

Über die Kondensation von Opiansäure und Phtalaldehydsäure mit Cyclohexanon und Diäthylketon

von

Otto Morgenstern.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1909.)

In einer Reihe von Arbeiten wurden in dem hiesigen Universitätslaboratorium die Kondensationen von Opiansäure und von Phtalaldehydsäure mit Ketonen untersucht.¹ Dabei wurde immer beobachtet, daß nur eine der Carbonylgruppe benachbarte Methylgruppe unter Wasserabspaltung mit dem Aldehydsauerstoff der Aldehydosäuren in Reaktion tritt. Dementsprechend erhielt man bei der Kondensation von Opiansäure² und von Phtalaldehydsäure³ mit Aceton zwei verschiedene Kondensationsprodukte, indem das eine Mal nur eine Methylgruppe des Acetons mit einem Molekül Aldehydosäure reagierte, das andere Mal beide Methylgruppen des Acetons mit je einem Molekül Säure in Reaktion traten. Bei der Einwirkung anderer Methylketone auf *o*-Aldehydosäuren⁴ wurde dann immer nur ein einziges Kondensationsprodukt erhalten. So wurde auch bei der Kondensation von Opiansäure mit Methyläthylketon⁵

¹ Monatshefte für Chemie, *12*, 474 (1891); *13*, 663 (1892); *14*, 390 (1893); *19*, 427 (1898); *20*, 698 (1899); *22*, 813 (1901); *23*, 836 (1902); *25*, 1051 (1904); *26*, 749 (1905).

² Ebenda, *12*, 474 (1891).

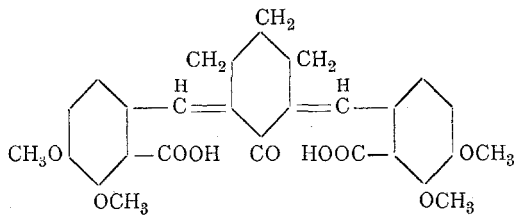
³ Ebenda, *19*, 427 (1898).

⁴ Ebenda, *20*, 698 (1899); *22*, 813 (1901); *25*, 1051 (1904); *26*, 749 (1905).

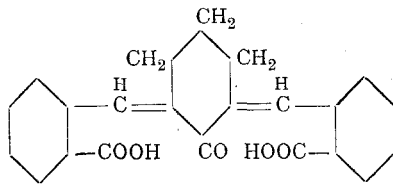
⁵ Ebenda, *25*, 1052 (1904).

nur ein Kondensationsprodukt isoliert, obgleich, wie aus der vorliegenden Arbeit hervorgeht, auch die einer Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe befähigt ist, mit einer Aldehydsäure unter Wasserabspaltung zu reagieren.

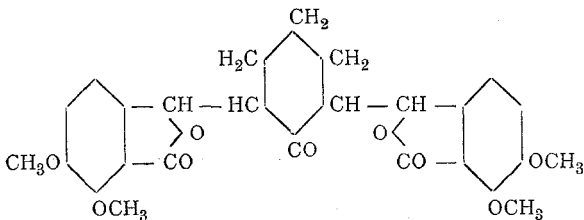
Aceton war das einzige zur Carbonylgruppe symmetrisch gebaute Keton, das bisher dieser Reaktion unterworfen wurde. In vorliegender Arbeit dehnte ich nun die Untersuchung auf die zur Carbonylgruppe symmetrischen Ketone, Cyclohexanon und Diäthylketon aus und konnte nachweisen, daß auch diese mit *o*-Aldehydsäuren unter Wasserabspaltung reagieren. Das Cyclohexanon reagierte sowohl bei der Kondensation mit Opiansäure, als auch bei jener mit Phtalaldehydsäure mit beiden der Carbonylgruppe benachbarten Methylengruppen und lieferte primär die Säuren $C_{26}H_{26}O_9$



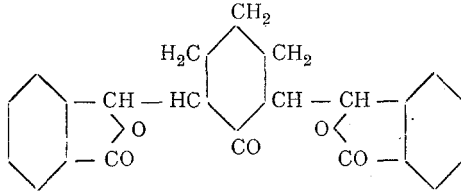
und $C_{22}H_{18}O_5$



die in die isomeren Laktone

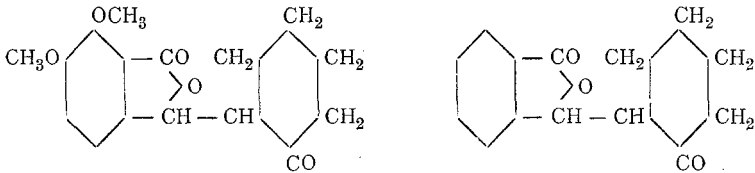


und



umgelagert wurden.

