

und das Filtrat eingedampft. Die Amidosäure bleibt alsdann als gelber, auch nach mehrmonatlichem Stehen im Vacuum nicht erstarrender Syrup zurück. Sie löst sich äusserst leicht in Wasser; die Lösung bläut rothes Lakmuspapier. An feuchter Luft zieht sie Kohlensäure an, ohne jedoch zu erstarren.

Unter einem Druck von 35—40 mm ist die Verbindung unzer setzt als dickes, gelbes Oel flüchtig; bei Atmosphärendruck erhitzt spaltet sie dagegen Wasser ab, und bei weiterem Erhitzen destillirt unter theilweiser Verkohlung das Octohydronaphtyridin als gelbes, alkaloidartig riechendes Oel über, das mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, in Wasser etwas löslich ist und dessen Lösung alkalisch reagirt.

Die freie Base wurde wegen der geringen Menge, in der sie mir bisher rein zu Gebote stand, noch nicht analysirt; die ganz reine Verbindung scheint übrigens zu krystallisiren.

Octohydronaphtyridinplatinchlorid, $(C_8H_{14}N_2)_2H_2PtCl_6$, wird erhalten durch Lösen der Base in starker Salzsäure und Zusatz starker Platinchloridlösung. Durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure erhält man das Salz in centimeterlangen, breiten, orange-farbigem Nadeln, die sich bei 220° schwärzen und bei 227° (uncorr.) schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{30}N_4PtCl_6$.

Procente: C 27.89, H 4.36, N 8.13, Cl 30.94, Pt 28.68.

Gef. » » 28.08, » 4.63, » 8.04, » 30.68, » 28.57.

Das Salz ist nicht sehr schwer löslich in Wasser. Aus seiner Zusammensetzung geht hervor, dass das Octohydronaphtyridin als einsäurige Base aufzufassen ist, was auf eine ungleiche Bindungsart der beiden darin enthaltenen Stickstoffatome hindeutet.

Ich hoffe sehr bald in der Lage zu sein, weitere Mittheilung über diese neue Base machen zu können.

409. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung von Benzaldehyd auf Oxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 10. August.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Jensen¹⁾ nachgewiesen, dass Benzaldehyd auf Oxalessigester ebenso leicht, aber in etwas anderer Weise einwirkt, als auf Acetessigester²⁾. Die Condens-

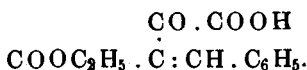
¹⁾ Diese Berichte 25, 3448.

²⁾ Claisen und Matthews, Ann. d. Chem. 218, 270.

sation erfolgt nicht unter Austritt von Wasser, sondern von Alkohol

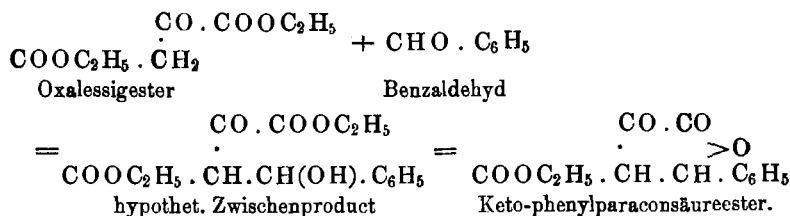


Die Verbindung $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_5$ zeigt so stark saure Eigenschaften, dass wir in ihr eine Säure vermutheten, die durch Verseifung des erwarteten Benzylidenoxalessigesters entstanden sein konnte. Als wahrscheinlichste Formel erschien uns die folgende:

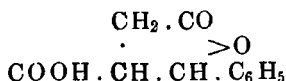


Bei der weiteren Untersuchung der Substanz, an der A. Jensen verbindert war, sich zu betheiligten, hat sich diese Formel nicht bestätigt.

