

Zusammenfassung.

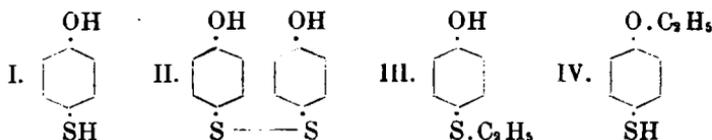
Im Vorstehenden wurde gezeigt, daß man durch vorsichtige Oxydation von Phosphordampf bei gewöhnlicher Temperatur zu rotem Phosphor gelangt. Wenn gasförmiger Sauerstoff in sehr kleiner Konzentration langsam zum gesättigten Dampf tritt, kann ein bereits dunkelrotes, homogenes und durchsichtiges Produkt erhalten werden, das als eine Verbindung angesehen werden muß, die den roten Phosphor vorgebildet enthält, und durch Abspaltung eines Sauerstoff und Phosphor enthaltenden Teiles in ihn übergeht. Hierdurch bildet das primäre rote Produkt ein Analogon zu Zwischenprodukten, die bei der Umwandlung von weißem Phosphor durch Phosphorjodür und -tribromid auftreten, sich aber von jenem dadurch unterscheiden, daß bei der Bildung des roten Phosphors aus ihnen Bestandteile abgespalten werden, die aufs neue mit weißem Phosphor reagieren und so zu einer Übertragungskatalyse führen, während dort ein wahrscheinlich niederes Oxyd abgetrennt wird, das in anderer Weise zerfällt.

164. Th. Zincke und C. Ebel: Über 1-Phenol-4-mercaptan.

[Aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 21. März 1914.)

Das 1.4-Phenol-mercaptan oder Monothio-hydrochinon (I) ist schon vor längerer Zeit von Leuckart¹⁾ aus dem *p*-Aminophenol mit Hilfe der Xanthogenverbindung dargestellt worden. Auch einige Derivate des Mercaptans — die Diacetylverbindung, das Disulfid (II), das Phenol-äthylsulfid (III) und der mit diesem Sulfid isomere Äthyläther (IV) — sind von Leuckart beschrieben worden:



Später haben Zincke und Glahn²⁾, ausgehend von der *p*-Phenol-sulfosäure, über das Sulfochlorid das 2.6-Dibrom-phenol 4-mercaptan dargestellt und eingehend untersucht; die Phenolsulfo-

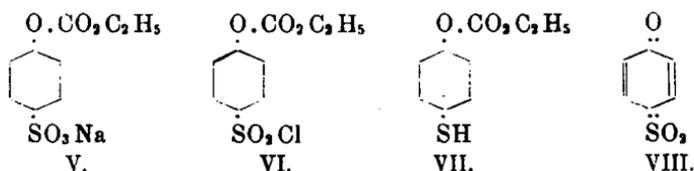
¹⁾ J. pr. [2] 41, 192 [1890].

²⁾ B. 40, 3039 [1907].

säure wurde bromiert, um die Hydroxylgruppe gegen die Einwirkung des Phosphorpentachlorids zu schützen.

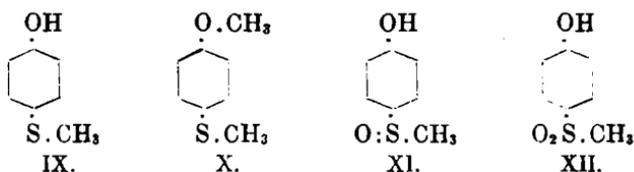
Aber auch das Mercaptan (I) selbst läßt sich aus der Phenol-sulfosäure darstellen, wenn man diese vor der Einwirkung des Phosphorpentachlorids nach der Methode von E. Fischer in die Carbäthoxy-Verbindung überführt.

Auf diese Weise ist das 1.4-Phenol-mercaptan jetzt leicht zugänglich. Man stellt zunächst das carbäthoxy-phenol-sulfosaure Natrium (V) dar, führt dieses in das Sulfochlorid (VI) über, reduziert zum Carbäthoxy-mercaptan (VII) und verseift letzteres mit Alkali:



Versuche, das Carbäthoxy-sulfochlorid (VI) mit Salzsäure zu zersetzen, um so das vorläufig noch unbekannte 1.4-Phenol-sulfochlorid und weiter das Sulfochinon (VIII) zu erhalten¹⁾, haben kein Resultat ergeben, die Abspaltung der Carbäthoxygruppe durch Salzsäure gelang nicht.

