Die Säure war also die erwartete *Phenyl-Pivalinsäure* und die Reaction war unter diesen Bedingungen, wie wir vorausgesetzt hatten, nach der Gleichung :

$$C_6H_5\text{-}CHO + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH\text{-}COONa \\ | \\ CH_3 \end{array} = C_6H_5\text{-}CH(OH)\text{-}\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C\text{-}COONa \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Benzaldehyd — isobuttersaures Natrium — phenyloxypivalinsaures Natrium

verlaufen.

Die *Phenyl-Oxyisobuttersäure* krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 134° schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Aus einem Gemisch von Aether und Schwefelkohlenstoff krystallisirt sie besonders schön.

Wird die Säure nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure, bei 150° schon wird die Zersetzung stürmisch und nachher destillirt reines Butenylbenzol über.

Die Bildung dieser Säure mufste daher übersehen werden, so lange man bei der für die Reaction durchaus nicht erforderlichen hohen Temperatur arbeitete.

8) Ueber die Phenylhomoparaconsäure;

von *Samuel L. Penfield.*

Die interessanten Resultate, welche Herr Jayne bei dem Studium der Einwirkung von Bittermandelöl auf bernsteinsaures Natrium erhielt, machten es wünschenswerth, die gleiche Reaction noch mit dem Salze einer anderen zweibasischen Säure zu versuchen. Wir wählten dazu die gewöhnliche Brenzweinsäure.

Gleiche Molecule von Bittermandelöl, trockenem brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid wurden gemischt und am Rückflufskühler in einem Paraffinbad acht bis zehn

Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Die braune Masse wurde dann durch Erwärmen mit Wasser gelöst resp. aufgeweicht und nach dem Erkalten direct mit Aether ausgeschüttelt. In den Aether geht aufser dem unveränderten Benzaldehyd ein Gemenge verschiedener saurer Körper über, die sehr schwer zu trennen und rein abzuscheiden waren. Mit Sicherheit wurden darin nur Zimmtsäure, aber nicht in beträchtlicher Menge, und Phenylhomoparaconsäure nachgewiesen, aber es ist jedenfalls noch eine andere Säure darin enthalten.

Die Hauptmenge der gebildeten Säure aber bleibt beim Behandeln mit Aether als Natriumsalz in der wässerigen Lösung. Als zu dieser Salzsäure gesetzt wurde, schied sich eine dickflüssige Masse ab, die auch nach dem Aufnehmen in Aether und Verdunsten des Aethers in diesem Zustand zurückblieb, aber durch Lösen in Benzol oder in einem Gemisch von Aether und Schwefelkohlenstoff und freiwilliges Verdunsten der Lösung wurden Krystalle in reichlicher Menge erhalten und diese waren durch Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol leicht zu reinigen.

Die Analyse ergab für diese Säure, welche wir als *Phenylhomoparaconsäure* bezeichnen wollen, die Formel $C_{12}H_{12}O_4$.

I. 0,2993 g gaben 0,7206 CO_2 und 0,1469 H_2O.
II. 0,2315 g „ 0,5505 „ „ 0,1117 „

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	65,45	65,66	65,16
H	5,46	5,45	5,38.

Die Phenylhomoparaconsäure krystallisirt aus heifsem Wasser, wenn sie rein ist, in blätterigen Krystallen; während man, so lange sie noch unrein ist, meistens viel schöner ausgebildete grofse Krystalle erhält. Aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser krystallisirt auch die reine Säure in prächtig ausgebildeten glänzenden Krystallen. Sie ist wenig

löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, sowie in Aether und Alkohol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 177°.

Sie ist einbasisch, giebt aber wie die anderen Lactonsäuren beim Kochen mit Basen eine zweite Klasse von Salzen, die sich von der zweibasischen Oxysäure $C_{12}H_{14}O_5$, *Phenylhomitamalsäure*, ableiten. Aus diesen wird durch Säuren die Lactonsäure wieder abgeschieden.

Phenylhomoparaconsaures Silber, $C_{12}H_{11}O_4Ag$. — Die wässerige Lösung der Säure wurde mit Ammoniak neutralisirt und dann Silberlösung zugesetzt. Es entstand kein Niederschlag, aber beim Stehen schied sich allmählich das Silbersalz in kleinen Krystallen ab. Es ist ziemlich leicht löslich in Wasser.

0,3573 g gaben 0,5798 CO_2, 0,1092 H_2O und 0,1188 Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}AgO_4$	Gefunden
C	44,04	44,26
H	3,36	3,39
Ag	33,03	33,25.

