

248. Eug. Bamberger und Jan Lagutt:
Ueber das Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen alkoh-
lische Schwefelsäure und gegen Anilin.

[IX. Mittheilung über Hydroxylamine von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 6. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Das eben erschienene Heft 22 der »Zeitschrift für Elektrochemie« enthält eine Abhandlung von Haber über die elektrolytische Reduction des Nitrobenzols, in welcher die Bedeutung des Kathodenpotentials für die Reduktionsenergie und damit für den Ablauf der Reduktionsprocesse in mustergültiger Weise klargelegt wird¹⁾. Der Verfasser führt die Elektrolyse unter Anderem auch in alkoholisch schwefelsaurer Lösung aus und erhält bei dieser Versuchsanordnung (neben Azoxybenzol, Benzidin und Anilin, welche bereits früher von Häussermann und Elbs unter ähnlichen Bedingungen isolirt worden waren) Paraamidophenol und Paraphenetidin; ein besonderer Versuch belehrte ihn, dass diese Körper aus der Einwirkung der alkoholischen Schwefelsäure auf zunächst erzeugtes β -Phenylhydroxylamin hervorgegangen waren.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit darf vielleicht an die 1894 (diese Berichte 27, 1550) von mir constatirte Thatsache erinnert werden, dass die Reduction des Nitrobenzols zum Phenylhydroxylamin durch die Zwischenstufe des Nitroso-benzols hindurchführt. Seitdem ist der analoge Ablauf der Reduktionsphasen ($R.NO_2 \rightarrow R.NO \rightarrow R.NH.OH$) auch für andere Nitroverbindungen im hiesigen Laboratorium häufiger constatirt worden (vergl. Dissertationen von Blaskopf 1895, p. 18; von L'Orsa 1896, p. 30; von Hindermann 1897, p. 45; von Ter-Sarkissjanz (ungedruckt) etc.). Dieselbe Reactionsfolge ist nun auch von Haber für den elektrolytischen Reduktionsprocess erwiesen.

Die Menge des Nitrosokörpers ist unter allen Umständen sehr gering, bisweilen aber hinreichend, um dem das Alphyhydroxylamin enthaltenden Aetherextract eine intensiv grüne Farbe zu ertheilen (vgl. Blaskopf, Dissert. p. 19, Szolayski, ungedr. Dissert.).

Ferner wies ich — ebenfalls 1894 (diese Berichte 27, 1550) — darauf hin, dass sich unter den die Alphyhydroxylamine begleitenden Nebenproducten die entsprechenden Azoxykörper vorfinden; auch diese Beobachtung ist inzwischen von meinen Schülern gelegentlich der Reduction vieler anderer Nitrokörper bestätigt worden (beim *p*-Nitrotoluol von L'Orsa, Dissert. p. 30; beim *m*-Nitrotoluol von Ter-Sarkissjanz; beim *p*-Chlornitrotoluol von Dewas; beim *p*-Bromnitrotoluol von Stiegelmann, Dissert. p. 73; beim *m*-Bromnitrobenzol von Feilemann; beim Chlornitrotoluol, Schnmp. 64–65°, von Szolayski etc.).

Die Entstehung von Azoxybenzol aus Nitrobenzol erklärt sich sehr einfach durch den früher erbrachten Nachweis (diese Berichte 30, 2278), dass sich die beiden ersten Reduktionsphasen, Nitrosoalphy und Alphyhydroxylamine, rasch und glatt zu Azoxykörpern vereinigen.

Auch wir haben — und zwar schon vor geraumer Zeit — die Wechselwirkung zwischen Phenylhydroxylamin und alkoholischer Schwefelsäure studirt; unsere Ergebnisse, bereits im Sommer 1897 den Höchster Farbwerken zur Prüfung auf technische Verwerthbarkeit mitgetheilt, decken sich zum Theil mit denjenigen Haber's, zum Theil gehen sie über dieselben hinaus. Wir bringen sie — und gleichzeitig einige andere, von der Haber'schen Arbeit nicht berührte Beobachtungen — nachfolgend in Form eines kurzen Auszugs zur Veröffentlichung; die experimentellen Einzelheiten¹⁾ werden später mitgetheilt werden.

