

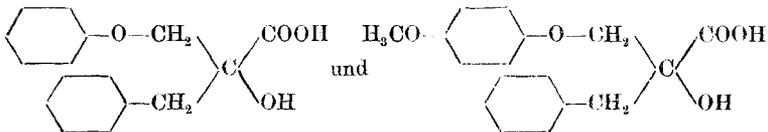
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Über α -Oxyisobuttersäuren

Von P. Pfeiffer und A. Diebold

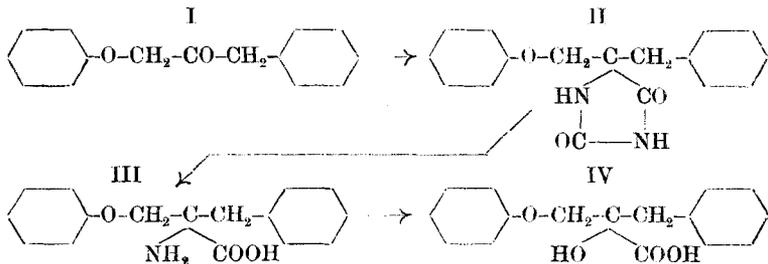
(Eingegangen am 21. Dezember 1936)

Im folgenden werden die beiden substituierten α -Oxyisobuttersäuren



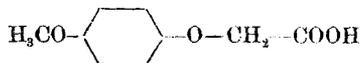
beschrieben, die zu weiteren Synthesen verwandt werden sollen.

Bei der Darstellung der ersteren Säure geht man vom 1-Phenoxy-3-phenylaceton I aus, das durch eine Arbeit von P. Pfeiffer und J. Willems bekannt geworden ist¹⁾. Dieses Keton wird in das Hydantoin II übergeführt, welches beim Verseifen mit Alkali die α -Aminosäure III gibt; sie wurde durch ihr Benzoylderivat (Schmp. 163,5) und ihr violettes Kupfersalz näher charakterisiert. Wird nun die α -Aminosäure in der Wärme mit salpetriger Säure behandelt, so entsteht recht glatt die gesuchte α -Oxysäure IV. Sie bildet farblose Blättchen vom Schmp. 127—130°; ihr Methylester schmilzt bei 65—66°, ihr Acetylderivat bei 146°.

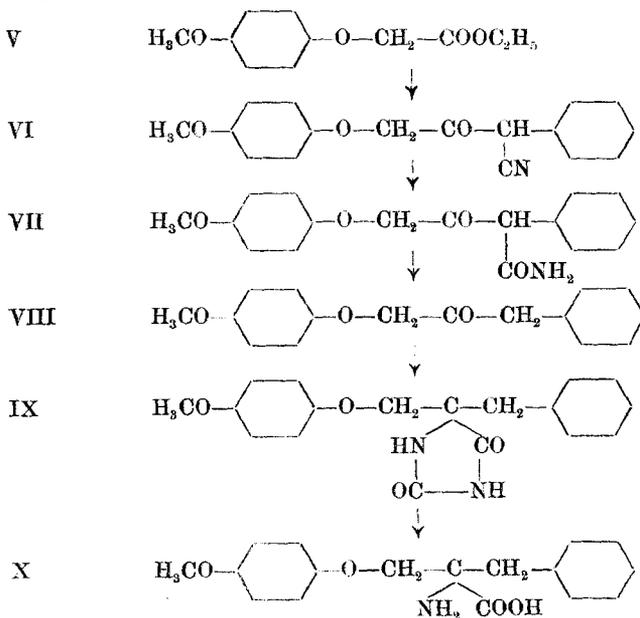


¹⁾ Ber. 62, 1249 (1929).