Versuche, nur eine Methylengruppe zur Reaktion zu bringen, um Körper $C_{16}H_{18}O_5$ und analog $C_{14}H_{14}O_3$



zu erhalten, scheiterten.

Diese Beobachtung steht im Einklange mit den Erfahrungen, die Vorländer und Hobohm bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Cyclohexanon machten.¹ Beide Forscher fanden ebenfalls, daß ein Molekül Cyclohexanon und zwei Moleküle Benzaldehyd in Reaktion treten.

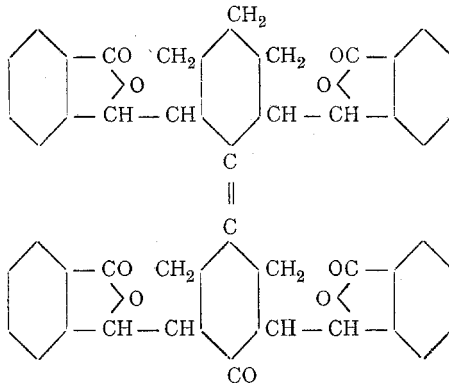
Ein weiterer Unterschied zwischen den Kondensationsprodukten der Opiansäure und Phtalaldehydsäure mit nicht zyklischen Ketonen und jenen mit Cyclohexanon zeigte sich in der Beständigkeit der primären Kondensationsprodukte. Während die durch Kondensation nicht zyklischer Ketone primär entstehenden ungesättigten Säuren bei Zimmertemperatur freiwillig und relativ schnell in die entsprechenden Lactone umlagern, zeigt das Kondensationsprodukt von Opiansäure und Cyclohexanon und ebenso das von Phtalaldehydsäure und Cyclohexanon bei Zimmertemperatur gar keine Neigung zur Umlagerung. Bei dem Produkte aus Opiansäure ist auch nach Monaten die Umlagerung nicht merklich weit vorgeschritten.

Die primär gebildeten Säuren sind amorph, gelb gefärbt, die Lactone krystallisiert und farblos. Die Kalisalze und Ester

¹ Berichte der deutschen chem. Ges., XXIX/2, 1840 (1896).

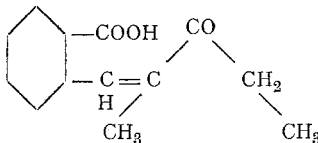
der primär entstehenden Säuren sind, wie zu erwarten war, gelb gefärbt, was mit den Erfahrungen bei nicht zyklischen Ketonen übereinstimmt.

Bei der Kondensation von Phtalaldehydsäure mit Cyclohexanon gelang es mir, außerdem noch einen zweiten weißen Körper von der Zusammensetzung $C_{44}H_{34}O_9$ zu isolieren, der sich aus zwei Molekülen des Kondensationsproduktes $C_{22}H_{18}O_5$ durch Abspaltung eines Moleküls Wasser gebildet haben dürfte und dem vielleicht nachstehende Strukturformel zukommt.



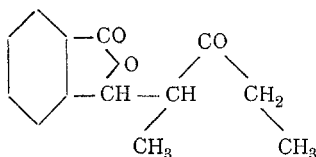
Die Substanz soll noch eingehender untersucht werden.

Das Diäthylketon reagiert mit Phtalaldehydsäure nicht wesentlich anders als die übrigen bisher untersuchten nicht zyklischen Ketone.¹ Die primär gebildete amorphe Säure läßt sich viel leichter in das krystallisierte Lacton umwandeln, als dies bei dem Kondensationsprodukte der Phtalaldehydsäure mit Cyclohexanon der Fall war. Es gelang ein gelbes Kondensationsprodukt $C_{13}H_{14}O_3$



¹ Monatshefte für Chemie, 19, 427 (1898); 20, 698 (1899).

respektive in das farblose Lacton umgelagert



zu isolieren.

Bemerkenswert ist, daß das Kaliumsalz dieser Säure, im Gegensatz zu den bisher beobachteten analogen Fällen, farblos ist.