Phenylhomitamalsaures Calcium, $C_{12}H_{12}O_5Ca + 3H_2O$. — Die Lösung der Säure wurde in der Wärme mit kohlensaurem Calcium neutralisirt. Beim Erkalten der etwas eingedampften Lösung schied sich ein ziemlich schwer lösliches Calciumsalz in schönen nadelförmigen Krystallen ab.

0,2703 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 125° 0,0434 H_2O und gaben 0,1108 SO_4Ca.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5Ca + 3H_2O$	Gefunden
Ca	12,12	12,06
H_2O	16,36	16,06.

In der Mutterlauge von diesem Salze war ein anderes, sehr leicht lösliches, nicht krystallisirendes Salz, offenbar phenylhomoparaconsaures Calcium, enthalten. Es blieb nur gummiartig zurück und war dieser Eigenschaften wegen schwer rein und frei von dem anderen Salz zu erhalten. Ich habe es nicht analysirt.

Phenylhomitamalsaures Baryum, $C_{12}H_{12}O_5Ba + 2H_2O$, wurde wie das vorige Salz bereitet. Es gleicht dem Calciumsalz und ist ebenfalls schwer löslich in Wasser.

0,2419 g verloren bei 125° 0,0218 H_2O und gaben 0,1383 SO_4Ba.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_5Ba + 2H_2O$	Gefunden
Ba	33,51	33,61
H_2O	9,04	9,01.

Auch in der Mutterlauge von diesem Salze war noch ein sehr leicht lösliches, nicht krystallisirbares Baryumsalz enthalten.

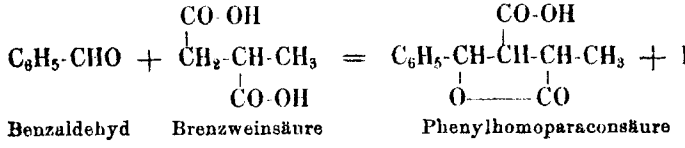
Phenylhomitamalsaures Silber, $C_{12}H_{12}O_5Ag_2$. — Die Lösung des Calciumsalzes gab mit salpetersaurem Silber einen weifsen käsigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der also durchaus verschieden von dem phenylhomoparaconsauren Salze ist.

0,2634 g des bei 80° getrockneten Salzes gaben 0,3052 CO_2 und 0,061 H_2O.

0,1581 g gaben 0,0761 Ag.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}Ag_2O_5$	Gefunden
C	31,86	31,60
H	2,65	2,57
Ag	47,79	48,13.

Aus der Zusammensetzung dieser Salze folgt, dafs die Säure $C_{12}H_{12}O_4$ nicht eine ungesättigte zweibasische Säure, sondern eine gesättigte einbasische Lactonsäure ist, deren Constitution sich mit einem hohen Grad von Wahrscheinlichkeit aus ihrer Bildung:



ergiebt.

Damit steht auch die vollständige Indifferenz der Säure gegen Brom im Einklang. Weder in ihrer ätherischen Lösung,

noch wenn sie in Schwefelkohlenstoff suspendirt ist, verbindet sie sich mit Brom. Auch gegen sehr concentrirte Bromwasserstoffsäure verhält sie sich indifferent. Bringt man sie aber mit einer bei 0° vollständig gesättigten Bromwasserstoffsäure zusammen und läfst damit lange Zeit stehen, so bildet sich eine gebromte Säure, die in Alkohol und Aether leicht, weniger in Benzol löslich ist und aus letzterem Lösungsmittel sich in kleinen Krystallen abscheidet, welche bei 149° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen.

0,2731 g gaben 0,17 AgBr.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}BrO_4$	Gefunden
Br	26,58	26,49.

Wenn der Phenylhomoparaconsäure die obige Constitution zukommt, so mufs man annehmen, dafs durch die höchst concentrirte Bromwasserstoffsäure in diesem Falle die Lactonbindung aufgelöst wird und der gebromten Säure die Formel:

$$C_6H_5\text{-}CHBr\text{-}\overset{\overset{\displaystyle CO\text{-}OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CO\text{-}OH}{|}}{CH}}\text{-}CH\text{-}CH_3$$

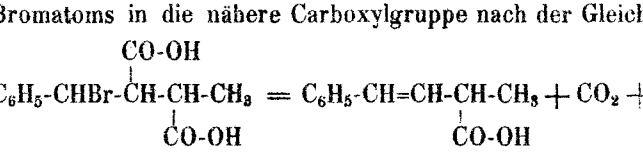
zukomme. Es ist das die umgekehrte Reaction, welche in anderen Fällen beobachtet ist, wo die gebromten Säuren oft schon in der concentrirten Bromwasserstofflösung in Lactone übergehen.