Zur Gewinnung der methoxylhaltigen α -Oxysäure geht man von der p-Methoxy-phenoxy-essigsäure

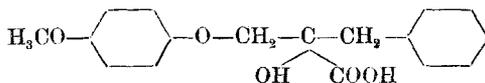


aus¹⁾ und führt sie in den Äthylester V über; den Äthylester kondensiert man mit Benzylcyanid zu der Verbindung VI (farblose Blättchen vom Schmp. 106—107°), welche mit konz. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in das Säureamid VII (farblose Nadeln vom Schmp. 158°) übergeht. Aus dem Säureamid entsteht beim Kochen mit 8%iger Salzsäure das Methoxyphenoxy-phenylacetone VIII. Es kristallisiert in langen, weichen Nadeln vom Schmp. 48,5—49° und gibt mit Hydroxylamin ein Oxim vom Schmp. 69—70°, mit Amylnitrat einen Isonitrosokörper vom Zersetzungsp. 189°. Über das Hydantoin IX läßt sich das Keton in die α -Aminosäure X verwandeln, deren Acetylderivat bei 198,5° schmilzt. Salpetrige Säure führt die Aminosäure in die gesuchte α -Oxysäure XI vom Schmp. 135,5° über:



¹⁾ Fr. Koelsch, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 304 (1931).

XI



Versuchsteil

I. β -Phenoxy- β' -phenyl- α -oxyisobuttersäure

1. 5-Phenoxy-methyl-5-phenylmethylhydantoin (II)

Man bringt 2,7 g 1-Phenoxy-3-phenylaceton¹⁾, 1,5 g Ammoncarbonat, 5 ccm Äthylalkohol, 5 ccm Wasser und 0,8 g Cyankalium in einen eisernen Autoklaven und leitet aus einer Bombe solange Kohlendioxyd ein, bis der Druck 12 Atm. anzeigt²⁾. Dann erhitzt man in einem Ölbad 3 Stunden lang auf 120°, läßt erkalten, holt das Reaktionsgemisch mit verdünnter Natronlauge aus dem Autoklaven heraus, kocht etwa 15 Minuten und filtriert von den Verunreinigungen ab. Durch Ausschütteln mit Äther gewinnt man das nicht umgesetzte Ausgangsprodukt zurück. Durch Zusatz von konz. Salzsäure zur wäßrig-alkalischen Lösung scheidet sich ein gelblich-weißer Niederschlag aus, den man auf Ton trocknet und 2-mal aus siedendem Äthylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert: Lange, fast farblose Prismen vom Schmp. 196°. Ausbeute 2,5 g. Löslich in Kalilauge, unlöslich in wäßrigen Mineralsäuren.

3,424 mg Subst.: 0,277 ccm N (24°, 766 mm).

$C_{17}H_{16}O_3N_2$ Ber. N 9,46 Gef. N 9,37

2. β -Phenoxy- β' -phenyl- α -aminoisobuttersäure (III)

Man kocht 1,65 g „Hydantoin“ 18 Stunden lang am Rückfluß mit 30 ccm 25%iger Kalilauge, läßt erkalten, verdünnt mit Wasser, filtriert und versetzt das Filtrat in der Siedehitze mit konz. Salzsäure. Abscheidung farbloser Nadelchen, die man über Natronkalk im Vakuumexsiccator trocknet. Schmp. 214 bis 218°. Es liegt ein Hydrochlorid der Aminosäure mit $\frac{1}{2}$ Mol. HCl vor.

3,373 mg Subst.: 0,229 mg Cl. — 8,636 mg Subst.: 0,357 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{16}H_{17}O_3N$, $\frac{1}{2}$ HCl Ber. Cl 6,39 N 4,84 Gef. Cl 6,79 N 4,88

¹⁾ P. Pfeiffer u. J. Willems, Ber. 62. 1249 (1929).

²⁾ Der Ansatz entspricht einer Angabe von H. Bergs zur Darstellung von Hydantoinen.

Zur Gewinnung der freien Aminosäure leitet man über 3 g des salzsauren Salzes solange Wasserdampf, bis in der Vorlage keine Chlorionen mehr nachzuweisen sind. Dann wird die Aminosäure abfiltriert, auf Ton getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Kryställchen vom Schmp. 208—210° u. Zers. Ausbeute 2.8 g.