Auf das eigenthümliche

Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen alkoholische Schwefelsäure

wurden wir zuerst durch eine zufällige Beobachtung aufmerksam: wir constatirten, als wir die Base mit alkoholischem Anilinsulfat zusammenbrachten, eine Reihe von Reactionsproducten, welche ihrer Natur nach nur durch die gemeinsame Wirkung des Alkohols und der Schwefelsäure — ohne Antheilnahme des Anilins — erzeugt sein konnten. So ergab sich der folgende Versuch:

100 g Phenylhydroxylamin	} wurden (zu 2 Portionen à 50 g Base) 26 Stunden auf kochendem Wasserbad digerirt.
2400 g Alkohol absol. ²⁾	
50 ccm Schwefelsäure V.-G. 1.84	

Das Resultat der Verarbeitung enthält folgende Tabelle:

	isolirt in g
Azoxybenzol ³⁾	14
Paraphenetidin	45.8
Orthophenetidin	8
Paraamidophenol	3.5
Orthoamidophenol	3.5

¹⁾ Ausführlich in der der Züricher Facultät eingereichten und demnächst im Druck erscheinenden Dissertation von Hrn. Lagutt.

²⁾ Darunter wird stets käuflicher verstanden.

³⁾ Dass das aus Phenylhydroxylamin erzeugte Azoxybenzol von geringen Mengen Azobenzol begleitet ist, habe ich im Verlauf der letzten Jahre so häufig constatirt, dass ich es in der Folge für unnöthig hielt, jedesmal von Neuem auf die Gegenwart von Azobenzol zu prüfen.

Verschiedene Experimentatoren, welche sich mit Phenylhydroxylamin beschäftigt haben, heben hervor, dass sie bei ihren Versuchen Azoxybenzol erhalten haben. Dazu sei mir die Bemerkung gestattet, dass ich — so lange und in welcher Richtung immer ich das Phenylhydroxylamin untersuche — dem Azoxybenzol auf Schritt und Tritt begegne. Wer sich überhaupt mit Alphyhydroxylaminen beschäftigt, wird kaum vermeiden können, fortwährend auf die entsprechenden Azoxyverbindungen zu stossen. Die einzige Ausnahme bildet das Mesitylhydroxylamin, dessen Azoxyderivat bisher überhaupt nicht darzustellen gelang.

	isolirt in g
Anilin	4
Dunkles fluorescirendes Oel	2
Nitrobenzol } ?	Spuren
Phenol }	
Semidinartige Basen (wahrscheinlich <i>p</i> - Amidodiphenylamin)	unwägbar
Farbstoff	nicht bestimmt

Diesen Zahlen — und ebenso den weiter unten mitgetheilten — kommt begreiflicher Weise nur eine approximative Bedeutung zu, denn die Trennung der verschiedenen Körper ist durchaus keine quantitative und ihre Reindarstellung nicht ohne Substanzverlust durchführbar. Ohne an dieser Stelle auf die etwas mühsame und nur durch entsprechende Vorarbeiten ermöglichte Methode der Aufarbeitung einzugehen, begnügen wir uns mit kurzen Angaben über die Identificierungsmittel, deren wir uns bedienten:

1. Azoxybenzol, Schmp. 36°. Levin'sche Reaction.
2. Paraphenetidin, Sdp. 244—245°. Schmp. des Chlorhydrats 235°.
Ber. C 70.07, H 8.03.
Gef. » 70.39, » 8.15.
Benzoyl-*p*-phenetidin, Schmp. 171—172°.
Ber. C 74.69, H 6.22.
Gef. » 74.79, » 6.42.
Acetyl-*p*-phenetidin, Schmp. 133.5—134°.
3. Orthophenetidin, Sdp. 228—229°.
Ber. C 70.07, H 8.03.
Gef. » 69.86, » 8.35.
Acetyl-*o*-phenetidin, Schmp. 77.5—79°.
4. Paraamidophenol, Schmp. 185—185.5°. Typische Reactionen.
5. Orthoamidophenol, Schmp. 173—174°. Typische Reactionen.
Acetyl-*o*-amidophenol, Schmp. 205—205.5°.
Ber. C 63.57, H 5.96.
Gef. » 63.80, » 6.88.
6. Anilin, Sdp. 184°. Typische Reactionen.
Acetanilid, Schmp. 114—115°.

