

**Zeitschrift:** Mémoires de la Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles. Chimie = Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Freiburg. Chemie

**Herausgeber:** Société Fribourgeoise des Sciences Naturelles

**Band:** 1 (1900-1901)

**Heft:** 4: Kondensationen von o-Aldehydosäuren mit Acetessigester und mit einigen Ketonen

**Artikel:** Kondensationen von o-Aldehydosäuren mit Acetessigester und mit einigen Ketonen

**Autor:** Bistrzycki, A. / Czamaski, W.

**Kapitel:** Theoretischer Teil

**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-306678>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

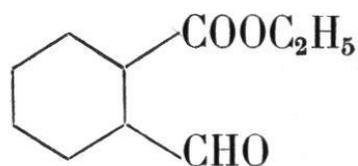
**Download PDF:** 14.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

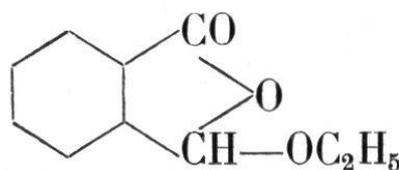
## THEORETISCHER TEIL.

---

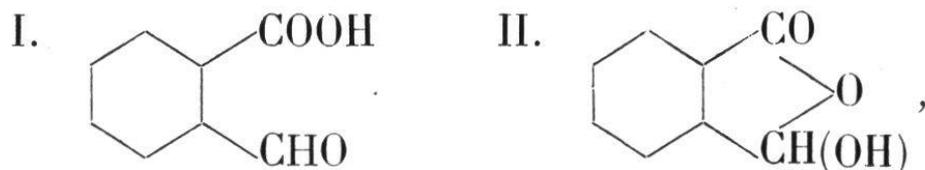
Während das experimentelle Material über die Tautomerie-Erscheinungen von Jahr zu Jahr in ausserordentlichem Masse zunimmt, ist das Wesen der Tautomerie keineswegs in allen Fällen einwandsfrei klar gelegt. Bezeichnet man als tautomer solche Substanzen, die zwei Reihen von strukturisomeren Derivaten liefern können, so sind auch die aromatischen o-Aldehydosäuren als tautomere Substanzen zu bezeichnen, da sich von ihnen sowohl Abkömmlinge ableiten, welche den Charakter normaler Aldehydosäurederivate besitzen, z. B. die sogenannten normalen Ester :



wie auch Abkömmlinge, in denen ein Lactonring anzunehmen ist, z. B. die sogenannten Pseudoester :

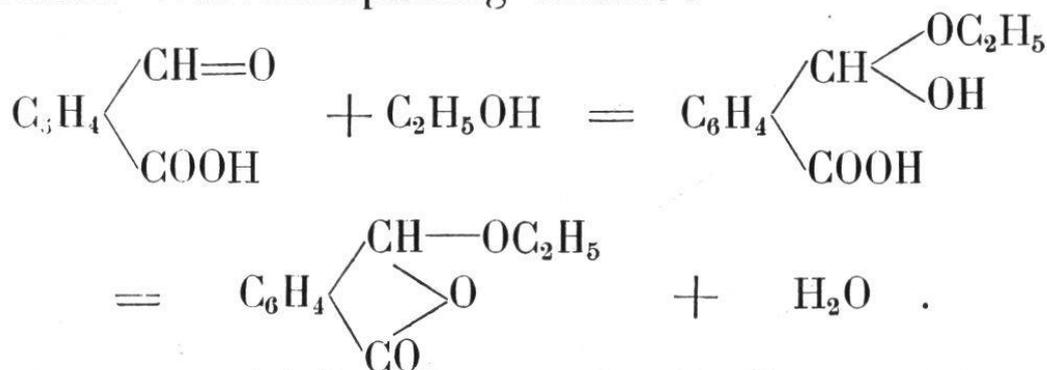


Aus der Bildung dieser beiden Reihen von Derivaten könnte man schliessen, dass auch die o-Aldehydosäuren selbst keine feste Struktur besässen, sondern dass ihre Atome bald entsprechend der Formel einer wahren Aldehydosäure (I), bald entsprechend der eines Oxylactons (II) angeordnet seien :



wie man das früher für tautomere Substanzen im allgemeinen angenommen hat <sup>1)</sup>. Allein wie schon Wegscheider <sup>2)</sup> und später Bistrzycki und Yssel de Schepper <sup>3)</sup> hervorgehoben haben, ist diese Annahme durchaus nicht immer notwendig, um die Bildung von lactonartigen Körpern aus wahren o-Aldehydosäuren zu erklären.