4,810 mg Subst.: 12,465 mg CO₂, 2,70 mg H₂O. — 6,340 mg Subst.: 0,292 ccm N (21°, 753 mm).

C ₁₆ H ₁₇ O ₃ N	Ber. C 70,84	H 6,31	N 5,17
	Gef. „ 70,68	„ 6,28	„ 5,29

Zur Darstellung des Kupfersalzes löst man die Aminosäure in wenig Eisessig, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und gibt einen Überschuß an Kupferacetat in wäßriger Lösung hinzu. Hellviolette Fällung, die mit Eisessig, Äther und Wasser gewaschen und bei 110—120° getrocknet wird. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch unlöslich in siedendem Isobutylalkohol, Nitrobenzol, Pyridin und Chinolin.

13,950 mg Subst.: 1,826 mg CuO.

(C ₁₆ H ₁₆ O ₃ N) ₂ Cu	Ber. Cu 10,53	Gef. Cu 10,46
--	---------------	---------------

Zur Gewinnung des Benzoylderivats löst man 0,3 g Aminosäure in 15 g 20%iger Kalilauge, gibt in 4 Portionen 2 g Benzoylchlorid hinzu und schüttelt jedesmal solange um, bis der Geruch nach Säurechlorid verschwunden ist; die Temperatur darf nicht über 25° steigen, die Reaktionsflüssigkeit muß stets alkalisch bleiben. Man filtriert, säuert das Filtrat an und läßt es über Nacht stehen. Dann saugt man das Reaktionsprodukt ab und befreit es von beigemengter Benzoesäure durch Auskochen mit Wasser. Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Benzol. Schöne, farblose, quaderförmige Krystalle vom Schmp. 163,5°; Ausbeute 0,19 g.

5,079 mg Subst.: 13,750 mg CO₂, 2,580 mg H₂O.

C ₂₃ H ₂₁ O ₄ N	Ber. C 73,57	H 5,64	Gef. C 73,83	H 5,68
--	--------------	--------	--------------	--------

3. β -Phenoxy- β' -phenyl- α -oxyisobuttersäure (IV)

Man löst 1 g Aminosäure unter Erwärmen in 10 ccm Wasser + 10 ccm konz. Salzsäure und fügt tropfenweise eine Lösung von 0,23 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser hinzu, worauf sich

unter Stickstoffentwicklung braune Öltröpfchen abscheiden. Dann erwärmt man bis zum Sieden, läßt über Nacht stehen und filtriert das krystallinisch gewordene Reaktionsprodukt ab. Aus Benzol umkrystallisiert: Farblose, feine Nadelchen vom Schmelzpunkt 127—130°. Ausbeute 0,7 g. Die Substanz ist stickstofffrei.

4,450 mg Subst.: 11,545 mg CO₂, 2,230 mg H₂O.

C₁₆H₁₆O₄ Ber. C 70,58 H 5,90 Gef. C 70,70 H 5,61

Methylester der Oxysäure. Man leitet in eine Lösung von 0,2 g der Säure in 100 ccm Methanol 4 Stunden lang unter Eiskühlung Chlorwasserstoff ein, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbad, verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser und läßt über Nacht stehen. Abscheidung des Methylesters in farblosen, sternförmig gruppierten Nadelchen, die aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 65—66°; Ausbeute 0,15 g.

4,849 mg Subst.: 12,655 mg CO₂, 2,790 mg H₂O.