Bemerkenswerth ist der Nachweis des Orthoamidophenols (und Orthophenetidins), denn unter der Einwirkung wässriger Schwefelsäure lagert sich Phenylhydroxylamin lediglich zu Paraamidophenol um — wenigstens nach den bisherigen Versuchen über diesen Gegenstand¹⁾. Da wir fürchteten, dass bei diesen die Gegenwart des Ortho-

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 1349 und 1552; Wohl, *ibid.* 27, 1432. Es ist übrigens wohl möglich, dass unter anderen Versuchsbedingungen auch die wässrige Schwefelsäure neben Para- zugleich Ortho-Amidophenol erzeugt, obwohl wir letzteres bisher immer nur bei Anwendung alkoholischer Säure erhalten haben.

amidophenols übersehen worden sei, wiederholten wir sie, ohne jedoch auch diesmal trotz eifrigen Suchens dem erwarteten Umlagerungsproduct zu begegnen. Unser Ansatz, bestehend aus:

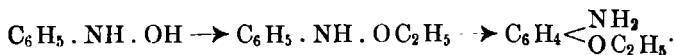
38 g Phenylhydroxylamin
30 g Schwefelsäure V.-G. 1.84
360 g Wasser

} lieferte nach dreimonatlichem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur lediglich folgende Substanzen:

Azoxybenzol	4 g
Farbstoff	3 »
Anilin	2—3 »
Paraamidophenol	18 »
Diaminbasen (wahrscheinlich <i>p</i> -Amidodiphenylamin)	kaum 0.5 »

Auf die Frage: »wie ist die Entstehung der beiden Phenetidine aus Phenylhydroxylamin unter der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure zu erklären«, wird später zurückzukommen sein; hier sei vorläufig bemerkt, dass sie nicht das Product der Esterificirung primär erzeugten Para- oder Ortho-Amidophenols sind, denn beide Körper ergaben keine nachweisbaren Mengen der entsprechenden Phenetidine, als sie unter möglichst genauer Einhaltung obiger Versuchsanordnung der gemeinsamen Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure unterworfen wurden.

Vielleicht ist die Reactionsfolge aber die umgekehrte: vielleicht wird Phenylhydroxylamin zunächst esterificirt und das Aethylderivat dann erst zum Phenetidin isomerisirt:



Zur Prüfung dieser Annahme wurden

15 g Phenylhydroxylamin
350 ccm Alkohol absol.
7 ccm Schwefelsäure V.-G. 1.84

} ein viertel Jahr bei Zimmerwärme

sich selbst überlassen. Das Resultat stimmte im Wesentlichen mit dem bei höherer Temperatur erzielten überein; der erhoffte Ester war nicht nachweisbar. Die isolirten Producte bestanden aus:

Azoxybenzol	2.4 g
Farbstoff	0.5 »
Paraphenetidin	4.9 »
Orthophenetidin	0.8—0.9 »
Para- (und wahrscheinlich Ortho-) Amidophenol	1 »
Anilin	1 »
Semidinbasen und Harz	1 »

Ein weiterer Ansatz war in Bezug auf die Isolirung des gesuchten Phenylhydroxylaminesters ebenso erfolglos. Er bestand aus:

30 g Phenylhydroxylamin
20 g Salzsäuregas
660 g Alkohol absol.

} welche nach anderthalbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad lieferten:

Neutrale Verbindungen (Azoxybenzol etc.)	2.9 g
Paraphenetidin	10.4 »
Orthophenetidin	4.2 »
Parachloranilin ¹⁾	9.3 »
Orthochloranilin	2.1 »
Amidophenol	wenig
Semidinartige Basen und Farbstoff . .	1 g
Anilin	nicht bestimmt

Der Identitätsnachweis der wichtigeren Reactionsproducte war der folgende:

1. Paraphenetidin, Schmp. des Hydrochlorids 235⁰.
Schmp. der Benzoylverbindung 171—172⁰.
Schmp. der Acetylverbindung 133—134⁰.
2. Orthophenetidin, Schmp. der Acetylverbindung 78—79⁰.
3. Parachloranilin, Schmp. 70—71⁰.
Schmp. der Acetylverbindung 177⁰.
4. Orthochloranilin, Schmp. der Acetylverbindung 83—84.5⁰.
Ber. Cl 20.94, Gef. Cl 20.71.

Ausserdem wurde jeder dieser Körper durch seine typischen Reactionen identificirt.

