

Wie schon erwähnt, halten wir das Diccharid für ein Gemisch. Dafür scheinen auch einige Versuche mit Enzymen zu sprechen.

Für den Versuch mit Hefenauszug benutzten wir eine Reinkultur von Hefenrasse Nr. 12 der Hefenzuchtanstalt des Instituts für Gärungsgewerbe zu Berlin¹⁾. Aus der sorgfältig gewaschenen und an der Luft getrockneten Hefe wurde durch Auslaugen mit der 15-fachen Menge Wasser bei 35° ein wäßriger Auszug bereitet. 0.1 g Disaccharid, 2 ccm Hefenauszug und 1 Tropfen Toluol blieben 20 Stunden bei 35° stehen. Die Lösung reduzierte jetzt so stark, daß man etwa 35 % des Disaccharids als hydrolysiert annehmen mußte. Unter denselben Bedingungen war Trehalose etwa ebenso stark gespalten.

Auch Emulsin bewirkte unter ähnlichen Verhältnissen eine starke Hydrolyse.

416. Theodor Posner und Karl Rohde:
Beiträge zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen. —
VII. Über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte
Säuren mit konjugierten Doppelbindungen.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 14. Juli 1909.)

Vor wenigen Tagen haben Adolf Riedel und Ernst Schulz²⁾ »Beiträge zur Kenntnis des Additionsvermögens ungesättigter organischer Säuren und ihrer Ester« veröffentlicht, die zum Teil die Addition von freiem Hydroxylamin an Säuren und Ester mit konjugierten Doppelbindungen behandeln. Soweit diese Autoren sich mit der Addition von Hydroxylamin beschäftigen, stellt ihre Arbeit eine einfache Analogie zu den schon vor Jahren veröffentlichten Untersuchungen³⁾ des einen von uns über Hydroxylaminaddition an Zimtsäuren und deren Ester dar, indem sie aus dem Ester der *Cinnameryl-acrylsäure* und freiem Hydroxylamin ein Produkt isolierten, das nach seiner Zusammensetzung und, wie wir weiter unten zeigen werden, nach seiner Konstitution völlig dem β -Hydroxylamino-hydroxymitsäure-hydroxamovin-

¹⁾ Vergl. W. Henneberg, Gärungsbakteriologisches Praktikum, Berlin 1909.

²⁾ Ann. d. Chem. **367**, 14 [1909].

³⁾ Diese Berichte **36**, 4305 [1903]; **39**, 3515, 3705 [1906]; **40**, 218 [1907]; **42**, 2523 [1909].

hydrat¹⁾ entspricht. In diesem Produkt wird die β -Stellung der NHOH-Gruppe zum Carboxyl genau ebenso wie in der zitierten Arbeit des einen von uns durch Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung unter Bildung des entsprechenden *Iso.razolons* bewiesen, und der einzige Unterschied gegen das Verhalten des Zimtsäurederivats besteht darin, daß Riedel und Schulz aus ihrem Produkt mit Ammoniak nicht die entsprechende β -Hydroxylaminocarbonsäure, sondern die β -Hydroxylaminohydroxamsäure erhielten, die sich in diesem Falle durch besondere Beständigkeit auszeichnet.

Da der eine von uns seit einer Reihe von Jahren fortgesetzt Untersuchungen über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren und Ester veröffentlicht, hatten wir erwartet, daß die Fachgenossen uns gemäß dem allgemeinen Gebrauch dies abgegrenzte Arbeitsgebiet überlassen würden. Da die HHrn. Riedel und Schulz dies nicht getan haben, sind wir genötigt, aus unserem bisherigen Material einiges in dieser vorläufigen Mitteilung zu veröffentlichen, um die Priorität unserer Resultate zu wahren. Wir hoffen, daß die Herren Fachgenossen uns nun die weitere Bearbeitung unseres Gebietes überlassen werden.

Es wird im hiesigen Institut auch in der nächsten Zukunft noch über die Addition von Hydroxylamin an ungesättigte Säuren und deren Derivate weiter gearbeitet werden, und ich möchte nochmals ausdrücklich erwähnen, daß Arbeiten über ungesättigte aliphatische einbasische und mehrbasische Säuren, über Substitutionsabkömmlinge der Zimtsäure, sowie über Säuren mit mehreren Doppelbindungen, und zwar in konjugierter und in nicht konjugierter Stellung im Gange oder nahezu abgeschlossen sind.