Es wurde bei der Einwirkung von Phtalaldehydsäure auf Diäthylketon noch ein zweiter Körper, ein Lacton isoliert, für welches das Analysenmaterial die Formel $C_{45}H_{40}O_{10}$ ergibt, dessen Struktur aufzuklären mir bisher nicht gelungen ist, und dessen Bildung aus den Ausgangsprodukten sich auf einfache Weise nicht erklären läßt. Das Kaliumsalz der diesem Lacton entsprechenden Säure ist ebenfalls farblos.

Bei der Kondensation von Opiansäure mit Diäthylketon ist es nicht gelungen, die primär gebildete amorphe Säure in das krystallisierte Lacton umzuwandeln, somit auch nicht, analysenreine Substanz zu erhalten.

Sämtliche Lactone, die beschrieben werden, sind mit größerer oder kleinerer Neutralisationsverzögerung titrierbar. Sie sind demnach als Pseudosäuren im Sinne Hantzsch's anzusehen.

Experimenteller Teil.

Kondensation von Opiansäure mit Cyclohexanon.

In 800 g Wasser wurden 10 g Natriumhydroxyd und 21 g Opiansäure gelöst und zur Lösung 6 g Cyclohexanon zugefügt, d. i. ungefähr 1 Molekül Keton auf 2 Moleküle Säure. Das Reaktionsgemisch wurde durch 7 Tage im Thermostaten bei einer Temperatur von 37° gehalten. Es empfiehlt sich, diese Temperatur einzuhalten, da bei niedrigerer Temperatur die Ausbeute schlecht, bei höherer das Reaktionsprodukt harzig ist. Dann wurde das unangegriffene Cyclohexanon durch Ausschütteln mit Äther entfernt und der gelöste Äther durch Durchblasen von Luft verjagt. Die alkalische Lösung wurde nunmehr mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Es fallen schön

goldgelbe Flocken des primären Kondensationsproduktes aus, die nach 24 Stunden abgesaugt und mit kaltem Wasser gründlich gewaschen wurden. Die Ausbeute betrug 16 g.

Die sauren Mutterlaugen wurden ausgeäthert, enthielten jedoch nur etwas Opiansäure.

Das Kondensationsprodukt ist feinpulverig, amorph, goldgelb gefärbt und in Alkohol leicht löslich. Es schmilzt zwischen 110 bis 130°. Von kochendem Wasser wird es nur sehr langsam gespalten, lagert sich jedoch dabei zu einem kleinen Teil in das Lacton um.

Um es zu reinigen, wurde das Kondensationsprodukt durch 4 Stunden am Wasserbade mit Wasser erhitzt und das Wasser noch heiß abgegossen. Durch diese Behandlung wird es in ein anfänglich plastisches, später spröde brüchiges braunes Harz umgewandelt und ist teilweise in das Lacton übergegangen. Das Harz wird fein gepulvert und am Rückflußkühler mit Alkohol ausgekocht. Dabei bleibt das gebildete Lacton ungelöst, wird von der alkoholischen Lösung der primären Säure abgesaugt und sofort, ehe noch Luft zutreten kann, auf der Nutsche mit heißem Alkohol gewaschen.

Das alkoholische Filtrat wurde eingedampft und dessen harziger Rückstand wieder durch 4 Stunden mit Wasser erhitzt. Dabei bildet sich wieder etwas Lacton, das, wie eben beschrieben, isoliert wurde. Durch langwieriges Wiederholen dieser Operationen gelang es mir, sämtliches Harz in das krystallisierte Lacton überzuführen und so nachzuweisen, daß kein anderes Reaktionsprodukt entstanden war.

Das Lacton ist ein weißer, blättchenförmig krystallisierender Körper. Es ist in Benzol, Toluol, Xylol, Äther unlöslich, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in siedendem Eisessig, wenig löslich in kaltem Eisessig. Es zeigt den Schmelzpunkt 196 bis 197° unkorrigiert.

0·2555 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0·6021 g Kohlendioxyd und 0·1258 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{26}O_9$
C	64·27	64·69
H	5·47	5·44

Bei Versuchen, das asymmetrische Kondensationsprodukt $C_{16}H_{18}O_5$ zu erhalten, resultierte auch bei Anwendung eines beträchtlichen Überschusses von Cyclohexanon das Lacton $C_{26}H_{26}O_9$.