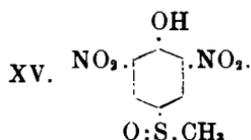
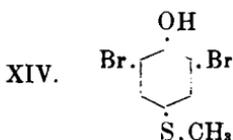
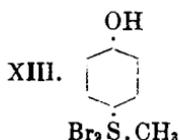
Das 1.4-Phenol-mercaptan (I) haben wir eingehender untersucht; leicht läßt es sich in das Disulfid (II) überführen, leicht auch in das Methylsulfid (IX), aus dem dann der Methyläther (X) und mit Hilfe der Acetylverbindung auch das Sulfoxyd und das Sulfon (XI und XII) dargestellt wurden:



Bei niedriger Temperatur kann das Phenol-methylsulfid (IX), ohne daß Substitution eintritt, in ein Perbromid (XIII) übergeführt werden, das aber wenig beständig ist und sich leicht unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur und ausreichend Brom entsteht ein Dibromderivat (XIV). Wird das

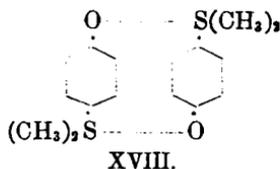
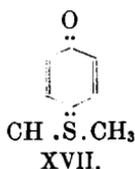
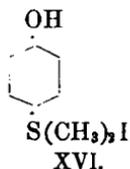
¹⁾ Vergl. Zincke und Brune, B. 41, 902 [1908].

Methylsulfid (IX) mit Salpetersäure oxydiert, so geht es in das Dinitrosulfoxyd (XV) über:



Verbindung XIV und XV sind identisch mit den von Zincke und Glahn¹⁾ dargestellten Verbindungen.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Phenol-methylsulfid zum Sulfoniumjodid (XVI), aus dem leicht das entsprechende Hydroxyd dargestellt werden kann. Eine Anhydroverbindung, wie sie Zincke und Glahn bei dem Dibromderivat beobachtet haben, scheint hier nicht zu entstehen.



Wird das Sulfoniumjodid (XVI) mit Salpetersäure erhitzt, so geht es in die von Zincke und Glahn beschriebene und durch Formel XVII ausgedrückte Verbindung über. Neuere Versuche mit dem korrespondierenden *ortho*-Derivat²⁾ sprechen aber dafür, daß die Verbindung bimolekular ist; es dürfte ihr dann wohl Formel XVIII zukommen. Tatsächlich fehlt der Verbindung der eigentliche Chinon-Charakter, worauf auch Zincke und Glahn³⁾ hingewiesen haben.

Experimenteller Teil.

1-Carbäthoxy-phenol-4-sulfosaures Natrium (Formel V).

Man löst 100 g *p*-phenolsulfosaures Natrium in 250 ccm ²/₁-n. Natronlauge und 100 ccm Wasser, kühlt auf gewöhnliche Temperatur ab und setzt unter kräftigem Umschütteln und zeitweisem Abkühlen mit Wasser 60 g chlorkohlensaures Äthyl zu. Das Schütteln wird noch 1 Stunde fortgesetzt, das Gemisch 24 Stunden stehen gelassen und dann der ausgeschiedene Krystallbrei, ohne zu waschen, scharf abgesaugt. Ausbeute 70 % der berechneten. Für die Weiterverarbeitung ist das Produkt ausreichend rein, zur völligen Reinigung krystallisiert man aus Alkohol oder Eisessig um.

Silberglänzende Blättchen (aus Alkohol) oder große, durchsichtige, sargähnliche Krystalle (aus Eisessig), leicht löslich in Wasser.

0.4287 g Sbst.: 0.1178 g Na₂SO₄. — 0.1567 g Sbst.: 0.1385 g BaSO₄.

C₉H₉O₆SNa. Ber. Na 8.59, S 11.95.

Gef. > 8.91, > 12.13.

¹⁾ B. 40, 3043, 3049 [1907].

²⁾ G. Siebert, Dissert., Marburg 1914.

³⁾ B. 40, 3047 [1907].

1-Carbäthoxy-phenol-4-sulfochlorid (Formel VI).