Die gebromte Säure ist übrigens äufserst unbeständig. Schon bei ganz gelindem Erwärmen mit Wasser entwickelt sie Kohlensäure und löst sich bei steigender Temperatur klar auf. Aus dieser Lösung scheiden sich beim Erkalten blätterige Krystalle einer Säure ab, die vollkommen bromfrei ist. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Formel $C_{11}H_{12}O_2$.

0,1821 g gaben 0,5008 CO_2 und 0,1106 H_2O.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$	Gefunden
C	75,00	75,00
H	6,82	6,75.

Diese Säure, welche offenbar homolog mit der Isophenylcrotonsäure ist, hat sich wahrscheinlich durch den Eingriff des Bromatoms in die nähere Carboxylgruppe nach der Gleichung:



$$C_6H_5\text{-}CHBr\text{-}\overset{\overset{CO\text{-}OH}{|}}{\underset{\underset{CO\text{-}OH}{|}}{C}}H\text{-}CH\text{-}CH_3 = C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}\underset{\underset{CO\text{-}OH}{|}}{C}H\text{-}CH_3 + CO_2 + HBr$$

gebildet.

Wir haben bis jetzt diese Säure noch nicht genauer untersucht.

Verhalten der Phenylhomoparaconsäure beim Erhitzen. — Wird die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so entwickelt sie stürmisch Kohlensäure und es destillirt bei steigender Temperatur ein etwas dickflüssiges, nicht erstarrendes Oel über, welches, wie die weitere Untersuchung zeigte, ein Gemenge sehr verschiedenartiger Körper ist. Das Hauptproduct ist ein bei 176 bis 177° siedender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, daneben, aber in weit geringerer Menge, enthält das Oel: eine dickflüssige, beim Abkühlen erstarrende Säure, welche nicht näher untersucht wurde, Bittermandelöl und eine kleine Menge eines hochsiedenden indifferenten Oeles. Um diese Körper von einander zu trennen, wurde das Destillat mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium anhaltend geschüttelt, das Ungelöste in Aether aufgenommen und der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand für sich fractionirt destillirt. Die gröfste Menge ging zwischen 175 und 180° über. Da die Analyse dieses Destillats auch nach oft wiederholter Destillation, bei welcher sich der Siedepunkt nicht mehr änderte, keine für eine wahrscheinliche Formel passenden Zahlen gab und dasselbe schwach nach Bittermandelöl roch, wurde es mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium behandelt. Es schieden sich Krystalle eines Doppelsalzes ab, aus denen mit Leichtigkeit reines Bitterman-

delöl gewonnen wurde *). Das unverbundene Oel wurde wieder in Aether aufgenommen und von Neuem destillirt. Es siedete jetzt vollkommen constant zwischen 176 und 177° (Thermometer ganz im Dampf) und gab bei der Analyse Zahlen, die für die Formel $C_{10}H_{12}$ passen.

0,2619 g gaben 0,8693 CO_2 und 0,2136 H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}$	Gefunden
C	90,91	90,52
H	9,09	9,06.

Der Kohlenwasserstoff ist demnach ein *Phenyl-Butylen*. Er bildet eine farblose, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit. Mit Brom verbindet er sich sofort und, bei guter Abkühlung, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff zu einem flüssigen Dibromid, welches auf keine Weise zum Erstarren gebracht werden konnte und sich nicht destilliren liefs.

0,442 g gaben 0,5754 AgBr.

	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2$	Gefunden
Br	54,79	55,39.

Es sind bisher vier Phenyl-Butylene dargestellt worden, nämlich :

1) *Phenyl-Butylen* von Aronheim **) aus Benzylchlorid und Jodallyl. Siedep. 176 bis 178°. Dibromid flüssig. Nach der Bildungsweise sollte diesem Kohlenwasserstoff die Formel C_6H_5-CH_2-CH_2-CH=CH_2 zukommen, Aronheim hält aber die Formel C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_3 für wahrscheinlicher.