C₁₇H₁₈O₄ Ber. C 71,33 H 6,30 Gef. C 71,18 H 6,44

Acetylderivat der Oxysäure. Man erhitzt eine Lösung von 0,25 g der Säure in 2,5 g Essigsäureanhydrid nach Zusatz von 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde lang zum Sieden, dunstet das überschüssige Essigsäureanhydrid möglichst vollständig i. V. ab, versetzt den Rückstand mit wenig Wasser und erwärmt das Ganze 1 $\frac{1}{2}$ Stunden lang auf dem Wasserbad. Auf Zusatz von viel Wasser zu dem Reaktionsgemisch (bei gewöhnlicher Temperatur) scheidet sich das Acetylderivat in krystalliner Form ab. Aus Benzol mit Ligroin umgefällt: Farblose Nadeln vom Schmp. 146°. Ausbeute 0,23 g.

5,139 mg Subst.: 12,790 mg CO₂, 2,740 mg H₂O.

C₁₈H₁₈O₅ Ber. C 68,76 H 5,78 Gef. C 68,83 H 5,97

II. β -(p-Methoxy-phenoxy)- β' -phenyl- α -oxyisobuttersäure

1. p-Methoxy-phenoxy-essigsäureäthylester (V)

Man leitet in die Lösung von 120 g der zugehörigen Säure ¹⁾ in 350 ccm Alkohol bis zur Sättigung trocknen Chlorwasserstoff ein, erwärmt unter stetem Einleiten von Chlorwasserstoff noch 3 Stunden auf dem Wasserbad, läßt erkalten und gießt den

¹⁾ Darstellung der Säure vgl. Fr. Koelsch, Journ. Amer. chem. Soc. 53, 304 (1931).

Kolbeninhalt in die 3- bis 4-fache Menge Eiswasser, wobei sich der Ester als schweres dunkles Öl am Boden des Gefäßes abscheidet. Man nimmt mit Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung mit wäßrigem Bicarbonat, dann mit verdünnter Natronlauge, schließlich mit Wasser aus und trocknet sie über wasserfreiem Natriumsulfat. Dann dampft man den Äther ab und destilliert den Rückstand i. V. Der Ester siedet bei einem Druck von 17 mm bei 174° und bildet ein farbloses, fast geruchloses Öl. Ausbeute 83—87 g.

0,0490 g Subst.: 0,1122 g CO_2 , 0,0288 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ Ber. C 62,86 H 6,72 Gef. C 62,44 H 6,56

2. 1(p-Methoxy-phenoxy)-3-phenyl-3-cyanaceton (VI)

Man stellt sich in einem Schliffkolben mit aufgesetztem Kühler und Chlorcalciumrohr eine Natriumalkoholatlösung aus 6,4 g Natrium und 65 g absolutem Alkohol her und gibt zu der noch warmen Reaktionsflüssigkeit in kleinen Portionen ein Gemisch von 58,8 g des unter 1. beschriebenen Esters und 65,5 g Benzylcyanid, der vorher frisch destilliert worden ist. Es bildet sich sofort ein hellrosa gefärbtes Produkt, das allmählich erstarrt. Nun wird das Ganze noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, mit 150 ccm Wasser versetzt, ausgeäthert und die wäßrige Schicht mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Es scheidet sich ein gelb-orange gefärbtes Öl ab, das nach dem Abdampfen des in der Reaktionsflüssigkeit gelösten Alkohols und Äthers zu schönen Krystallen erstarrt, die durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung umkrystallisiert werden. Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. $106-107^{\circ}$. Ausbeute bis 84% d. Th. Mit konz. Schwefelsäure tritt intensiv gelbe Halochromie auf, die bei schwachem Erwärmen nach Rot umschlägt.

4,792 mg Subst.: 12,725 mg CO_2 , 2,340 mg H_2O . — 4,619 mg Subst.: 0,193 ccm N (21° , 763 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ Ber. C 72,59 H 5,38 N 4,98
Gef. „ 72,42 „ 5,46 „ 4,87

3. 1(p-Methoxy-phenoxy)-3-phenylaceton- 3-carbonsäureamid (VII)

Man löst 50 g des Nitrils 2 unter Erwärmen in 300 ccm Eisessig und gibt 150 ccm rauchende Salzsäure hinzu. Das

Nitril fällt zum Teil wieder aus. Nun leitet man bei gewöhnlicher Temperatur 2—3 Stunden lang Chlorwasserstoff ein und läßt den Kolben verschlossen stehen. Sobald eine klare Lösung entstanden ist, verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, saugt den fein krystallinen Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Äthylalkohol um. Schöne, farblose Nadeln, die bei 158° schmelzen. Ausbeute 41 g. Konz. Schwefelsäure gibt schwach gelbe Halochromie.