100 g trocknes und feingepulvertes Natriumsalz werden mit 100 g Phosphorpentachlorid in einem Kolben gut gemischt. Die Reaktion tritt rasch ein und das Gemisch verflüssigt sich. Man erhitzt dann noch einige Zeit im Wasserbade, bis die Masse wieder dickflüssig wird, läßt erkalten und setzt ausreichend Eis zu. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird abgesaugt, gut ausgewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute bis 90% der berechneten. Zur Reinigung wird aus Benzin oder aus Eisessig umkrystallisiert.

Das 1-Carbäthoxy-phenol-4-sulfochlorid krystallisiert aus Benzin in langen, farblosen Nadeln, aus Eisessig in großen, durchsichtigen Prismen von rhombischem Habitus. Es ist leicht löslich in Äther und Chloroform, weniger in Alkohol, Benzin und Eisessig. Der Schmelzpunkt liegt bei 75°.

0.1924 g Sbst.: 0.1673 g BaSO₄, 0.1042 g AgCl.

C₉H₉O₅ClS. Ber. Cl 13.39, S 11.94.

Gef. » 13.40, » 12.09.

Das Sulfochlorid ist ziemlich beständig, verdünnte Sodalösung zersetzt es erst in der Wärme; beim Kochen mit Methyl- oder Äthylalkohol wird es zersetzt, es entsteht die Carbäthoxy-sulfosäure, die aber nicht untersucht worden ist. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure oder mit Eisessig-Salzsäure läßt sich die Carbäthoxygruppe nicht abspalten. Anilin führt das Sulfochlorid in das entsprechende Anilid über.

1-Carbäthoxy-phenol-4-sulfanilid und 1-Phenol-4-sulfanilid.

Man erwärmt das Sulfochlorid mit überschüssigem Anilin und krystallisiert das entstandene Anilid aus Alkohol um.

Das Carbäthoxy-phenol-sulfanilid krystallisiert in durchsichtigen, farblosen, rhombischen Tafeln vom Schmp. 102°. In Äther und in Eisessig ziemlich löslich, weniger in Alkohol.

0.1572 g Sbst.: 0.1159 g BaSO₄.

C₁₅H₁₅O₅NS. Ber. S 9.96. Gef. S 10.17.

Beim Erhitzen mit Alkali wird es zersetzt, es entsteht die entsprechende Phenolverbindung.

1-Phenol-4-sulfanilid. Die Carbäthoxy-Verbindung wird mit der 3-fachen Menge $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist, angesäuert und das ausgeschiedene Öl nach dem Erstarren aus Benzol umkrystallisiert.

Weißes, glänzende Nadeln vom Schmp. 141°, leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzin und Benzol.

0.1232 g Sbst.: 0.1157 g BaSO₄.

C₁₂H₁₁O₄NS. Ber. S 12.85. Gef. S 12.90.

Beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid gibt die Verbindung ein Diacetylderivat, das aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 152—153° krystallisiert. (Ber. S 9.61. Gef. S 9.63, 9.69.)

1-Carbäthoxy-phenol-4-mercaptan (Formel VII).

Man erhitzt in einem Kolben, der mit Rührer, Einfüllrohr und Kühler versehen ist, 250 ccm Alkohol (95—96%) mit 50 g Zinkstaub auf 35—40°, setzt den Rührer in Gang und fügt 5 g rohes Sulfochlorid und 5 ccm konzentrierte Salzsäure zu. Sobald die Reaktion eintritt, wird etwas abgekühlt und nach und nach noch 45 g Sulfochlorid eingetragen, wobei man die Temperatur nicht zu hoch steigen läßt. Ist alles Sulfochlorid zugesetzt, so läßt man nach und nach 175 ccm konzentrierte Salzsäure zufließen, anfangs rasch, später langsam und bringt den Inhalt des Kolbens gleichzeitig zum gelinden Sieden. Ist der Zinkstaub nahezu in Lösung gegangen, so werden von neuem 5—10 g zugesetzt, etwas konzentrierte Salzsäure zufließen gelassen und das Sieden noch einige Zeit fortgesetzt. Löst sich jetzt eine kleine, mit Wasser gefällte Probe vollständig in Alkali, so ist die Reaktion beendet, andernfalls muß nochmals Zinkstaub und Salzsäure zugefügt werden, bis dieser Punkt erreicht ist. Man filtriert dann, vertreibt im Kochsalzbade die Hauptmenge des Alkohols, verdünnt den Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure und zieht mit Äther aus. Beim Verdunsten hinterläßt der Äther ein dickes, bräunliches Öl von unangenehmem Geruch. Ausbeute gegen 70% der berechneten.

