

verlangt 19.78 pCt. Kalium; gefunden als

Carbonat

K 19.79

Sulfat

19.63 pCt.

Die concentrirte wässrige Lösung des äthylimidobernsteinsäuren Kaliums erzeugt mit concentrirten Lösungen verschiedener Metallsalze Niederschläge, welche letztere sämmtlich von Essigsäure und beim Verdünnen mit Wasser aufgenommen werden.

Chlorbaryum-, Kobaltnitrat- und Kupfersulfat-Lösungen geben keine Fällung. Die Lösung von Kupfersulfat und äthylimidobernsteinsäurem Kalium wird durch Natronlauge nicht getrübt; ihre grüne Farbe jedoch in blau verwandelt.

Durch Chlorcalcium fällt aus concentrirter Lösung äthylimidobernsteinsäures Calcium als weisses Pulver.

Das Silbersalz, welches beim Zusatz von Höllenstein sich als weisse Flocken ausscheidet, färbt sich auch im Dunkeln rasch braun.

Neutrales Eisenchlorid giebt einen ziegelrothen Niederschlag. Die Lösung desselben in Wasser wird durch Ammoniak nicht getrübt.

Bleiacetat und auch Quecksilberchlorid erzeugen weisse Fällungen, während durch salpetersaures Quecksilberoxydul ein schwarzgraues Pulver, welches beim Verdünnen mit Wasser unverändert bleibt, abgeschieden wird.

Imidobernsteinsäureamidester sollte beim Behandeln mit salpetriger Säure den sauren Ester der Nitrosoimidobernsteinsäure liefern.

Ich erhielt aber stets, wie ich auch die Versuche anstellen mochte, fast nur Oxalsäure neben Aethylnitrit und geringen Quantitäten krystallisirbarer, aber leicht zersetzbarer, Stickstoff enthaltender Substanzen, deren Natur sicher zu bestimmen mir bis jetzt nicht gelungen ist.

341. Rudolph Fittig: Zur Kenntniss der bei den Synthesen nach Perkin stattfindenden Reaction.

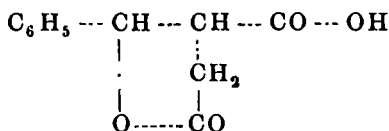
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 9. August.)

Als Hr. Jayne auf meine Veranlassung die als Phenylisocrotonsäure bezeichnete Säure nach Perkin's Angaben aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsäurem Natrium darstellte (vergl. Liebig's Ann. 208, 121), fand er, dass dabei gleichzeitig in erheblicher Menge das Natriumsalz einer anderen, gut krystalli-

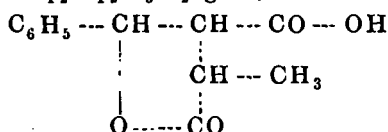
sirenden, bei nahezu 100° schmelzenden Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_4$ entsteht, welche beim Erhitzen für sich in die Phenylcrotonsäure und Kohlensäure zerfällt. Bei weiteren Versuchen zeigte sich dann, dass die gleiche Reaktion, aber in viel glatterer Weise, verläuft und eine sehr viel bessere Ausbeute an beiden Säuren erzielt wird, wenn statt des Bernsteinsäureanhydrids Essigsäureanhydrid angewandt wird. Unter diesen Verhältnissen entsteht keine Zimmtsäure.

Die Säure $C_{11}H_{10}O_4$ ist einbasisch, sie giebt Salze von der Zusammensetzung $C_{11}H_9O_4\overset{I}{M}$, aber bei längerem Kochen mit Basen oder kohlensauen Salzen erhält man eine zweite Klasse von Salzen, die nach der Formel $C_{11}H_{10}O_5\overset{I}{M}_2$ zusammengesetzt sind. Sie ist danach augenscheinlich eine Lactonsäure und sehr wahrscheinlich nach der Formel



constituirt.