5,037 mg Subst.: 12,560 mg CO₂, 2,620 mg H₂O. — 5,506 mg Subst.: 0,2156 ccm N (21°, 764 mm).

C ₁₇ H ₁₇ O ₄ N	Ber. C 68,22	H 5,72	N 4,68
	Gef. „ 68,01	„ 5,82	„ 4,56

4. 1(p-Methoxy-phenoxy)-3-phenyl-aceton (VIII)

Man kocht in einem Schliffkolben mit langem Kühler 40 g Säureamid 10 Stunden lang mit 400 ccm 8%iger Salzsäure (größere oder kleinere Konzentrationen an HCl verschlechtern die Ausbeute). Hierbei wird das Amid unter starker Gasentwicklung zunächst zähflüssig und geht schließlich in ein klares, hellbraunes Öl über. Nun läßt man erkalten, kocht mit Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung 2-mal mit 1 n-Natriumbicarbonatlösung, dann mit verdünnter Natronlauge und schließlich mit Wasser gut aus, und trocknet die Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt ein hellbraunes Öl, das nach dem Erstarren aus Alkohol umkrystallisiert wird. Das Öl läßt sich auch durch Vakuumdestillation reinigen (Sdp. 210—216° bei 12 mm). Lange, weiche Nadeln, die bei 48,5—49,0° schmelzen. Konz. Schwefelsäure löst mit orange-roter Farbe.

4,788 mg Subst.: 13,160 mg CO₂, 2,710 mg H₂O.

C ₁₆ H ₁₆ O ₃	Ber. C 74,98	H 6,33	Gef. C 74,96	H 6,28
--	--------------	--------	--------------	--------

Oxim. Wird aus dem Keton in der üblichen Weise mit salzsaurem Hydroxylamin und wasserfreiem Natriumacetat erhalten. Aus Methylalkohol umkrystallisiert: Farblose Nadelchen vom Schmp. 69—70°.

5,810 mg Subst.: 0,263 ccm N (22°, 745 mm).

C ₁₆ H ₁₇ O ₃ N	Ber. N 5,17	Gef. N 5,14
--	-------------	-------------

Semicarbazon. Darstellung aus dem Keton mit salzsaurem Semicarbazid und wasserfreiem Natriumacetat. Aus

Methylalkohol umkrystallisiert: Kleine, farblose Nadelchen vom Schmp. 143° .

1,584 mg Subst.: 0,190 ccm N (22° , 745 mm).

$C_{17}H_{19}O_3N_3$ Ber. N 13,42 Gef. N 13,61

Isonitrosokörper. Man löst 4,5g Keton unter schwachem Erwärmen in 15 ccm absolutem Alkohol, versetzt mit 2,5 g frisch destilliertem Amylnitrit, kühlt auf 10° ab (teilweise Abscheidung des Ketons) und fügt in kleinen Portionen unter äußerer Kühlung Kaliumäthylat (1 g Kalium gelöst in 15 ccm absolutem Alkohol) hinzu. Dann schüttelt man gut um und läßt das Ganze einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das Reaktionsgemisch erstarrt bald zu dem orangefarbenen Kaliumsalz der Isonitrosoverbindung. Da sich der Niederschlag schlecht filtrieren läßt, so gibt man etwas Wasser hinzu, säuert die dunkelrote Lösung mit verdünnter Essigsäure an und trocknet den entstandenen weißen Niederschlag auf Ton. Zur Entfernung von beigemischtem Ausgangskörper zieht man das Rohprodukt mit siedendem Äther aus, wäscht mit Äther nach, trocknet und krystallisiert aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylalkohol (1:1) um. Schneeflockenähnliche Krystalle, die bei 189° u. Zers. schmelzen. Ausbeute etwa 75% d. Th. Konz. Schwefelsäure löst mit intensiv gelber Farbe.