Durch Destillation mit Wasserdämpfen kann das Mercaptan weiter gereinigt werden; es bildet dann ein fast farbloses Öl; völlig rein erhält man es aber nicht. Beim Destillieren unter vermindertem Druck (17 mm) tritt Zersetzung unter starkem Aufschäumen ein, und bei 147—150° geht ein farbloses Öl über, welches der Hauptsache nach der Äthyläther des Phenolmercaptans (Formel IV) sein dürfte¹⁾.

Die alkoholische Lösung des rohen Mercaptans wird durch Bleiacetat goldgelb, durch Silbernitrat hellgelb, durch Quecksilberchlorid gelblichweiß gefällt. Auf die Haut gebracht, verursacht das Mercaptan Entzündungen.

Benzoylverbindung. Durch Schütteln des Mercaptans in Soda-lösung mit Benzoylchlorid dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert. Fast farblose, spießige Krystalle vom Schmp. 167—168°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig, weniger in Benzol.

0.1518 g Sbst.: 0.1181 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₄S. Ber. S 10.59. Gef. S 10.68.

1-Phenol-4-mercaptan (Formel I).

Das rohe Carbäthoxymercaptan wird mit 5 Tln. $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge 15—20 Minuten gekocht, die Lösung erkalten gelassen, mit Salzsäure angesäuert

¹⁾ Vergl. im übrigen die Dissertation, Marburg 1914.

und das ausgeschiedene Mercaptan mit Äther aufgenommen. Man trocknet die Ätherlösung, destilliert den Äther ab und reinigt durch Destillation im luftverdünnten Raume.

Das 1.4-Phenol-mercaptan bildet, so dargestellt, eine strahligkrystallinische Masse von unangenehmem Geruch, die bei 29—30° schmilzt. Unter 20 mm Druck siedet es bei 144—146°; auf die Haut gebracht, wirkt es ätzend. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die über Braun in Blaugrün übergeht. Die alkoholische Lösung des Mercaptans wird durch Blei rotbraun, durch Silbernitrat gelb, durch Quecksilberchlorid weiß gefällt.

0.1929 g Sbst.: 0.3551 g BaSO₄.

C₆H₆OS. Ber. S 25.38. Gef. S 25.28.

Diacetylverbindung. Mit Anhydrid und Natriumacetat dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Weiße, seidengänzende Nadeln vom Schmp. 66—67°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

0.1453 g Sbst.: 0.1621 g BaSO₄.

C₁₀H₁₀O₂S. Ber. S 15.23. Gef. S 15.32.

Überführung in Disulfid (II). Die Oxydation des Mercaptans zu dem von Leukart¹⁾ bereits beschriebenen Disulfid gelingt leicht mit verschiedenen Oxydationsmitteln: Bromwasser, Wasserstoffsperoxyd, alkalische Ferricyankalium-Lösung u. a. Den Schmelzpunkt fanden wir in Übereinstimmung mit Leukart bei 150—151°.

Die Diacetylverbindung des Disulfids kann in bekannter Weise dargestellt werden; sie bildet sich auch beim Erwärmen des Mercaptans mit Acetanhydrid und etwas Schwefelsäure. Zur Reinigung krystallisiert man aus Benzin um. Feine Nadelchen vom Schmp. 88—89°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzin.

0.1138 g Sbst.: 0.1664 g BaSO₄.

C₁₆H₁₄O₄S₂. Ber. S 19.15. Gef. S 19.31.

1-Phenol-4-methylsulfid (Formel IX).

Man löst 10 g Mercaptan in 100 cem ²/₁-n. Natronlauge und setzt unter kräftigem Schütteln und guter Kühlung langsam 12 g Dimethylsulfat zu, läßt unter häufigem Schütteln noch einige Zeit stehen, säuert die Flüssigkeit, welche noch alkalisch reagieren muß, mit Salzsäure an, saugt die abgeschiedene Methylverbindung ab und krystallisiert aus Benzin um.

Das Methylsulfid krystallisiert in weißen, silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 84—85°; außer in Benzin, ist es in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Es besitzt einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch und greift die Haut an.