Die Entstehung der Phtalaldehydsäure-Pseudoester lässt sich z. B. sehr wohl so deuten, dass an die Aldehydgruppe zuerst ein Molekül Alkohol addiert wird, und dass dann das entstandene Alkoholat (das dem Choralkoholat vergleichbar wäre) eine intramolekulare Wasserabspaltung erfährt :

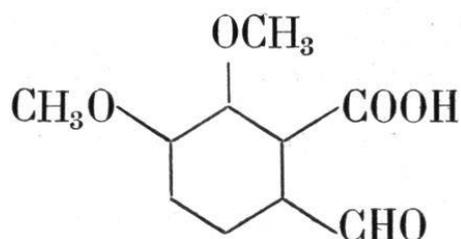


<sup>1)</sup> L a a r, Ber. d. D. chem. Ges. **18**, 648 (1885) und **19**, 730 (1886).

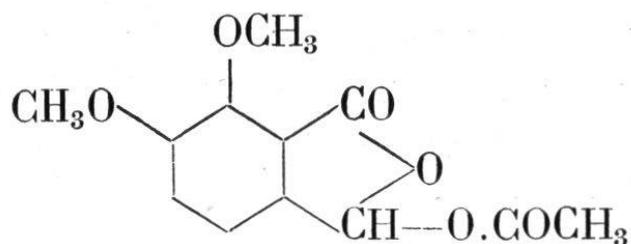
<sup>2)</sup> Monatshefte für Chemie **13**, 262 (1892).

<sup>3)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2790, Anm. **3** (1898).

Diese Wasserabspaltung aus den intermediär gebildeten Additionsprodukten erfolgt nun besonders leicht bei Reaktionen, welche in neutralen oder sauren Lösungen der Aldehydosäuren vor sich gehen. So werden die Pseudoester der *o*-Aldehydosäuren gebildet <sup>1)</sup> beim Kochen der Säuren mit Alkohol (ohne oder mit Zusatz von Salzsäure), während die normalen Ester aus den Silbersalzen der Säuren und Alkyljodiden entstehen. Ferner bildet sich beim Kochen der leichtest zugänglichen *o*-Aldehydosäure, der Opiansäure,



mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat die lactonartige sogenannte Acetylopiansäure <sup>2)</sup>,

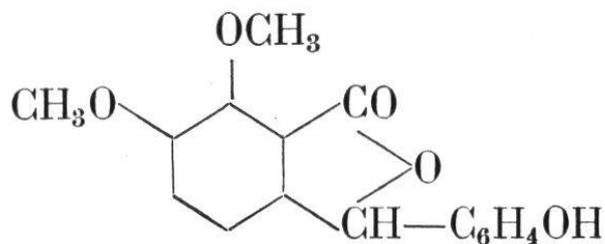


oder bei der Einwirkung von Phenol auf die gleiche

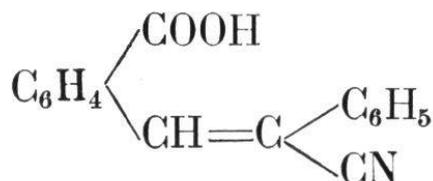
<sup>1)</sup> Liebermann und Kleemann, Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 881 (1887). Wegscheider, Monatsh. f. Chem. **13**, 253, 713 (1892). Graebe und Hesse, Chemiker-Ztg. **1899**, 317.

<sup>2)</sup> Liebermann und Kleemann, Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 2287 (1896).

