxybenzyl-antipyryns in Antipyryn und Benzaldehyd ein:



und diese Spaltungsprodukte kondensieren sich sofort zu Benzyliden-antipyryn, wobei die Hälfte des Benzaldehyds übrig bleibt.

Das Benzoyl-antipyryn, sowie das α -Oxybenzyl-antipyryn zeigen nach den Untersuchungen von Hrn. Prof. Kobert, für die wir dem-

¹⁾ Ann. d. Chem. 238, 244.

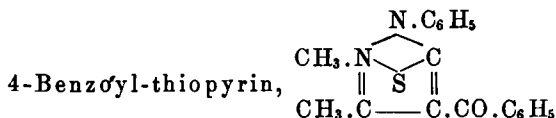
selben bestens danken, bei innerer Darreichung für Hunde keine auffallenden giftigen Eigenschaften.

Zur Darstellung der übrigen 4-Benzoylpyrine mußten wir von dem Jod- oder Chlormethylat des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazols ausgehen. Wir stellten das Jodmethylat mittels des von Michaelis und Bender¹⁾ früher erhaltenen 5-Chlorpyrazols durch Einwirkung von Dimethylsulfat her, indem wir 1 Mol.-Gewicht dieses Chlorpyrazols 10 Minuten lang mit 2¹/₂ Mol.-Gewichten Dimethylsulfat zum Sieden erhitzen und die nach dem Abkühlen erhaltene wäßrige Lösung mit Jodkalium versetzten. Das ausgeschiedene Jodmethylat wird aus heißem Wasser umkrystallisiert.

0.2550 g Sbst.: 0.1375 AgJ.

$C_{19}H_{16}N_2OClJ$. Ber. J 29.01. Gef. J 29.15.

Es krystallisiert in glänzenden, quadratischen Tafeln und schmilzt bei 166°. Versetzt man die heiße wäßrige Lösung mit Natronlauge, so krystallisiert beim Erkalten das oben beschriebene 4-Benzoyl-antipyryn in wasserklaren Säulen vom Schmp. 148° aus.



Man erhält dieses Pyrin sehr leicht durch Erhitzen äquimolekularer Mengen des Jodmethylats und Kaliumsulfhydrats in alkoholischer Lösung. Beim Erkalten des Filtrats scheidet sich das Thiopyryn in gelben, glänzenden Blättchen aus und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

0.1498 g Sbst.: 0.1089 g BaSO₄, 0.1355 g Sbst.: 11 ccm N (18°, 772 mm).

$C_{19}H_{16}N_2OS$. Ber. S 10.29, N 9.81.

Gef. » 9.98, » 9.50.

Das 4-Benzoylthiopyryn krystallisiert in flachen, quadratischen Prismen und schmilzt bei 217°. Das in alkoholischer Lösung mittels der Komponenten erhaltenen Jodmethylat bildet lange, hexagonale Prismen und schmilzt bei 168°.

0.2245 g Sbst.: 0.1231 AgJ.

$C_{19}H_{16}N_2OSJ$. Ber. J 29.26. Gef. J 28.95.

Erhitzt man das 4-Benzoylthiopyryn in Eisessiglösung mit der entsprechenden Menge Phenylhydrazin, so scheiden sich beim Erkalten reichliche Mengen des Phenylhydrazons: $C_{11}H_{11}N_2S.C(N.NH.C_6H_5).C_6H_5$ aus, das durch Auswaschen mit heißem Alkohol und Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt wird.

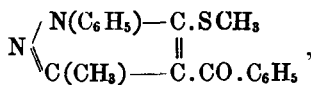
¹⁾ Diese Berichte **36**, 524 [1903].

0.2072 g Sbst.: 0.5485 g CO₂, 0.1128 g H₂O.

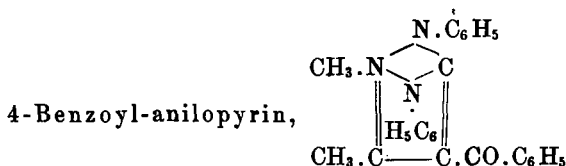
C₂₄H₂₂N₄S. Ber. C 72.15, H 5.44.