Titration des Lactons $C_{26}H_{26}O_9$. 0.3749 g Lacton wurden in 200 cm^3 neutralisierten Alkohols eingetragen und mit $\frac{1}{30}$ n. wässrig-alkoholischer Natronlauge titriert. Die ersten zugefügten Tropfen bewirken sofort den Farbumschlag, der jedoch bald wieder verschwindet. Die Neutralisationsverzögerung beträgt anfangs ungefähr 30 Sekunden pro Kubikzentimeter, später bis zu 10 Minuten.

Es wurden 46.2 cm^3 verbraucht. Daraus das Molekulargewicht für eine zweibasische Säure:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{26}O_9$
M.....	486.8	482

Die Titration wurde unter Ausschluß von CO_2 bei Zimmertemperatur vorgenommen.

Darstellung des Methylesters $C_{28}H_{30}O_9$.

4 g des Lactons $C_{26}H_{26}O_9$ wurden in 200 g absoluten Äthylalkohols suspendiert und mit 12 g trocknen Kaliumkarbonats am Rückflußkühler gekocht. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelb. Nach dem Aufhören der Kohlendioxydentwicklung wurde vom überschüssigen Kaliumkarbonat abgesaugt und die alkoholische Lösung des Kalisalzes $C_{26}H_{24}O_9K_2$ im Vakuum eingedunstet.

Das Kaliumsalz ist schön gelb gefärbt und gut krystallisiert; es ist in Methylalkohol, Äthylalkohol und in Wasser sehr leicht löslich. Es wurde in 100 g absoluten Methylalkohols gelöst und mit der fünffachen berechneten Menge Jodmethyl am Rückflußkühler erhitzt. Nach einigen Stunden beginnt die Ausscheidung des Methylesters in gut ausgebildeten Krystallen. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit Methylalkohol und mit Wasser gut gewaschen. Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigen sie den Schmelzpunkt 184 bis 186°. Sie sind in Alkohol und in Äther unlöslich.

0·1998 g Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·5489 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{30}O_9$
CH ₃ O.....	36·3	36·4

Addition von Brom an den Methyl ester wurde in Eisessiglösung durch Zufügen überschüssiger $\frac{1}{10}$ n. Brom-Eisessiglösung bewerkstelligt. Das unverbrauchte Brom wurde mit Jodkalium und Natriumthiosulfat zurücktitriert.

0·3169 g Substanz verbrauchen 0·105 g Br.

Berechnet für $C_{28}H_{30}Br_4O_9$
0·1988 g

0·2667 g Substanz verbrauchen 0·808 g Br.

Berechnet für $C_{28}H_{30}Br_4O_9$
0·1672 g

Bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf das Lacton in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat wurde ein weißer amorpher stickstoffhaltiger Körper, bei Anwendung von Hydroxylamin in alkalischer Lösung nach Auwers eine gelbe amorphe stickstoffhaltige Verbindung erhalten.

Bei der Behandlung mit Phenylhydrazin im Einschmelzrohr bei 100° lieferte das Lacton einen braunen amorphem stickstoffhaltigen Körper, der die Bülow'sche Hydrazidreaktion gab. Alle drei Körper konnten nicht in analysenreine Form gebracht werden.

Ammoniak gibt mit dem Lacton kein Reaktionsprodukt.

Kondensation von Phtalaldehydsäure mit Cyclohexanon.

30 g Natriumhydroxyd und 20 g Phtalaldehydsäure wurden in 100 g Wasser gelöst und mit 13 g Cyclohexanon versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch 5 Tage im Thermostaten auf 35° erwärmt, dann durch Ausschütteln mit Äther vom

überschüssigen Cyclohexanon befreit und nach dem Verjagen des gelösten Äthers mit Salzsäure angesäuert. Das Kondensationsprodukt fällt in feinen lichtbraunen Flocken aus. Nach 12 Stunden wurde es abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann auf dem Wasserbade durch 4 Stunden mit Wasser erhitzt. Dabei schmilzt es zu einem braunen Harze zusammen. Das Wasser wurde noch heiß abgegossen, das erstarrte Harz feingepulvert und mit Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht. Es bleibt ein weißer, schwach braunstichiger feinpulvriger Rückstand ungelöst. Er wurde abgesaugt und sofort mit siedendem Alkohol nachgewaschen. Das alkoholische Filtrat gab beim Eindampfen ein braunes Harz, aus dem sich durch Erhitzen mit Wasser und darauffolgendes Auskochen mit Alkohol weitere Mengen des weißen Körpers gewinnen ließen. Der weiße Körper wurde mit siedendem Eisessig behandelt. Dabei geht ungefähr ein Drittel in Lösung. Aus der Lösung krystallisierte das rein weiße Lacton $C_{22}H_{18}O_5$ aus. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol unlöslich. Sein Schmelzpunkt ist 205 bis 206° unkorrigiert.