0.1074 g Sbst.: 0.1781 g BaSO₄.

C₇H₈OS. Ber. S 22.84. Gef. S 22.77.

¹⁾ J. pr. [2] 41, 192 [1890].

Acetylverbindung. Mit Anhydrid und etwas Schwefelsäure dargestellt und aus Benzin umkrystallisiert. Lange, farblose Nadeln vom Schmp. 43—44°, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig.

0.1596 g Sbst.: 0.2032 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₂S. Ber. S 17.57. Gef. S 17.48.

Methyläther: Anisyl-methylsulfid (Formel X). Durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Natriumäthylat-Lösung des Phenol-methylsulfids dargestellt und aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Schwach gelbliche, glänzende Blättchen vom Schmp. 25—26°, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

0.1712 g Sbst.: 0.2561 g BaSO₄.

C₈H₁₀OS. Ber. S 20.76. Gef. S 20.54.

Einwirkung von Salpetersäure. Wird das Phenol-methylsulfid mit verdünnter Salpetersäure (1.15—1.2 spez. Gew.) vorsichtig erwärmt und dann gelinde gekocht, so geht es in das von Zincke und Glahn beschriebene 2.6-Dinitro-phenol-4-methylsulfoxid (XV) über, beim Erhitzen mit stärkerer Säure (1.4 spez. Gew.) entsteht neben harzigen Produkten Pikrinsäure.

1-Phenol-4-methyl-sulfoxid (Formel XI).

Aus der unten beschriebenen Acetylverbindung durch Verseifen dargestellt. Man schüttelt mit $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge, bis vollständige Lösung eingetreten ist, säuert mit Salzsäure an und schüttelt mit Chloroform aus. Das Chloroform wird abgedunstet, der Rückstand abgepreßt und aus Toluol oder Benzol umkrystallisiert.

Kleine glänzende Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 90—91°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, weniger in Benzol.

0.1197 g Sbst.: 0.1776 g BaSO₄.

C₇H₈O₂S. Ber. S 20.50. Gef. S 20.37.

Acetylverbindung. Aus dem Acetylphenol-methylsulfid dargestellt. Man löst 3 g dieser Verbindung in 10 ccm Eisessig und setzt unter Eiskühlung nach und nach 2 ccm Perhydrol hinzu. Die Mischung bleibt einige Zeit bei 0° stehen, dann 2—3 Tage bei mittlerer Temperatur. Man läßt dann den Eisessig abdunsten, preßt den Rückstand gut ab und krystallisiert aus Benzin um.

Weiß, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 97—98°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol und Benzin.

0.1214 g Sbst.: 0.1416 g BaSO₄.

C₉H₁₀O₂S. Ber. S 16.15. Gef. S 16.03.

1-Phenol-4-methyl-sulfon (Formel XII).

Durch Oxydation der Acetylverbindung des Phenolmethyl-sulfids dargestellt. Man löst 2 g der Acetylverbindung in 10 ccm Eisessig, setzt nach und nach 3 ccm Perhydrol hinzu, erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbade und

dunstet den Eisessig ab. Es hinterbleibt ein dickes Öl, welches beim Anreiben mit Wasser fest wird, man saugt auf Ton ab und krystallisiert aus Benzol um.

Farblose Nadeln oder kleine, glänzende Täfelchen vom Schmp. 93—94°, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, weniger in Benzol, schwer löslich in Benzin.

0.1761 g Sbst.: 0.2381 g BaSO₄.

C₇H₉O₂S. Ber. S 18.60. Gef. S 18.58.

Eine Acetylverbindung hat sich nicht darstellen lassen.

1-Phenol-4-dimethyl-sulfoniumjodid, -chlorid und -hydroxyd.

Das Jodid (Formel XVI) wird aus dem Phenol-methylsulfid durch 2-stündiges Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° dargestellt. Zur Reinigung löst man das Reaktionsprodukt in Wasser, entfernt ausgeschiedenes Jod durch schweflige Säure, dampft ein und krystallisiert aus Wasser oder aus Eisessig um.

Harte, gut ausgebildete, spießige Krystalle, bei 123—124° unter Abspaltung von Jodmethyl schmelzend. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Eisessig.

0.2299 g Sbst.: 0.1911 g AgI, 0.1922 g BaSO₄.

C₈H₁₁OSI. Ber. I 45.18, S 11.38.