48,13 mg Subst.: 2,00 ccm N (23° , 755 mm).

$C_{16}H_{15}O_4N$ Ber. N 4,91 Gef. N 4,76

5. 5(p-Methoxy-phenoxy)methyl-5-phenylmethylhydantoin (IX)

Man erhitzt ein Gemisch von 4,2 g Keton, 3,2 g Cyankalium und 12,8 g Ammoncarbonat, aufgeschlämmt in 40 ccm 40% -igem Alkohol, 3 Stunden lang im Autoklaven auf 100° , wobei der Druck auf 8—9 Atm. steigt. Dann löst man das Reaktionsprodukt unter Erwärmen in Natronlauge, filtriert heiß und säuert das Filtrat mit Salzsäure an. Nach 2-stündigem Stehen filtriert man den grünlich-blau gefärbten Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Alkohol mit Tierkohle um. Farblose Nadeln vom Schmp. $189,5^{\circ}$. Ausbeute 5 g. Leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Pyridin und Eisessig, schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Petroläther und Chloroform.

Das Hydantoin läßt sich auch ohne Verwendung eines Autoklaven darstellen, doch ist die Ausbeute dann weit geringer.

4,873, 35,78 mg Subst.: 11,865, 86,85 mg CO₂, 2,450, 17,88 mg H₂O.
 --- 6,012, 30,45 mg Subst.: 0,444 (22°, 758 mm), 2,28 (21°, 754 mm) ccm N.

C ₁₈ H ₁₈ O ₄ N ₂	Ber. C 66,23	H 5,56	N 8,59
	Gef. „ 66,40, 66,20	„ 5,63, 5,59	„ 8,52, 8,63

6. β -(p-Methoxyphenoxy)- β' -phenyl- α -amino-isobuttersäure (X)

Man kocht 5 g „Hydantoin“ 50 Stunden lang in einem Jenaer Schlifkolben am Rückfluß mit 80 ccm 40%iger Kalilauge. Durch Zusatz von 4 ccm Alkohol läßt sich ein übermäßig starkes Stoßen der Flüssigkeit vermeiden. Bei Verwendung von alkoholischem Kali oder rauchender Salzsäure im Bombenrohr ist die Ausbeute bedeutend geringer. Nach Beendigung des Versuchs säuert man mit konz. Salzsäure an, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, pulverisiert den Rückstand und soxhletiert ihn mit abs. Alkohol. Es bleibt dann das gebildete Kochsalz zurück, während das unveränderte Hydantoin und die Aminosäure in Lösung gehen. Man dampft den alkoholischen Auszug ein und pulverisiert den Rückstand aufs neue. Nun erwärmt man ihn 5 Min. lang mit 40—50 ccm Nitrobenzol auf 65° und filtriert heiß. Das Hydantoin geht so in Lösung, während die Aminosäure ungelöst zurückbleibt. Man saugt ab, verdrängt das anhaftende Nitrobenzol durch Äther, löst die rohe Aminosäure in siedendem, wäßrigem Ammoniak, filtriert heiß, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, erhitzt noch 5 Minuten zum Sieden und läßt 6 Stunden in Eiswasser stehen. Die Aminosäure scheidet sich dann in kristallinischer Form ab. Wenn notwendig, wiederholt man die Behandlung mit Nitrobenzol noch einmal. Ausbeute an Aminosäure 1,3 g, an zurückgewonnenem Hydantoin 2,1 g.