Die Wiederholung desselben Versuches bei gewöhnlicher Temperatur ergab zwar eine mit salpetriger Säure ein Nitrosamin liefernde Base — indess in so winziger Menge, dass es unentschieden bleiben musste, ob hier der gesuchte Phenylhydroxylaminester vorlag.

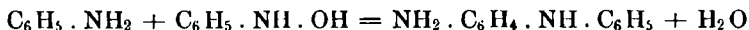
Schliesslich haben wir noch ein aliphatisches Hydroxylamin, nämlich das *β*-benzylirte, der Einwirkung alkoholischer Salzsäure — 2 g Benzylhydroxylamin, 5 ccm 10-procentige alkoholische Salzsäure, 25 ccm absoluten Alkohol — 14 Stunden auf kochendem Wasserbad ausgesetzt in der Hoffnung, den in diesem Fall etwa entstehenden Ester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OC_2H_5$, isoliren und damit den analogen Vorgang beim Phenylhydroxylamin wahrscheinlich machen zu können. Das Resultat war aber auch hier negativ: das benzylirte Hydroxylamin zeigte sich im Wesentlichen unverändert.

Einwirkung von Anilin auf Phenylhydroxylamin.

Der in der Einleitung erwähnte Versuch über die Einwirkung von alkoholischem Anilinsulfat auf Phenylhydroxylamin hatte von unserem

¹⁾ Dass Phenylhydroxylamin durch Salzsäure in Parachloranilin verwandelt wird, habe ich schon vor längerer Zeit (diese Berichte 28, 251) beiläufig erwähnt. Inzwischen habe ich mich überzeugt, dass bei bestimmter Versuchsanordnung auch (neben Azoxybenzol) Orthochloranilin, sowie wahrscheinlich 2.4-Dichloranilin und Anilin erzeugt werden. Näheres über diese Versuche (und ebenso über die Einwirkung von Bromwasserstoff, welcher aus Phenylhydroxylamin Para- und Ortho-Bromanilin, 2.4-Dibromanilin und Anilin erzeugt) wird später mitgetheilt werden.

eigentlichen Arbeitsplan abgelenkt, indem er dazu führte, zunächst das Verhalten der Hydroxylaminbase gegen Alkohol und Schwefelsäure zu prüfen. Nach Erledigung dieser Aufgabe nahmen wir unser ursprüngliches Thema um so mehr wieder auf, als wir schon bei den ersten orientirenden Versuchen bemerkt hatten, dass Anilin und Phenylhydroxylamin unter Anderem semidinartige Basen¹⁾ mit einander erzeugen, unter welchen — die Farbreactionen liessen darüber keinen Zweifel — Paraamidodiphenylamin enthalten sein musste. Der Ertrag an diesen Condensbasen war aber äusserst gering, weil, wie sich in der Folge herausstellte, unter den anfangs gewählten Versuchsbedingungen das Phenylhydroxylamin entweder für sich selbst²⁾ — ohne Mitwirkung der sonst anwesenden Stoffe — oder unter dem Einfluss der (in Form eines Anilinsalzes) anwesenden Mineralsäure zersetzt worden war. Da die Entstehung von Amidodiphenylamin aus Anilin und Phenylhydroxylamin,



geeignet schien, auf den in Bezug auf seine einzelnen Phasen noch unaufgeklärten Bildungsmechanismus gewisser Farbstoffe (wir denken vor allem an Anilinschwarz und Indulin) einiges Licht zu werfen³⁾, so haben wir eine längere Versuchsreihe nicht gescheut, um die Bedingungen ausfindig zu machen, unter welchen jene Basen am ungünstigsten zu gegenseitiger Umsetzung gelangen, unter welchen also Nebenreactionen vermieden werden. Der Erfolg unserer Bemühungen

¹⁾ Ich habe häufiger beobachtet, dass Phenylhydroxylamin (mit Wasserdampf äusserst schwer flüchtige und daher leicht von gleichzeitig entstandenem Anilin trennbare) Basen erzeugt, welche alle charakteristischen Reactionen des Paraamidodiphenylamins in so unverkennbarer Weise zeigen, dass ich die Identität mit letzterem für nahezu sicher halte.