- I. 0·1987 g Substanz lieferten 0·5318 g Kohlendioxyd und 0·0902 g Wasser.
 II. 0·2517 g Substanz lieferten 0·6731 g Kohlendioxyd und 0·1193 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{22}H_{18}O_5$
C	72·99	72·94	72·93
H	5·04	5·26	5·02

Titration des Lacton $C_{22}H_{18}O_5$. 0·2336 g Substanz wurde in neutralisiertem Alkohol mit $\frac{1}{10}$ n. wässrig-alkoholischer Kalilauge, Faktor 0·3831, bei Zimmertemperatur unter Ausschluß von Kohlendioxyd mit Phenolphthaleïn als Indikator titriert. Es tritt gleich nach Zusatz der ersten Tropfen Farbumschlag ein, der erst nach längerer Zeit verschwindet. Die Neutralisationsverzögerung beträgt pro Kubikzentimeter mehrere Stunden.

Verbraucht wurden 34 cm^3 , d. i. $13 \cdot 02 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. Lauge. Daraus das Molekulargewicht für eine zweibasische Säure:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5$
M	359	362·2

Der in Eisessig unlösliche Körper ist weiß gefärbt, feinpulverig und zeigt auch unter dem Mikroskope keine kristallinische Struktur. Er ist in Äther, Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Essigester, Tetrachlorkohlenstoff, Naphthalin unlöslich, geht in Anilin, Pyridin, Phenol unter Bildung von Verbindungen in Lösung. Durch die Einwirkung des Lichtes wird er allmählich rotbraun. Die Braunfärbung verschwindet beim Auskochen mit Eisessig.

$0 \cdot 2154 \text{ g}$ Substanz lieferten $0 \cdot 5882 \text{ g}$ Kohlendioxyd und $0 \cdot 1000 \text{ g}$ Wasser.
 $0 \cdot 1981 \text{ g}$ Substanz lieferten $0 \cdot 5411 \text{ g}$ Kohlendioxyd und $0 \cdot 0938 \text{ g}$ Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_9$
	I.	II.	
C	74·47	74·49	74·7
H	5·15	5·26	4·8

Titration des Lacton $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_9$. $0 \cdot 2933 \text{ g}$ Substanz wurden mit $\frac{1}{10}$ n. wässrig-alkoholischer Kalilauge, Faktor $0 \cdot 50989$, unter Kohlendioxydausschluß bei Zimmertemperatur mit Phenolphthaleïn als Indikator titriert; es tritt sofort nach Zusatz der ersten Tropfen Farbumschlag ein, der in wenigen Sekunden verschwindet. Gegen Ende der Titration ist die Neutralisationsverzögerung etwas größer.

Verbraucht wurden $32 \cdot 9 \text{ cm}^3$, d. i. $16 \cdot 77 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$ n. Lauge. Daraus das Molekulargewicht für eine vierbasische Säure:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_9$
M	699	706·3

Addition von Brom an das Lacton $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_9$. Die Addition wurde in Eisessig mit $\frac{1}{10}$ n. Brom-Eisessiglösung bei Zimmertemperatur vorgenommen; das überschüssige Brom wurde mit Kaliumjodid und Natriumthio-sulfat zurücktitriert.

0·3853 g Substanz verbrauchten nach 15 Minuten 0·1278 g Brom.

$$\begin{array}{c} \text{Berechnet für} \\ \underline{\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_9} \\ 0\cdot0874 \end{array}$$

0·2992 g Substanz verbrauchten nach 1 Stunde 0·1197 g Brom.

$$\begin{array}{c} \text{Berechnet für} \\ \underline{\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{O}_9} \\ 0\cdot0677 \end{array}$$

Ein Teil des Broms wirkt substituierend (Bromwasserstoffentwicklung).

Kondensation von Phtalaldehydsäure mit Diäthylketon.