Will man die Aminosäure in ganz analysenreiner Form haben, so muß sie noch etwa 10-mal aus wäßrigem Methylalkohol 1:1 umkristallisiert oder aber über ihr Acetylderivat gereinigt werden. Schmelzpunkt der reinen Aminosäure 218° u. Zers. Farblose Blättchen, die in Kalilauge und in Eisessig löslich sind, aber fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit schwach gelber Farbe.

4,594 mg Subst.: 11,370 mg CO₂, 2,640 mg H₂O. — 4,959 mg Subst. (getr. bei 80° im Hochvakuum): 12,275 mg CO₂, 2,940 mg H₂O. — 7,292, 3,187 mg Subst.: 0,294 (22°, 759 mm), 0,127 (20°, 776 mm) ccm N.

C ₁₇ H ₁₉ O ₄ N	Ber. C 67,74	H 6,36	N 4,65
	Gef. „ 67,50, 67,51	„ 6,43, 6,63	„ 4,66, 4,74

Kupfersalz. Man löst die Aminosäure unter Erwärmen in Eisessig, verdünnt mit etwas Wasser und setzt die berechnete Menge Kupferacetat hinzu. Das Kupfersalz scheidet sich sofort in quantitativer Ausbeute aus. Violettfarbener Niederschlag, der zur Analyse bei 110° getrocknet wird. Unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

12,866 mg Subst.: 1,526 mg CuO.

(C ₁₇ H ₁₈ O ₄ N) ₂ Cu	Ber. Cu 9,58	Gef. Cu 9,47
--	--------------	--------------

Acetylderivat. Man erhitzt 0,5 g Aminosäure mit 0,5 g Natriumacetat und 8 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden auf dem Drahtnetz am Steigrohr zum Sieden. Dann läßt man erkalten, gießt das Reaktionsgemisch in die dreifache Menge Wasser und läßt so lange stehen, bis der entstandene Niederschlag krystallin geworden ist. Umkrystallisieren des Rohprodukts aus einem Gemisch von Wasser und Aceton oder aus wäßrigem Äthylalkohol. Ausbeute etwa 80% d. Th. Kleine, farblose Nadeln vom Schmp. 198,5°, die sich beim Schmelzen nicht zersetzen und gut in Aceton löslich sind.

4,961 mg Subst.: 12,050 mg CO₂, 2,730 mg H₂O. — 3,649 mg Subst.: 0,131 ccm N (24°, 750 mm).

C ₁₉ H ₂₁ O ₅ N	Ber. C 66,44	H 6,17	N 4,08
	Gef. „ 66,24	„ 6,16	„ 4,07

7. β (p-Methoxyphenoxy)- β' -phenyl- α -oxy-isobuttersäure (XI)

Man löst 0,5 g Aminosäure in der Siedehitze in etwa 15 ccm verdünnter Salzsäure und gibt tropfenweise die siedende Lösung von 0,17 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser hinzu. Es scheidet sich ein braun-rotes Öl ab, das man nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches ausäthert. Die ätherische Lösung schüttelt man mehrfach mit Wasser aus und trocknet sie über wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Äthers bleibt ein Öl zurück, das man in Benzol aufnimmt. Versetzt man nun die Benzollösung in der Siedehitze bis zur

bleibenden Trübung mit Ligroin, so scheidet sich im Verlauf mehrerer Tage die Oxysäure ziemlich rein in amorpher Form aus. Um die Säure krystallin zu erhalten, schlämmt man sie in Wasser auf und läßt zur Aufschlammung in der Siedehitze so lange Alkohol tropfen, bis sich alles gelöst hat. Die Säure krystallisiert dann beim Erkalten in kleinen, farblosen Sternchen vom Schmp. $135,5^{\circ}$ aus. Ausbeute etwa 35% d. Th. Leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, Benzol und Äther, kaum löslich in Ligroin. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die in der Wärme in gelb-grün umschlägt.

5,121 mg Subst.: 12,680 mg CO_2 , 2,82 mg H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_5$ Ber. C 67,52 H 6,00 Gef. C 67,53 H 6,16

Bonn, Chemisches Institut, im Dezember 1936.