Gef. > 72.29, > 5.55.

Das Phenylhydrazon bildet mikroskopisch kleine, glänzende, gelblich weiße Nadeln, schmilzt bei 280° und ist in Alkohol, Äther, Chloroform usw. unlöslich. In konzentrierter Salzsäure löst es sich mit dunkel orangeroter Farbe, die nach Zusatz von konzentrierter Salpetersäure in tiefblau, dann in grün und zuletzt in hellorange übergeht. Das 4-Benzoyl-pseudothiopyrin,



wird leicht durch Erhitzen des oben beschriebenen Jodmethylats erhalten, indem man den nach Abspaltung des Jodmethyls hinterbleibenden dunkelgelben Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet hellgelbe quadratische Säulen mit 4-seitiger Pyramide, schmilzt bei 77—78° und ist identisch mit dem von Michaelis und Lehmann¹⁾ beschriebenen Methyläther des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoylthiopyrazolons.



Diese Verbindung wird ganz wie das Anilopyrin selbst unter Anwendung des oben beschriebenen Jodmethylats und 2¹/₂ Mol.-Gewichten Anilin dargestellt. Es scheidet sich aus der Lösung des jodwasserstoffsäuren Salzes auf Zusatz von Natronlauge als gelbe, feste Masse ab, die aus Alkohol umkrystallisiert wird.

0.1458 g Sbst.: 14.4 ccm N (15°, 752 mm).

C₂₄H₂₁N₃O. Ber. N 11.48. Gef. N 11.59.

Das 4-Benzoylanilopyrin bildet dunkelgelbe, rhombische Tafeln und schmilzt bei 159°. Die alkoholische Lösung reagiert stark alkalisch.

Das Jodmethylat bildet sich leicht beim Erhitzen der Komponenten in alkoholischer Lösung und krystallisiert leicht in großen, farblosen oder schwach rosa gefärbten, quadratischen Tafeln. Schmp. 172°.

0.2465 g Sbst.: 0.1130 g AgJ.

C₂₅H₂₄N₃OJ. Ber. J 24.92. Gef. J 24.77.

Das Jodmethylat ist leicht in Wasser und in Alkohol löslich. Erhitzt man dasselbe auf 250°, so spaltet es Jodmethyl ab, indem das Pseudoanilopyrin hinterbleibt, das aus Alkohol umkrystallisiert wird.

¹⁾ Ann. d. Chem. 361, 287.

0.2376 g Sbst.: 0.6806 g CO₂, 0.1304 g H₂O.

C₂₄H₂₁N₃O. Ber. C 78.42, H 5.76.

Gef. » 78.11, » 6.05.

Das 4-Benzoyl-pseudoanilopyrin, $\text{N} \begin{array}{l} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$,
oder 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-methylanilino-pyrazol
bildet hexagonale Säulen und schmilzt bei 144.5°.

Das Phenylhydrazon des 4-Benzylanilopyrins,

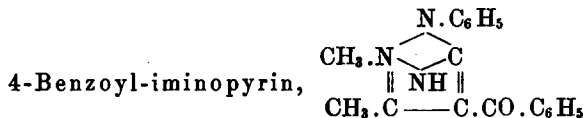
C₁₇H₁₆N₂. C(:N NH. C₆H₅). C₆H₅,

wird durch dreistündiges Erhitzen des Anilopyrins mit überschüssigem Phenylhydrazin bis zum Sieden des letzteren erhalten. Man entfernt den Überschuss des Hydrazins mit Wasserdampf und krystallisiert den Rückstand aus einem Gemisch von Alkohol und Äther um.

0.0978 g Sbst : 12.5 ccm N (16°, 764 mm).

C₃₀H₂₇N₅. Ber. N 15.35. Gef. N 15.17.

Das Phenylhydrazon bildet lange, nadelförmige, gelblichweiße Krystalle und schmilzt bei 178°.