25 g Natriumhydroxyd und 20 g Phtalaldehydsäure wurden in 800 g Wasser gelöst mit 12 g Diäthylketon, d. i. ungefähr 1 Molekül Säure auf 1 Molekül Keton versetzt und durch sechs Tage im Thermostaten auf 35° erwärmt. Dann wurde um unangegriffenes Diäthylketon zu entfernen, ausgeäthert, der gelöste Äther durch Durchblasen von Luft verjagt und nunmehr die Reaktionsflüssigkeit mit Salzsäure angesäuert; es fiel ein hellgelbes feinverteiltes Harz aus. Nach 36 Stunden war es zum Teil krystallinisch erstarrt und wurde nun in kochendem Benzol gelöst. Nach 12 Stunden begannen aus der erkalteten Lösung sich farblose Krystalle auszuscheiden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol zeigten sie den Schmelzpunkt 109°. Sie sind in Äther und in Alkohol leicht löslich.

0·2421 g Substanz lieferten 0·6323 g Kohlendioxyd und 0·1409 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$
C	71·23	71·56
H	6·42	6·42

Titration des Lactons $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$. 0·2164 g Substanz wurden mit wässrig-alkoholischer Kalilauge unter Kohlendioxydausschluß bei Zimmertemperatur mit Phenolphthalein als Indikator titriert. Sie verbrauchten unter geringer Neutralisationsverzögerung 19·6 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. Lauge, Faktor 0·50989, d. i. 9·99 cm^3 $\frac{1}{10}$ n. Lauge.

Daraus das Molekulargewicht für eine einbasische Säure:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_3$
<i>M</i>	217	218

25 g Natriumhydroxyd und 20 g Phtalaldehydsäure wurden in 800 g Wasser gelöst, mit 6 g Diäthylketon, d. i. 2 Moleküle Säure auf 1 Molekül Keton versetzt, und wie früher beschrieben, behandelt. Beim Ansäuern wurde ein gelbes, klebriges Harz erhalten, das nicht erstarrte. Es wurde in kochendem Benzol gelöst. Nach 24 Stunden schieden sich farblose Krystalle aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol zeigen sie den Schmelzpunkt 205 bis 207°. Sie sind in Alkohol und auch in Äther leicht löslich.

0·2362 g Substanz lieferten 0·6328 g Kohlendioxyd und 0·1148 g Wasser.

0·2468 g Substanz lieferten 0·6624 g Kohlendioxyd und 0·1195 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{45}H_{40}O_{10}$
	I.	II.	
C	73·06	73·19	73·0
H	5·4	5·38	5·4

Das Molekulargewicht wurde auf embouilloskopischem Wege bestimmt. Eingewogen wurden 13·70 g Benzol.

0·1803 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0·047°.

0·1865 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0·045°.

0·3668 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0·092°.

Daraus das Molekulargewicht:

	Gefunden			Berechnet für $C_{45}H_{40}O_{10}$
	I.	II.	III.	
<i>M</i>	707	761	734	740

Titration des Lactons $C_{45}H_{40}O_{10}$. 0·3055 g Substanz wurden unter Ausschluß von Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur mit wässrig-alkoholischer Kallilauge titriert (Indikator Phenolphthalein). Die ersten Tropfen Lauge bewirken den Farbenumschlag der nach wenigen Sekunden verschwindet. Gegen Ende der Titration beträgt die Neutralisationsverzögerung einige Minuten pro Kubikzentimeter.

Verbraucht wurden $31.7 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10}^2$ Lauge. Faktor 0.50989 , d. i. $16.18 \text{ cm}^3 \text{ } n_{10}$ n. Lauge.

Daraus das Molekulargewicht für eine vierbasische Säure:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$
M	755	740

Die Kondensation von Opiansäure mit Diäthylketon lieferte im Verhältnis von 1 Molekül Säure auf 1 Molekül Keton vorgenommen, ein gelbes Harz; im Verhältnis von 2 Molekülen Säure auf 1 Molekül Keton vorgenommen, lieferte sie ein gelbes Harz neben viel unverbrauchter Opiansäure. Die Umlagerung in das Lacton gelang nicht, somit konnte auch analysenreine Substanz nicht erhalten werden.

Zum Schlusse danke ich noch Herrn Prof. Goldschmiedt bestens für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stets fördernde Interesse, das er an deren Ausführung nahm.