Als Beispiel führe ich das (später eingehender zu erörternde) Verhalten des Phenylhydroxylamins gegen Eisessig auf kochendem Wasserbad an; bei einem derartigen Versuch wurde neben den Hauptreactionsproducten, Azoxybenzol und Anilin (das theilweise in Acetanilid überging), in sehr geringer Menge eine Base von den oben genannten Eigenschaften gebildet, die ich mit Bestimmtheit glaube als *p*-Amidodiphenylamin ansprechen zu dürfen. Die Entstehung desselben aus Phenylhydroxylamin dürfte wohl immer auf die Wechselwirkung des letzteren mit zunächst erzeugtem Anilin zurückzuführen sein, vergl. den Text.

²⁾ Phenylhydroxylamin (und analog verhalten sich die vielen anderen bisher im hiesigen Laboratorium dargestellten Alkylhydroxylamine, ausser Mesitylhydroxylamin) verwandelt sich, auf den Schmelzpunkt (81°) erhitzt, mit grosser Lebhaftigkeit in ein Gemisch von Azoxybenzol, Anilin und Wasser. Näheres später.

³⁾ Vergl. die im gleichen Heft befindliche Mittheilung von Bamberger und Tscherner über Oxydation des Anilins (pag. 1522).

ist in folgender, jedenfalls noch sehr verbesserungsfähiger Vorschrift zusammengefasst:

Eine Auflösung von 75 g Phenylhydroxylamin in 100 g frisch destilliertem trockenem Anilin wird allmählich in eine auf etwa 130° erhitze Mischung von 105 g Anilinchlorhydrat in 130 g Anilin eingetragen; zum Schluss wird mit 15 g Anilin nachgespült. Nach 40 Minuten langem Erhitzen auf die bezeichnete Temperatur ist kein Phenylhydroxylamin mehr nachweisbar. Aus der Schmelze liessen sich folgende Körper isoliren:

Azoxy- (und Azo-)benzol	17—18 g
Farbstoffe	18—19 »
Benzidinsulfat	10 »
<i>p</i> -Amidodiphenylaminsulfat	8.6 »
<i>o</i> -Amidodiphenylamin und wenig Diphenylin(?)	6.4 »
Anilin	nicht bestimmt
Basen vom Paraamidodiphenylamintypus (anilidierte Amidodiphenylamine)(?) .	sehr wenig
Chloranilin	Spuren.

Die Trennungs- und Isolirungs-Methoden werden später¹⁾ mitgetheilt werden. Hier nur die Identitätsnachweise der hauptsächlich in Betracht kommenden Reactionsproducte:

1. Benzidin, Schmp. 122—123°. Sämmtliche charakteristischen Reactionen.

Ber. N 15.22. Gef. N 15.53, 15.44.

Benzylidenbenzidin, Schmp. 230—231°.

Salicylidenbenzidin, Schmp. 258—260°.

2. Paraamidodiphenylamin, Schmp. 75°. Sämmtliche charakteristischen Reactionen.

Ber. N 15.22. Gef. N 15.71.

Salicyliden-*p*-amidodiphenylamin, Schmp. 119—120°.

3. Orthoamidodiphenylamin. Sämmtliche charakteristischen Reactionen.

Lieferte mit Ameisensäure: *N*-Phenylbenzimidazol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \text{N.C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$

farbloses, zähflüssiges Oel.

Ber. C 80.41, H 5.15, N 14.43.

Gef. » 80.64, » 5.74, » 14.80.

Mercurichloridsalz des Benzimidazols: weisse, atlasglänzende Nadeln, Schmp. 145—146.5°.

¹⁾ Ausführlich geschildert in der Dissertation von Hrn. Lagutt. Die »Farbstoffe«, welche vielleicht Azophenin und Induline enthalten, sind noch nicht untersucht worden.

Unter den Versuchen, welche die Einwirkung von Anilin auf Phenylhydroxylamin zum Gegenstand hatten und welche dem zuletzt besprochenen als vorläufige vorausgegangen waren, erwähnen wir hier nur einen: wir kochten

40 g Phenylhydroxylamin	} 2½ Stunden unter Rückfluss und erhielten — neben Azoxybenzol, Azobenzol etc. —
125 g neutrales Anilinsulfat (34 pCt. H ₂ SO ₄)	
1000 g Wasser	

1. etwa 1.2 g Benzidin, Schmp. 122°,
Benzylidenverbindung, Schmp. 230—231°;
2. annähernd 2 g Paraamidodiphenylamin, Schmp. 75°,
Salicylidenverbindung, Schmp. 119—120°;
3. 11 g Paraamidophenol, Schmp. 185—185.5°;
4. fast 0.3 g Diphenylin(?),
Acetylverbindung, Schmp. 200—201°;

und endlich sehr geringe Mengen einer zugleich basischen und sauren Substanz, welche die charakteristischen Reactionen eines Leukindophenols (Küpencharakter der alkalischen Lösung) so deutlich zeigte, dass wir geneigt sind, sie für *p*-Oxy-*p*-amidodiphenylamin, OH . C₆H₄ . NH . C₆H₄ . NH₂, zu halten; zu näherer Untersuchung reichte die verfügbare Menge leider nicht aus.