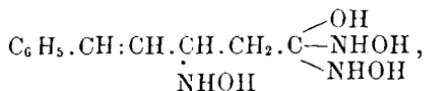
Da die Resultate der HHrn. Riedel und Schulz im allgemeinen, soweit sie positiv sind, mit unseren Ergebnissen übereinstimmen, sollen in der heutigen vorläufigen Veröffentlichung unsere Resultate nur insoweit mitgeteilt werden, als sie von denen der genannten Autoren abweichen. Ein ausführliches Eingehen auf die genannte Arbeit müssen wir uns für später vorbehalten, da einige Versuche noch der Nachprüfung bedürfen.

Zunächst geben Riedel und Schulz an, daß die freie Cinnamylacrylsäure mit freiem Hydroxylamin nur unter Bildung eines unbeständigen Hydroxylaminsalzes reagiere. Das ist unrichtig. Zwar läßt sich das primäre Produkt der Anlagerung von Hydroxylamin an eine Kohlenstoffdoppelbindung, d. h. eine Hydroxylaminocarbonsäure nicht wie bei der Zimtsäure isolieren, und die Anlagerung geht sehr viel langsamer vor sich als bei der Zimtsäure. Dennoch findet eine solche

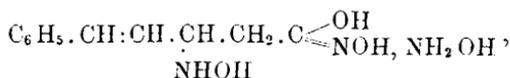
¹⁾ Diese Berichte 40, 222 [1907].

Anlagerung statt; denn wenn man die Flüssigkeit längere Zeit kocht, erhält man wie bei der Zimtsäure das normale Reduktionsprodukt der Hydroxylaminosäure, die betreffende Aminosäure. Wie wir nachgewiesen haben, steht die Aminogruppe dieser Aminosäure in β -Stellung zum Carboxyl, d. h. die Cinnamethylacrylsäure $C_6H_5.CH:CH.CHO$ addiert, wie die Zimtsäure an die α, β -Doppelbindung oder an das konjugierte System $C:C:C:O$, nicht an das konjugierte System $C:C:C:C$, oder in γ, δ -Stellung.

Bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf den Ester der Cinnamethylacrylsäure werden, wie Riedel und Schulz richtig gefunden haben, in der Kälte unter Abspaltung des esterbildenden Alkohols 3 Moleküle Hydroxylamin addiert. Dieser Vorgang ist völlig analog der von dem einen von uns zuerst bei den Zimtsäureestern und später bei zahlreichen anderen α, β -ungesättigten Estern beobachteten Reaktion. Trotzdem glauben die genannten Autoren die Konstitution dieses Produktes nicht analog dem Posnerschen β -Hydroxylamino-hydroxamsäure-hydroxamoximhydrat als β -Hydroxylamino- β -cinnamethylpropionsäure-hydroxamoximhydrat,



sondern als ein Hydroxylaminsalz der β -Hydroxylamino- β -cinnamethylpropionhydroxamsäure,



deuten zu müssen. Als Grund für diese Auffassung führen sie an, daß der Körper noch zersetzlicher sei als das Zimtsäureesterderivat, indem er beim Erwärmen mit Methylalkohol oder beim Behandeln mit Ammoniak und Neutralisieren in der Kälte die entsprechende β -Hydroxylaminohydroxamsäure liefert, und daß es ihnen »ferner unmöglich war, von ihm aus zu der entsprechenden Hydroxylamino- bzw. Aminosäure zu gelangen«. Der zweite Grund fällt fort, denn wie wir gleich zeigen werden, gelingt es außerordentlich leicht, und in ganz normaler Weise, von dem besagten Körper aus zur entsprechenden Aminosäure zu gelangen, wenn man seine alkoholische Lösung einige Zeit kocht; es muß hierbei also auch die Bildung der entsprechenden Hydroxylaminosäure als Zwischenprodukt angenommen werden. Der erste Grund ist aber unserer Ansicht nach keineswegs stichhaltig. Da in allen Hydroxamoximhydraten beide NHOH-Gruppen ziemlich leicht abgespaltet werden, wird man naturgemäß annehmen,