Ebenso bildet sich nach den Versuchen des Herren Samuel L. Penfield, wenn man gleiche Moleküle von Benzaldehyd, trockenem breuzweinsauen Natrium und Essigsäureanhydrid 8—10 Stunden im Paraffinbad auf 120—130° erwärmt, als Hauptprodukt eine prächtig krystallisirende, mit der obigen homologe Säure $C_{12}H_{12}O_4$, welche bei 177° schmilzt und gleichfalls zwei Klassen von Salzen $C_{12}H_{11}O_4\overset{I}{M}$ und $C_{12}H_{12}O_5\overset{I}{M}_2$ giebt, demnach sehr wahrscheinlich



ist. Bei der trocknen Destillation spaltet sich diese Säure im Wesentlichen in Kohlensäure und einen bei 176—177° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$, welcher mit Brom ein flüssiges Dibromid $C_{10}H_{12}Br_2$ giebt. Neben dem Kohlenwasserstoff bilden sich in geringerer Menge Benzaldehyd und höher siedende flüssige Verbindungen.

Die Säure $C_{12}H_{12}O_4$ verbindet sich nicht mit Brom, aber in längerer Berührung mit höchst concentrirter Bromwasserstoffsäure geht sie in eine gebromte Säure $C_{12}H_{13}BrO_4$ über, die bei 149° unter Zersetzung schmilzt und sich beim Lösen in heissem Wasser sofort in Kohlensäure, Bromwasserstoff und eine einbasische, bei 112° schmelzende Säure $C_{11}H_{12}O_2$ spaltet.

Aus diesen Versuchen, über welche demnächst in Liebig's Annalen ausführliche Mittheilungen publicirt werden sollen, scheint mir in Bezug auf die bei den Perkin'schen Synthesen verlaufende Reaktion zu folgen:

1. Dass die Condensation nicht, wie von Perkin und seitdem allgemein angenommen wird, zwischen dem Aldehyd und dem Anhydrid, sondern zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz erfolgt und das Anhydrid nur die Rolle des wasserentziehenden Agens spielt. Bei den obigen Versuchen hätte sonst Zimmtsäure entstehen müssen. Diese Versuche sind entscheidender als die umgekehrten von Perkin, der aus Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und essigsauerm Natrium Phenylcrotonsäure erhielt, weil Wechselwirkungen zwischen Propionsäureanhydrid und essigsauerm Natrium jedenfalls wahrscheinlicher, als zwischen Essigsäureanhydrid und bernsteinsauerm Natrium sind;

2. dass bei diesen Reaktionen nicht gleich Wasserabspaltung, sondern zunächst eine Condensation nach Art der Wurtz'schen Aldolbildung stattfindet. Es wird uns sehr wahrscheinlich gelingen, durch Einwirkung von essigsauerm Natrium auf Bittermandelöl unter geeigneten Versuchsbedingungen als erstes Produkt Phenylmilchsäure zu erhalten. Da diese aber, wie ich gezeigt habe, ausserordentlich leicht unter Wasserabspaltung in Zimmtsäure übergeht, so muss bei der Art, wie die Synthesen ausgeführt werden, anstatt derselben Zimmtsäure entstehen.

Strassburg, den 7. August 1881.

342. C. Etti: Ueber Lävulin in der Eichenrinde.

[Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth in Wien.]

(Eingegangen am 10. August.)

Hrn. C. Böttinger's Notiz über den Zucker der Eichenrindegerbsäure im diesjährigen 13. Hefte, S. 1598, veranlasst mich in Kürze auf das Vorkommen von Lävulin in der Eichenrinde aufmerksam zu machen und zugleich darauf hinzuweisen, wie es gekommen sein mag, die Eichenrindegerbsäure als Glycosid anzusprechen.

Aus seiner Abhandlung in Liebig's Annalen 202, 269, geht deutlich hervor, dass Hr. Böttinger Eichenrindegerbsäure in Substanz, zur Analyse verwendbar, nicht in Händen hatte. Er behandelte den Rückstand des weingeistigen Eichenrindeauszuges, aus welchem er zuvor die in Aether löslichen Bestandtheile und das in Wasser unlösliche Phlobaphen nach dem Abdampfen entfernt hatte, sofort in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure und erhielt nach Beseitigung der letzte-