Säure bei Gegenwart von 73 %iger Schwefelsäure das Oxyphenylmekonin <sup>1)</sup>,



Finden dagegen Kondensationsreaktionen der Aldehydosäuren in alkalischen Lösungen statt, so werden zumeist normale Aldehydderivate von saurem Charakter gebildet. So erhielten Bistrzycki und Wrotnowski <sup>2)</sup> aus o-Phtalaldehydsäure und Benzylcyanid bei Gegenwart von Natriumäthylat eine Verbindung von der Formel

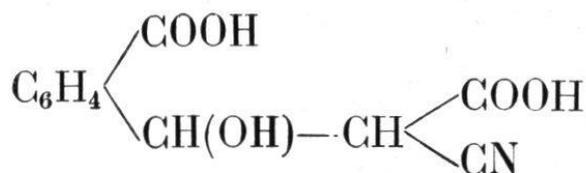


In ähnlicher Weise reagieren die Aldehydosäuren in wässrig-alkalischer Lösung auf Cyanessigsäure. Im letzteren Falle gelang Bistrzycki und Wedel <sup>3)</sup> der wichtige Nachweis, dass sich aus Phtalaldehydsäure und Cyanessigsäure tatsächlich ein isolierbares aldolartiges Additionsprodukt bildet von der Formel

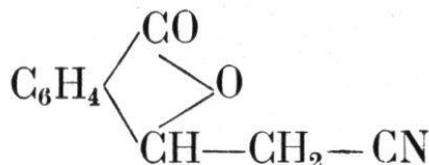
<sup>1)</sup> Bistrzycki und Oehlert, Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2632 (1894).

<sup>2)</sup> Wrotnowski, Inaug.-Dissert., Freiburg (Schweiz) 1899.

<sup>3)</sup> Archives des Sciences physiques et naturelles. (Genève), **1899**, 390.

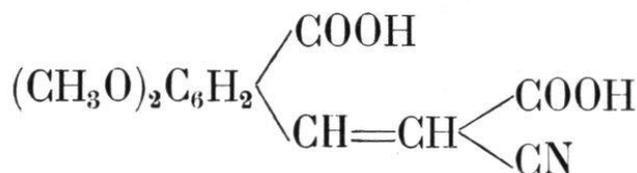


Es konnte gezeigt werden, dass letztere Verbindung, für sich erhitzt, unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure einen Lactonkörper liefert, dem die Formel

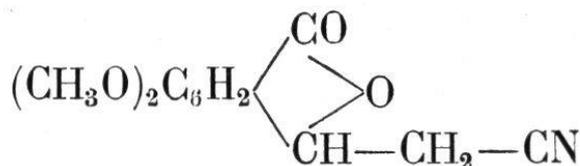


zukommt.

Das Zwischenprodukt ist hier indessen nur ausnahmsweise beständig. Die Opiansäure z. B. liefert bei der analogen Kondensation nach Sienicki <sup>1)</sup> kein Aldolderivat, sondern eine ungesättigte Säure von der Formel



Auch diese Verbindung geht, für sich erhitzt, unter Kohlensäureabspaltung in ein Lacton

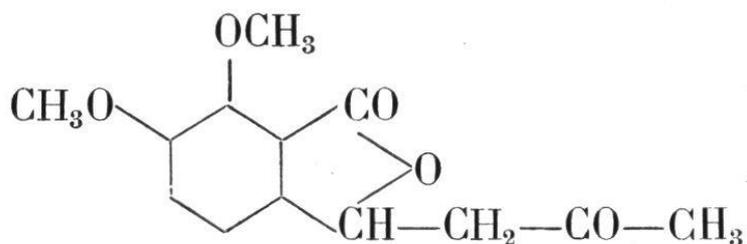


über.

Eine Ausnahme von der Regel, dass die *o*-Aldehydosäuren in alkalischer Lösung normal konstituierte

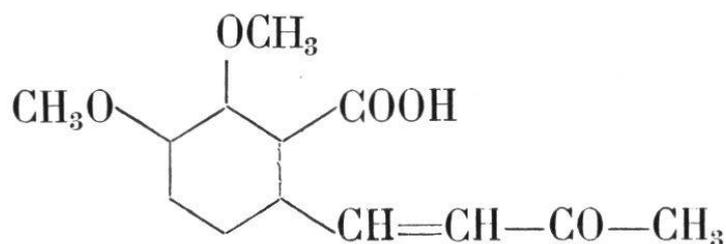
<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz), 1901, S. 16.