daß diese Abspaltung nacheinander vor sich geht, und daß als Zwischenprodukt immer die Hydroxamsäure entsteht. Ob diese sich fassen läßt, hängt lediglich von ihrer Beständigkeit ab, die natürlich mit der Konstitution des Moleküls wechselt. Die Tatsache, daß der vorliegende Körper in wäßriger Lösung bei direkter Neutralisation keine Hydroxamsäure liefert, sondern daß diese erst entsteht, wenn man nach dem Erwärmen mit Methylalkohol oder nach der Behandlung mit starkem Ammoniak neutralisiert, spricht sogar direkt gegen die Auffassung von Riedel und Schulz, indem sie zeigt, daß der ursprüngliche Körper kein Hydroxylaminsalz der Hydroxamsäure ist, sondern daß erst bei der Vorbehandlung mit Methylalkohol oder mit Ammoniak die erste NHOH-Gruppe vom Kohlenstoff abgespalten wird. Da der eine von uns bei dem Zimtsäurederivat nachgewiesen hat, daß es sich bei diesem nicht um ein salzartiges Produkt handelt, besteht nicht der geringste Grund, für das völlig analoge Cinnamylacrylsäurederivat andere Annahmen zu machen.

Daß bei der Einwirkung des Hydroxylamins eine NHOH-Gruppe in die β -Stellung zum Carboxyl tritt, daß also Addition in α, β -Stellung, nicht aber in γ, δ -Stellung stattfindet, entspricht auch unseren Beobachtungen. Riedel und Schulz schließen dies daraus, daß die β -Hydroxylaminohydroxamsäure bei der Oxydation mit ammoniakalischem Silbernitrat analog der Posnerschen Hydroxylamino-hydrozimsäure einen Körper liefert, den sie nach der Analyse als γ -Cinnamyl-isoxazolon ansprechen, ohne allerdings die Isoxazolon-Natur dieses Körpers irgendwie zu beweisen. Vielmehr beschreiben sie den Körper als rotbraunes, sandiges Pulver, das sich bei 90° zersetzt und ein zähflüssiges, dunkel gefärbtes Bromid liefert, also wohl nicht sehr rein gewesen ist. Da uns dies als Beweis für die Konstitution des Anlagerungsprodukts nicht sicher genug erschien, weil das Cinnamyl-isoxazolon auf anderem Wege noch nicht erhalten worden ist, haben wir noch die Anhydräbildung der entsprechenden Ureidosäure, sowie den oxydativen Abbau der mit dem Anlagerungsprodukt leicht in gewohnter Weise entstehenden Amino-cinnamyl-propionsäure nach der Benzoylierung studiert und hierbei allerdings das gleiche Resultat, nämlich Beweis für die β -Stellung der Aminogruppe, erhalten, so daß es in der Tat wahrscheinlich ist, daß das mit ammoniakalischem Silbernitrat in Analogie mit der γ -Phenylisoxazolonbildung aus Hydroxylamino-hydrozimsäure¹⁾ erhaltene Produkt ein Isoxazolon darstellt.

¹⁾ Posner, diese Berichte **39**, 3519 [1906].

Experimenteller Teil.

Wegen der Kürze der augenblicklich zur Verfügung stehenden Zeit sollen in dieser vorläufigen Mitteilung nur unsere bisherigen Resultate über die von Riedel und Schulz nicht erhaltene Aminosäure kurz mitgeteilt werden. Unsere Ergebnisse über die erste Addition von Hydroxylamin an den Ester der Cinnamenyl-acrylsäure, die im allgemeinen mit den von Riedel und Schulz erhaltenen übereinstimmen, sowie unsere Ergebnisse über das Verhalten der *Sorbinsäure* und anderer doppelt-ungesättigter Säuren, die noch der Nachprüfung bedürfen, sollen erst später veröffentlicht werden.