2) *Phenyl Butylen* von Radziszewski ***), durch Einwirkung von Brom auf normales Butylbenzol und Destillation

---

*) Die Rückbildung von Bittermandelöl ist eine Bestätigung der Annahme, dafs das Sauerstoffatom des Aldehydmoleculs noch in dem Molecul der Phenylhomoparaconsäure enthalten ist.

) Diese Annalen **171, 219.

***) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 260.

des Products. Siedep. 186°. Dibromid: krystallisirt, Schmelzp. 70 bis 71°.

3) *Butenylbenzol* von Perkin*), aus Phenylangelicasäure mit Bromwasserstoff und Sodalösung. Siedepunkt 186 bis 187°. Dibromid: Nadeln, Schmelzpunkt 67°. Formel: C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_3.

4) *β-Butenylbenzol* von Perkin**), aus Bittermandelöl und Isobuttersäure, von Fittig und Jayne***) durch Erwärmen der Phenyloxyisobuttersäure. Siedep. 184 bis 186°. Dibromid flüssig. Formel: C_6H_5-CH=C$<^{CH_3}_{CH_3}$.

Von diesen Kohlenwasserstoffen sind vielleicht 2) und 3) identisch. Das von mir erhaltene Phenyl-Butylen hat nur mit dem von Aronheim dargestellten 1) Aehnlichkeit, von den drei anderen unterscheidet es sich wesentlich schon durch seinen um etwa 10° niedrigeren Siedepunkt. Die Reaction, bei welcher es sich bildet, ist nicht glatt genug, um ohne Weiteres einen sicheren Schlufs auf seine Constitution zu gestatten, aber die Constitution der Säure, aus welcher es sich bildet, läfst nur die beiden Formeln:

C_6H_5-CH=CH-CH_2-CH_3 und C_6H_5-CH_2-CH=CH-CH_3

als wahrscheinlich zu, bei allen anderen mufs man tiefer greifende Umlagerungen im Molecul annehmen. Die erste dieser Formeln ist nun ausgeschlossen, weil sie unzweifelhaft dem Kohlenwasserstoff 3) zukommt, der ganz andere Eigenschaften besitzt. Es würde also nur die zweite Formel bleiben und das ist dieselbe, welche auch Aronheim für seinen Kohlenwasserstoff annimmt. Es ist danach wahrscheinlich, dafs unser Phenylbutylen mit dem von Aronheim identisch ist.

---

*) Journ. ch. soc. 1877, II, 660.

**) Daselbst 1879, 138.

***) S. die vorhergehende Abhandlung.

Wenn man das Verhalten der Phenylhomoparaconsäure mit dem der Phenylparaconsäure vergleicht, so sieht man ähnliche Verschiedenheiten wie bei den so nahe verwandten Säuren Terebinsäure und Terpenylsäure. Reactionen, welche bei den einfacher constituirten Säuren ganz glatt und fast ohne Bildung von Nebenproducten verlaufen, gestalten sich viel weniger einfach, sobald die Constitution eine complicirtere wird.

9) Ueber das Delta-Lacton der normalen Capronsäure; von *Ludwig Wolff*.

Mit dem Namen *Delta-Lactone* sollen die lactonartigen Körper bezeichnet werden, welche aus Oxysäuren entstehen, bei denen die Hydroxylgruppe am vierten Kohlenstoffatom von der Carboxylgruppe, also in der δ-Stellung sich befindet.

Wir haben bis jetzt nur einen derartigen Körper untersucht, das δ-Lacton der normalen Capronsäure, welches wir durch Einwirkung von Wasserstoff auf die *γ-Acetobuttersäure* erhielten.

Um die γ-Acetobuttersäure zu gewinnen wurde zunächst *Acetoglutarsäure-Ester* durch Behandlung von Natrium-Acetessigester mit β-Jodpropionsäure-Ester :

$$\begin{array}{l} CH_3CO \\ | \\ CHNa \\ | \\ CO\text{-}O\text{-}C_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CO\text{-}O\text{-}C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3CO \\ | \\ CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}C_2H_5 \\ | \\ CO\text{-}O\text{-}C_2H_5 \end{array} + NaJ$$

dargestellt.

Es wurden 9 g Natrium in 120 g absoluten Alkohols gelöst, hierzu nach dem Erkalten 50 g Acetessigester und dann 88 g β-Jodpropionsäureester gesetzt. Die Umsetzung tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und ist nach 5stündigem Erwärmen im Wasserbad beendet.

Alsdann wurde der Alkohol abdestillirt, wobei sich das gebildete Jodnatrium abschied, der Ester mit Wasser abge-