Gef. > 44.93, > 11.48.

Das Chlorid¹⁾, aus dem Jodid mit Chlorsilber dargestellt, krystallisiert aus absolutem Alkohol in kleinen, anscheinend rhombischen Krystallen, welche bei 159° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser ist es sehr leicht löslich, etwas weniger in Alkohol.

0.1286 g Sbst.: 0.0970 g AgCl, 0.1588 g BaSO₄.

C₈H₁₁OSCl. Ber. Cl 18.70, S 16.88.

Gef. > 18.65, > 16.96.

Das Platindoppelsalz bildet kleine, orangegelbe Krystalle vom Schmp. 199°.

Das Hydroxyd, mit feuchtem Silberoxyd dargestellt und durch mehrmaliges Lösen in absolutem Alkohol und Ausfällen mit Äther gereinigt, bildet kleine weiße Blättchen, die unter Zersetzung bei 107° schmelzen. Sehr löslich in Wasser, die Lösung reagiert stark alkalisch.

0.1174 g Sbst.: 0.1582 g BaSO₄.

C₈H₁₃O₂S. Ber. S 18.70. Gef. S 18.50.

Einwirkung von Salpetersäure. Beim Erhitzen mit Salpetersäure (1.4 spez. Gew.) geht das Jodid und auch das Chlorid in die von Zincke und Glahn²⁾ als 2.6-Dinitro-1.4-dimethyl-thioniumchinon beschriebene Verbindung über (vergl. die Einleitung).

¹⁾ Über einige Doppelsalze der entsprechenden Anisylverbindung vergl. Kehrman und Sava, B. 45, 2900 [1912].

²⁾ B. 40, 3047 [1907].

Einwirkung von Brom auf 1-Phenol-4-methylsulfid.

1-Phenol-4-methylsulfid-dibromid (Formel XIII).

Man löst das Sulfid in 5 Tln. wasserfreiem Chloroform, kühlt auf -15 bis -20° ab und setzt die berechnete Menge von Brom, gelöst in etwas Chloroform und stark abgekühlt, langsam zu. Das Dibromid scheidet sich als Öl ab, welches beim Anreiben erstarrt. Man saugt ab und wäscht mit eiskaltem Chloroform und Äther aus.

Orangegelbe Krystalle, an feuchter Luft unter Bromwasserstoff-Entwicklung und teilweiser Bildung von Sulfoxyd zerfließend; in trockner Luft hält es sich kurze Zeit ohne Veränderung. Beim Stehen mit Eisessig zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff.

0.2606 g Subst. ($\frac{1}{2}$ Stunde im Vakuumexsiccator getrocknet): 16.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat.

$C_7H_8OSBr_2$. Ber. Br 53.31. Gef. Br 51.82.

1-Phenol-2.6-dibrom-4-methylsulfid (Formel XIV).

Man löst das Methylsulfid in der 10-fachen Menge Chloroform und setzt allmählich $2\frac{1}{2}$ Tle. Brom, gelöst in 10 Tln. Chloroform hinzu, läßt einige Stunden stehen, erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbad und dunstet das Chloroform ab. Die zurückbleibende Masse wird auf Ton abgesaugt und aus Petroläther umkrystallisiert.

Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 47° . Die Verbindung ist identisch mit der von Zincke und Glahn¹⁾ aus Dibrom-phenol-mercaptan dargestellten.

165. W. Borsche: Über die Kondensation der γ -Keton-säuren mit Aldehyden.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 25. März 1914.)

Während die einfachste γ -Keton-säure der aliphatischen Reihe, die Lävulinsäure, bereits wiederholt mit Aldehyden in Reaktion gebracht worden ist und dabei je nach den angewandten Bedingungen β -²⁾ oder δ -³⁾ substituierte Derivate geliefert hat⁴⁾, ist ihr aromatisches Analogon, die β -Benzoyl-propionsäure, $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, in dieser Beziehung bisher scheinbar noch gar nicht untersucht worden. Ich

¹⁾ B. 40, 3043 [1907].

²⁾ Erdmann, A. 254, 182 [1889]; 258, 128 [1890].

³⁾ E. Erlenmeyer jun., B. 23, 74 [1890].

⁴⁾ Über α -Benzal- und Anisal-lävulinsäure siehe Thiele, Tischbein und Lossow, A. 319, 186, 187 [1901].