Entgegen der Angabe von Riedel und Schulz addiert die freie Cinnamenylacrylsäure Hydroxylamin, wenn auch sehr langsam. Stellt man aus 8 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2.6 g Natrium in üblicher Weise eine methylalkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin dar¹⁾ und kocht damit 5 g Cinnamenyl-acrylsäure am Rückflußkühler, so kann man noch nach stundenlangem Kochen nur immer wieder unverändertes Ausgangsmaterial in der Lösung nachweisen; läßt man aber die Lösung nach 240-stündigem Kochen erkalten, so scheidet sich beim Stehen β -Amino- β -cinnamenyl-propionsäure vom Schmp. 232—233° ab, die mit der auf anderem Wege gewonnenen Säure identifiziert wurde.

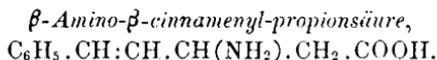
Sehr viel bequemer und in besserer Ausbeute wird dieselbe Aminosäure aus dem Methyl ester der Cinnamenylacrylsäure erhalten. Dieser Ester wurde zuerst nach der Vorschrift von Hinrichsen²⁾, dann aber mit besserer Ausbeute durch Kochen der freien Säure mit 10 Teilen Methylalkohol und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Der sich beim Eingießen in überschüssige Sodalösung und Eis ausscheidende rohe Ester, dessen Menge ungefähr gleich der angewandten Säure ist, ist zum Weiterverarbeiten genügend rein. Kocht man 48 g dieses Esters mit einer methylalkoholischen Hydroxylaminlösung aus 70.6 g Hydroxylaminchlorhydrat und 24 g Natrium, so beginnt nach etwa dreistündigem Kochen während des Siedens eine krystallinische Abscheidung, die bei längerem Kochen immer noch zunimmt und erst nach etwa 30-stündigem Kochen beendet ist. Da die Flüssigkeit hierbei stark stößt, ist es zweckmäßig, das Kochen immer nach einigen Stunden zu unterbrechen und erst nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Produkts weiter fortzusetzen. Es wurden so erhalten: nach 6 Stunden 7 g, nach weiteren 6 Stunden weitere 5 g und noch zweimal nach je 9-stündigem Kochen je 3 g. Bei weiterem Kochen schied sich nichts mehr ab, und beim Eindampfen

¹⁾ Posner, diese Berichte **39**, 3520 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **336**, 198.

konnten nur Schmierer erhalten werden. Die Ausbeute beträgt also 18 g oder etwa 36 % der Theorie.

Das erhaltene Produkt läßt sich aus viel Wasser gut umkrystallisieren und bildet dann farblose Blättchen vom Schmp. 238°, unter Zersetzung. Es ist nach Analyse und Verhalten



0.2233 g Subst.: 0.5620 g CO₂, 0.1417 g H₂O. — 0.0749 g Subst.: 0.1903 g CO₂, 0.0501 g H₂O. — 0.1286 g Subst.: 8.4 ccm N (19.5°, 762 mm).

$C_{11}H_{13}O_2N.$ Ber. C 69.1, H 6.8, N 7.3.

Gef. » 68.6, 69.3, » 7.1, 7.5, » 7.5.

Die Aminosäure ist fast unlöslich in siedendem Alkohol und kaltem Wasser, mäßig löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, und leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Säuren.

Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}O_2N, HCl.$ Löst man die Aminosäure in verdünnter Salzsäure und setzt dann starke Salzsäure zu, so scheiden sich weiße Nadelchen eines Chlorhydrats ab, die in Wasser sehr leicht löslich sind und bei 195—196° schmelzen.

0.1994 g Subst.: 0.1258 g AgCl.

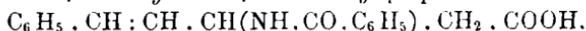
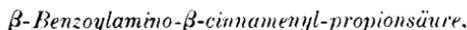
$C_{11}H_{13}O_2N, HCl.$ Ber. Cl 15.6. Gef. Cl 15.7.

Von Interesse ist, daß nicht, wie bei der Aminohydrozimtsäure ein saures Salz mit 3 Mol. Salzsäure gebildet wird.

Silbersalz, $C_{11}H_{12}O_2N, Ag,$ fällt als weißer, sich am Licht dunkel färbender Niederschlag bei Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung der Aminosäure in der eben nötigen Menge sehr verdünnten Ammoniak.