Die Condensation von Oxalessigester und Benzaldehyd verläuft vielmehr in folgender Weise:



Auf die Möglichkeit dieses Verlaufes bin ich durch eine briefliche Mittheilung von L. Claisen aufmerksam gemacht worden, der in Gemeinschaft mit Kerstiens¹⁾ bei der Einwirkung von Aldehyden auf Acetonoxalester schon vor längerer Zeit derartige Lactone erhalten hatte. Das aus Oxalessigester und Benzaldehyd entstehende Product habe ich als »Ketophenylparaconsäureester« bezeichnet, da es nach Constitution und Entstehungsweise der Phenylparaconsäure²⁾



aus Benzaldehyd und Bernsteinsäure völlig analog ist.

Ich habe mich bemüht, für die neue Formel Beweise herbeizuschaffen und glaube, dass folgende Thatssachen dafür angesehen werden können.

Die Substanz ist trotz ihrer stark sauren Natur keine Säure, denn sie lässt sich durch Alkohol und Chlorwasserstoffsäure nicht in einen Ester überführen. Sie enthält keine doppelte Bindung, denn

¹⁾ Kerstiens, Beiträge zur Kenntniss der aus Ketonen und Oxaläther entstehenden Ketonoxaläther. Inaug.-Diss., München 1890. Eine kurze Andeutung der Resultate dieser noch nicht publizirten Arbeit gab Claisen in diesen Berichten 24, 116.

²⁾ Jayne, Ann. d. Chem. 216, 108.

beim Ansäuern den von mir früher¹⁾ durch Verseifung von Oxalessigester dargestellten »Oxalessigsäuremonoäthylester« (Schmp. 97 — 98°, rothe Eisenchloridreaction).

Analyse: Ber. für $C_6H_8O_5$.

Procente: C 45.00, H 5.00.

Gef. » » 44.68, » 5.15.

Phenyloxyparaconsäureester,
$$\begin{array}{c} \text{CH(OH).CO} \\ \cdot \\ \text{COO C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5. \end{array}$$

Der Ketophenylparaconsäureester wurde in derselben Weise reducirt, wie früher der Oxalessigester und der Methyloxalessigester²⁾. Absichtlich wurde ein grosser Ueberschuss von Natriumamalgam angewendet (auf 5 g 160 g 2 $\frac{1}{2}$ procentiges Amalgam). Die nach der Reduction vom Quecksilber abgegossene und genau neutralisirte Flüssigkeit gab an Aether nichts ab, schied aber beim Ansäuern ein Oel ab, das erst nach längerem Stehen im Exsiccator erstarrte. Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol liess sich die Masse in feine weisse Nadelchen verwandeln, die bei 86 — 88° schmolzen, und in allen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich waren. Die alkoholische Lösung wurde durch Eisenchlorid nicht mehr roth gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_5$.

Procente: C 62.40, H 5.60.

Gef. » » 62.35, » 5.87.

Phenyloxyitamalsäure,
$$\begin{array}{c} \text{CH(OH).COOH} \\ \cdot \\ \text{COOH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH(OH).C}_6\text{H}_5. \end{array}$$

Durch Kochen mit Natronlauge geht der Phenyloxyparaconsäureester in das Natriumsalz obiger Säure über. Ob diese Säure in freiem Zustande existirt oder, was wahrscheinlicher ist, in ihr Lacton — Phenyloxyparaconsäure — übergeht, wurde nicht untersucht. Aus dem Natriumsalz wurde das Silbersalz bereitet, das ein weisses, vollkommen unlösliches Pulver darstellt.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{10}O_6Ag_2$.

Procente: C 29.07, H 2.20, Ag 47.58.

Gef. » » 29.01, » 2.46, » 47.67.

Ich habe mich auf die Untersuchung des Condensationsproductes von Oxalessigester und Benzaldehyd beschränkt, da Claisen nach brieflicher Mittheilung beabsichtigt, die Einwirkung von Fettaldehyden auf den Oxalessigester zu studiren. Bei den in diesen Zeilen beschriebenen Versuchen bin ich von meinem Assistenten, Hrn. Dr. Bernhard Deicke, unterstützt worden, wofür ich demselben meinen Dank auch an dieser Stelle sage.

¹⁾ Ann. d. Chem. 246, 323.

²⁾ Diese Berichte 24, 3416; 25, 189.