Kondensationsprodukte bilden, schien bis vor kurzem die Reaktion zwischen diesen Säuren und Ketonen zu bilden. Goldschmiedt <sup>1)</sup> und seine Schüler v. Hemmelmayr <sup>2)</sup> und Hamburger <sup>3)</sup> hatten nämlich gefunden, dass z. B. die Opiansäure mit Aceton bei Gegenwart einer sehr verdünnten Natronlauge ein Kondensationsprodukt liefert, das durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung als gelbes Öl ausgefällt wird, dann zu einer zähen Masse erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol « Mekonin-dimethylketon »,



vorstellt.

Allein ein anderer Schüler Goldschmiedts, H. L. Fulda <sup>4)</sup>, hat vor kurzem gezeigt, dass dieses Keton nicht das primäre Reaktionsprodukt ist, sondern dass zuerst eine ungesättigte Säure von der Formel



entsteht (die oben erwähnte zähe Masse), die sich erst allmählich spontan oder rascher bei der oben genann-

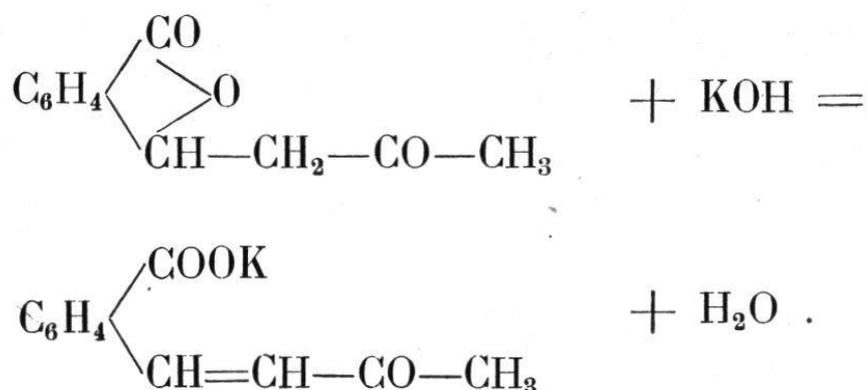
<sup>1)</sup> Monatshefte für Chem. **12**, 474 (1891).

<sup>2)</sup> » » » **13**, 663 (1892), **14**, 390 (1893).

<sup>3)</sup> » » » **19**, 427 (1898).

<sup>4)</sup> » » » **20**, 698 (1899).

ten weiteren Behandlung in das isomere Lacton umlagert. Dieses Lacton und seine Analogen (aus Opiansäure, bzw. aus Acetophenon) unterscheiden sich nach Fulda von den gewöhnlichen Lactonen, indem sie sich so verhalten, wie es für jene Substanzen charakteristisch ist, welche Hantzsch<sup>1)</sup> als « Pseudosäuren » bezeichnet. Im Gegensatz zu den gewöhnlichen Lactonen lassen sich nämlich die in Rede stehenden Aldehydderivate mit Alkali scharf titrieren; doch geht die Salzbildung nicht momentan vor sich, wie bei den Säuren, sondern sie ist eine mehr oder weniger zeitlich verzögerte und erfolgt nur unter Änderung der Konstitution, indem diese Lactonkörper dabei in die Alkalisalze der isomeren ungesättigten Säuren übergehen:



Die lactonartigen Pseudosäuren reagieren neutral, und ihre mit einem Molekül Kalihydrat versetzte Lösung reagiert nach beendeter Reaktion wieder neutral.

Fulda hat die oben entwickelte Anschauung experimentell überzeugend begründet; dennoch schien es erwünscht, die Darstellung der primären Reaktionsprodukte, der ungesättigten Säuren, zu versuchen, welche Fulda in reinem Zustande nicht isoliert hatte.