0.1726 g Subst.: 0.0627 g Ag.

$C_{11}H_{12}O_2N, Ag.$ Ber. Ag 36.2. Gef. Ag 36.3.



1 g der vorstehenden Aminosäure wird mit 10 ccm Wasser angerieben und bei Gegenwart von starker Natronlauge mit 5 g Benzoylchlorid in üblicher Weise in der Kälte benzoiliert. Die Lösung wird mit 100 ccm Äther überschichtet und unter fortwährendem Umschütteln allmählich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Aus der ätherischen Schicht scheiden sich bald weiße Nadeln ab, die mit Äther ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert werden. Sie schmelzen bei 205°, sind unlöslich in verdünnten Säuren, leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten, löslich in heißem Alkohol, aber fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin.

0.1251 g Subst.: 5.5 ccm N (21°, 753 mm).

$C_{18}H_{17}O_3N.$ Ber. N 4.7. Gef. N 4.9.

Methylester der β -Benzoylamino- β -cinnameryl-propionsäure,
 $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot COOCH_3.$

Die vorstehend beschriebene Benzoylaminosäure läßt sich in normaler Weise durch 6-stündiges Kochen mit 10 Tln. Methylalkohol und 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure verestern. Die Hauptmenge des Esters krystallisiert schon beim Erkalten der Lösung in schönen Krystallen aus. Eine weitere Menge fällt beim Eingießen der Mutterlauge in Wasser aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzpunkt bei 142—145°. Der Ester bildet prismatische Nadeln und ist unlöslich in verdünnten Alkalien und Säuren, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und in Benzol, etwas löslich in kaltem Alkohol und sehr wenig löslich in Äther, Wasser und Ligroin auch in der Hitze.

0.2702 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{19}H_{19}O_3N.$ Ber. N 4.5. Gef. N 4.6.

β -Ureido- β -cinnameryl-propionsäure.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot COOH.$

8 g der Aminosäure werden mit 4 g Kaliumcyanat in etwa 200 ccm heißen Wassers gelöst und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten fällt Salzsäure aus der Lösung einen weißen Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisiert wird. Er bildet ein mikrokrystallinisches Pulver, schmilzt bei 187° unter Zersetzung und ist leicht löslich in Alkalien und unlöslich in verdünnten Säuren, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sowie in Äther, Benzol und Ligroin.

0.2676 g Sbst.: 28.2 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{12}H_{14}O_3N_2.$ Ber. N 12.0. Gef. N 11.8.

Cinnameryl-äthylhydrouracil.

$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$
 $NH \cdot CO \cdot NH.$

5 g der vorstehenden Ureidosäure werden im Reagensglas vorsichtig geschmolzen und bis zur Beendigung des Schäumens erhitzt. Die kolophoniumartige Schmelze wird nach dem Erkalten durch langes Kochen mit 100 ccm Alkohol in Lösung gebracht; sie fällt aus dieser Lösung als mikrokrystallinisches Pulver. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus 100 ccm Alkohol ist die Substanz rein und schmilzt dann bei 231.5—232.5°. Sie ist unlöslich in verdünnten Alkalien und Säuren, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin.

0.1704 g Sbst.: 19.3 ccm N (20°, 746 mm).

$C_{12}H_{12}O_2N_2.$ Ber. N 12.9. Gef. N 12.7.

Die Anhydridbildung der vorstehenden Ureidosäure zeigt schon, daß die Aminogruppe der Amino-cinnameryl-propionsäure in β -Stellung zum Carboxyl steht.

Um sicher nachzuweisen, daß die Hydroxylaminanlagerung bei der Cinnameryl-acrylsäure in $\alpha\beta$ -Stellung erfolgt, haben wir die oben beschriebene *Benzoylamino-cinnameryl-propionsäure* in der Kälte in alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat oxydiert.