Durch Einwirkung von Ammoniak auf das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-chlorpyrazol ist früher von Michaelis und Bender¹⁾ das 1-Phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-amido-pyrazol dargestellt worden. Dieses wurde durch Erhitzen mit der 2¹/₂-fachen Menge Jodmethyl im Einschmelzrohr auf 120° in das Jodmethylat übergeführt, das aus Wasser in glänzenden quadratischen Tafeln, die leicht zur Zwillingbildung neigen, krystallisiert und bei 238° schmilzt.

0.2620 g Sbst.: 0.1458 g AgJ.

C₁₉H₂₀N₂J. Ber. J 30.27. Gef. J 30.07.

Dieses Jodmethylat ist zugleich das jodwasserstoffsäure Benzoyl-iminopyrin. Da dasselbe in Wasser nicht sehr leicht löslich ist und deshalb durch Natronlauge zum Teil unverändert ausgefällt wird, wurde es durch Kochen der wäßrigen Lösung mit überschüssigem Chlorsilber in das Chlormethylat übergeführt. Der durch Eindampfen der wäßrigen Lösung erhaltene ölige Rückstand wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit wasserfreiem Äther versetzt. Das Chlormethylat wurde so in glänzenden, weißen Blättchen erhalten, die stark hygroskopisch waren. Auf Zusatz von

¹⁾ Diese Berichte 36, 525 [1903].

Natronlauge zu der heißen wäßrigen Lösung dieses Salzes scheidet sich das 4-Benzoyl-iminopyrin in feinen Nadeln aus, die aus Alkohol unter Abschluß der Luft umkrystallisiert wurden.

0.1885 g Sbst.: 23.6 ccm N (12°, 763.5 mm).

$C_{18}H_{17}N_3$. Ber. N 14.48. Gef. N 15.04.

Das 4-Benzoyliminopyrin bildet kleine gelbe Nadeln, schmilzt bei 155° und zieht an der Luft leicht Kohlensäure an. Es ist leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Äther löslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch.

Diese Abhandlung zeigt zugleich, daß man nicht nur Derivate des Antipyrins, sondern auch leicht die entsprechenden Abkömmlinge vieler anderer Pyrine darstellen kann.

451. N. Zelinsky:

Über gesättigte Verbindungen der Cyclohexan-Gruppe.

[Aus dem Laborat. für Organische Chemie der Kaiserl. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 14. Juli 1908.)

Über Hexahydrophenyl-propionsäure.

Diese Säure wurde mittels der Reaktion von Natriummalonsäureester auf Cyclohexylcarbinoljodid (Hexahydrobenzyljodid)¹⁾, welches folgende Eigenschaften hatte: Sdp. 82—83° bei 10 mm Druck und $d_4^{19} = 1.5310$, synthetisch dargestellt.

In Arbeit wurde genommen: 7 g Natrium, 48.1 g Malonsäureester und 68 g Jodid. Nach vierstündigem Erhitzen besaß die alkoholische Lösung der Reaktionsprodukte neutrale Reaktion. Der entstandene Hexahydrobenzyl-malonsäureester ging bei der Destillation hauptsächlich zwischen 145—155° (12 mm) über. Nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali wurde daraus die in Äther leicht lösliche, zweibasische Säure erhalten, die zwecks Reinigung aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin umkrystallisiert wurde. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 106.5°, die Ausbeute beträgt 30 g. Die Zusammensetzung der Säure wurde durch Titrieren mit $\frac{1}{40}$ -n. Natronlauge kontrolliert, wobei vollkommen gute Resultate für Hexahydrobenzyl-malonsäure erhalten worden sind.

Im Ölbade auf 170° erhitzt, lieferte sie unter Kohlensäureabspaltung Hexahydrophenyl-propionsäure, welche letztere bei der

¹⁾ J. Gutt, diese Berichte 40, 2067 [1907]; P. Freundler, Bull. soc. chim. (3) 35, 549 [1906].