E. Bamberger: Nachtrag zu der Mittheilung¹⁾:

»Ueber Nitrosoalphylhydroxylamine«.

Ich beschrieb vor Kurzem die Producte freiwilliger Zersetzung benzolischer Lösungen von Nitrosophenylhydroxylamin und gab bei dieser Gelegenheit an, dass sich ausser den in der citirten Arbeit namhaft gemachten Umwandlungsproducten noch andere (in sehr geringer Menge) in der Zersetzungsflüssigkeit befinden, welche später untersucht werden sollten²⁾. Diese inzwischen ausgeführte Untersuchung hat zur Isolirung von Diphenyl geführt, welches mithin der Reihe der früher genannten Substanzen hinzuzufügen ist. Es entsteht in äusserst geringer Menge; aus 44 g Nitrosophenylhydroxylamin 0.3 g. Die allerletzten benzolischen Mutterlaugen, welche nach Entfernung der früher beschriebenen Producte hinterblieben, wurden zur Trockne gebracht und der stark nach Nitrosobenzol riechende Rückstand mit Sprit ausgekocht; beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich *p*-*p*-Dinitrodiphenylamin u. A. ab; die Lösung wurde nun eingedunstet und mit Zinnchlorür und concentrirter Salzsäure 1—1½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Bei nachfolgender Dampfdestillation gingen weisse atlasglänzende Blättchen über, welche, einmal aus siedendem

¹⁾ Diese Berichte 31, 574.

²⁾ ibid. Fussnote, 581.

Alkohol umkrystallisirt, chemisch reines Diphenyl mit allen diesem Körper zukommenden Eigenschaften darstellten.

Ber. C 93.50, H 93.0.

Gef. » 6.50, » 6.4.

Ob das Diphenyl, was wahrscheinlich ist, bereits als solches in der ursprünglichen Reactionsflüssigkeit enthalten ist oder aber durch Reduction erst erzeugt wird, lasse ich dahingestellt.

Die Untersuchungen über Alphyhydroxylamine werden fortgesetzt.

Zürich, Analyt.-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

249. P. Petrenko-Kritschenko: Ueber Tetrahydropyron-Verbindungen.

(Eingegangen am 13. Juni.)

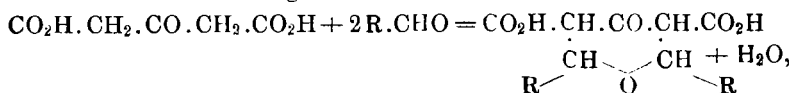
Es ist eine bekannte Thatsache, dass die Einführung von Alkylen bei vielen Reactionen die Ringbildung befördert. Ich habe gezeigt, dass die Carboxalkylgruppen manche Reactionen in derselben Richtung beeinflussen. Während Claisen bei der Condensation des Acetons

mit Aldehyden ungesättigte Ketone, $\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{CHR} \quad \text{CHR} \end{array}$, bekommen hat¹⁾,

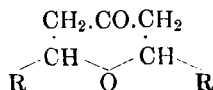
entstehen nach meinen Versuchen²⁾ bei der Reaction der Aldehyde auf Acetondicarbonsäureester cyclische Verbindungen vom Typus: $\text{CO}_2\text{R} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{R}$

$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}_1 \quad \text{O} \quad \text{R}_1 \end{array}$. Noch eleganter trat der Einfluss der Sub-

stituenten hervor beim Studium der Condensationsproducte der aromatischen Aldehyde mit Acetondicarbonsäure. Primäre Producte der Reaction sind unbeständige Ketonsäuren:



die unter Abspaltung von Kohlensäure Tetrahydropyronderivate von der allgemeinen Formel



¹⁾ Ann. d. Chem. 223, 137.

²⁾ Diese Berichte 29, 994.