Für die Addition des Hydroxylamins sind drei Möglichkeiten vorhanden, nämlich I. Addition an die $\alpha\beta$ -Doppelbindung, II. an die $\gamma\delta$ -Doppelbindung und III. an das konjugierte System $\alpha\beta\gamma\delta$, unter Entstehung einer mittelständigen Doppelbindung. Diesen drei Möglichkeiten entsprechen folgende drei Konstitutionen der Benzoylamino-säure und die aus ihr jeweilig zu erwartenden Oxydationsprodukte.

Konstitution der Benzoylamino-säure	Produkte der Oxydation
I. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot \underset{\text{NH} \cdot CO \cdot C_6H_5}{CH} \cdot CH_2 \cdot COOH$	$C_6H_5 \cdot COOH$ und $COOH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$ $\text{NH} \cdot CO \cdot C_6H_5$
II. $C_6H_5 \cdot \underset{\text{NH} \cdot CO \cdot C_6H_5}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot COOH$	$C_6H_5 \cdot \underset{\text{NH} \cdot CO \cdot C_6H_5}{CH} \cdot CH_2 \cdot COOH$ und $COOH \cdot COOH$
III. $C_6H_5 \cdot \underset{\text{NH} \cdot CO \cdot C_6H_5}{CH} \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot COOH$	$C_6H_5 \cdot \underset{\text{NH} \cdot CO \cdot C_6H_5}{CH} \cdot COOH$ und $COOH \cdot CH_2 \cdot COOH$

Als Oxydationsprodukte waren also zu erwarten I. *Benzoessäure* und β -*Benzoylamino-bernsteinsäure*¹⁾ oder II. β -*Benzoylamino-hydrozimtsäure*²⁾ und *Oxalsäure* oder III. *Phenylhippursäure*³⁾ und *Malonsäure*. Wie folgender Versuch zeigt, liegt der erste der drei Fälle vor, d. h. die Addition ist in $\alpha\beta$ -Stellung erfolgt, was mit der vorstehend beschriebenen Uracilbildung der Ureidosäure übereinstimmt. Von den Oxydationsprodukten wurde bisher allerdings nur die Benzoessäure mit voller Sicherheit identifiziert, während zur Identifizierung der zweiten daneben entstehenden Säure als Benzoylasparaginsäure die Zeit nicht mehr ausreichte. Dieser Versuch wird später noch nachgetragen werden. Da wir aber ausdrücklich nachgewiesen haben, daß das zur Oxydation benutzte Material völlig frei von Benzoessäure

1) E. Fischer, diese Berichte **32**, 2460 [1899].

2) Posner, diese Berichte **38**, 2316 [1905].

3) Kossel, diese Berichte **24**, 4151 [1891].

war, und da bei den Bedingungen unseres Versuches die Bildung von Benzoesäure aus den anders konstituierten Produkten ausgeschlossen war, kann die Konstitution der Amino-cinnameryl-propionsäure schon jetzt als sicher gelten. Übrigens haben wir noch nachgewiesen, daß Oxalsäure und Malonsäure bei der Oxydation nicht entstanden waren und auch die Löslichkeitsverhältnisse der noch nicht identifizierten Säure lassen das Vorliegen von Benzoylamino-hydrozimtsäure oder Phenylhippursäure ausgeschlossen erscheinen.

4.4 g *Benzoylamino-cinnameryl-acrylsäure* wurden zunächst mit Petroläther ausgekocht und so als frei von Benzoesäure erwiesen; sie wurden dann in überschüssiger Sodalösung gelöst, diese Lösung auf 500 ccm verdünnt und nun unter fortwährendem Turbinieren und sorgfältigster Kühlung tropfenweise mit einer Lösung von 6.3 g Kaliumpermanganat (4 Atome Sauerstoff) in 130 ccm Wasser versetzt, so daß die Temperatur nie über 3° stieg. Nachdem die Permanganatfärbung verschwunden war, wurde die noch alkalische Lösung vom Braunstein abfiltriert und zur Reinigung ausgeäthert, ohne daß der Äther hierbei etwas aufnahm. Dann wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Dieser Äther enthält die Hauptprodukte der Oxydation, die weiter unten beschrieben werden. Die ausgeätherte wäßrige Flüssigkeit wurde völlig zur Trockne eingedampft und der trockne Salzurückstand mit heißem absolutem Alkohol und dann nochmals mit heißem Äther extrahiert. Ersterer Extrakt hinterließ etwas organisches Öl, das allmählich erstarrte und offenbar mit dem weiter unten erwähnten zweiten Hauptprodukt der Oxydation (der vermeintlichen Benzoylasparaginsäure) identisch war. Der Ätherextrakt hinterließ keinen Rückstand, und die extrahierte Salzmasse war frei von organischer Substanz.

Der vorerwähnte Ätherauszug, der die Hauptprodukte der Oxydation enthält, wurde verdunstet, der Rückstand in Sodalösung gelöst, mit Petroläther überschichtet und unter fortwährendem Schütteln angesäuert. Hierbei fallen Flocken aus, die noch mehrmals in Sodalösung gelöst und mit Petroläther und verdünnter Schwefelsäure geschüttelt wurden. Die gesammelten Petrolätherauszüge hinterließen 1.2 g Rückstand, der als solcher und nach der Umwandlung mit Thionylchlorid und Anilin in das Anilid durch die gemischten Schmelzpunkte als *Benzoesäure* erwiesen wurde. Bei quantitativ verlaufender Oxydation hätten 1.8 g Benzoesäure entstehen können, von denen demnach 66% erhalten wurden. Die nicht in Petroläther löslichen Produkte wurden schließlich nochmals in Sodalösung gelöst und nach dem Überschichten mit Äther mit Säure gefällt. Die Fällung löst sich in Äther und hinterbleibt beim Verdunsten desselben als

bald krystallinisch erstarrendes Öl, das vermutlich *Benzylasparaginsäure* darstellt aber noch nicht identifiziert werden konnte. Oxalsäure oder Malonsäure konnten in keiner der verschiedenen Lösungen nachgewiesen werden.

Greifswald, 13. Juli 1909.

417. Oskar Widman und Erik Virgin:

Versuche, Oxalyl-di-acetophenon und einige andere Oxalylverbindungen in Hexaketone überzuführen.

(Eingegangen am 10. Juli 1909.)

Schon vor längerer Zeit ist es P. W. Abenius und H. G. Söderbaum¹⁾ gelungen, Tetraketone mit einer offenen und ununterbrochenen Kette von vier Carbonylgruppen darzustellen, und zwar durch Oxydation der Formoine mit Salpetersäure. Die ziemliche Beständigkeit dieser Tetraketone ließ vermuten, daß sogar ähnliche Hexaketone faßbar sein könnten. Um dies zu prüfen, haben wir zunächst das zuerst von Brömme und Claisen²⁾ und dann auch von Paul F. Schmidt³⁾ dargestellte Oxalyldiacetophenon,



das mit den aromatischen Formoinen gewissermaßen analog konstituiert ist, einer näheren Untersuchung unterworfen.

Am nächsten lag es, zu erforschen, ob die Methylengruppen durch direkte Oxydation in Ketogruppen übergeführt werden könnten und zwar vermittels saurer Oxydationsmittel, da voraussichtlich die Kohlenstoffkette eine alkalische Oxydation nicht würde aushalten können, ohne gesprengt zu werden.

Von warmer Salpetersäure (Vol.-Gew. 1.4) wird die Verbindung leicht angegriffen unter Bildung zweier isomerer Körper, die sich mit dem von Holleman⁴⁾ aus Acetophenon bei ähnlicher Behandlung erhaltenen sogenannten Diphenyldinitrosacyl und Isodiphenyldinitrosacyl identisch erwiesen. Daraus könnte man nun geneigt sein, den Schluß zu ziehen, daß die Oxalylverbindung zuerst in Oxalsäure und Acetophenon gespalten wurde, und daß das Acetophenon dann die Hollemansche Reaktion erleidet. Dies ist jedoch nicht gerade wahrscheinlich, weil das Oxalylacetophenon gegen Säuren

¹⁾ Diese Berichte **24**, 3033 [1891]; **25**, 3468 [1892].

²⁾ Diese Berichte **21**, 1134 [1888]. ³⁾ Diese Berichte **28**, 1206 [1895].

⁴⁾ Diese Berichte **20**, 3359 [1887]; **21**, 2835 [1888].