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. **32**, 575 (1899).

Gleichzeitig mit letzterem Forscher und unabhängig von ihm hatte der Eine von uns gefunden, dass die Opiansäure mit Acetophenon in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat ein gelbes Kondensationsprodukt liefert, das auf Zusatz von verdünnter Salzsäure ausfällt, saure Natur besitzt und erst beim Umkrystallisieren aus Eisessig grösstenteils in ein Lacton übergeht.

Es schien nun möglich, dass sich bei dieser Art von Aldehydosäure-Kondensationen die primären Reaktionsprodukte, die ungesättigten Säuren, vielleicht fassen liessen, wenn statt des früher verwandten Acetons oder Acetophenons Ketone von höherem Molekulargewicht oder auch Ketonsäureester verwendet würden, oder wenn die Opiansäure durch die Brom- oder Nitroopiansäure ersetzt würde, die bereits bei anderen Gelegenheiten <sup>2)</sup> sich als weniger geneigt erwiesen hatten, lactonartige Derivate zu liefern.

Diese Erwägungen veranlassten uns zu der im Folgenden beschriebenen Experimentaluntersuchung.

---

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Bistrzycki und Oehlert, Ber. d. D. chem. Ges. **27**, 2640 (1894).

---

## Darstellung der Ausgangsmaterialien.

1. Die **Opiansäure** wurde nach den Angaben von **Matthiessen** und **Forster**<sup>1)</sup> durch Oxydation von **Narcotin** mittelst **Brannstein** und verdünnter **Schwefelsäure** gewonnen.

2. Die **o-Phtalaldehydsäure** wurde käuflich bezogen und durch Umkrystallisieren aus **Benzol** von beigemengtem **Phtalsäureanhydrid** befreit.

3. Die **Nitroopiansäure** lässt sich leicht und mit guter Ausbeute nach der Methode von **Prinz**<sup>2)</sup> darstellen.

4. Die **Bromopiansäure** wurde nach der von **Bistrzycki** und **Sienicki**<sup>3)</sup> angegebenen Vorschrift gewonnen, indem man eine Lösung von 10 g **Opiansäure** in verdünnter **Natronlauge** einerseits und eine Lösung von 9 ccm **Brom** in verdünnter **Natronlauge** andererseits in einem Kolben mit 300 ccm heissem **Wasser** von 80° verdünnte und dieses noch warme Gemisch mit verdünnter **Schwefelsäure** bis zur schwach sauren Reaktion versetzte.

5. **Acetessigsäureäthylester**, **Aceton** und **Acetophenon** wurden käuflich von **C. A. F. Kahlbaum**, **Berlin**, bezogen.

---

<sup>1)</sup> Journal of the Chem. Soc. of London. New Series **1**, 345 (1863).

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chemie (2) **24**, 362 (1881).

<sup>3)</sup> T. **Sienicki**, Inaug.-Dissert. Freiburg (Schweiz) 1901.

6. **Resacetophenon** wurde nach der Methode von Nencki und Sieber<sup>1)</sup> dargestellt, die von Herrn Dr. Tambor<sup>2)</sup>, Docenten in Bern, genau ausgearbeitet worden ist: Ein Gemisch von einem Teil Resorcin, 1,5 Teilen Eisessig und 1,5 Teilen Chlorzink wurde in einen Erlenmeyerkolben gebracht und auf dem Drahtnetze erhitzt. Nachdem das Gemisch zu sieden begonnen hatte, setzte man das Kochen noch etwa 2 Minuten fort und goss dann zu der erkalteten Masse kaltes Wasser hinzu.

Es schieden sich sofort Krystalle ab, welche abfiltriert und mit kaltem Wasser ausgewaschen wurden. Dieselben wurden dann aus heissem Wasser unter Zusatz von etwa 20 g Zinkstaub und 25 ccm roher Salzsäure umkrystallisiert.

7. **Resacetophenondiäthyläther** wurde gleichfalls nach der mir freundlichst mitgeteilten Vorschrift von Herrn Dr. Tambor dargestellt:

Das Keton (1 Mol.) wird in Alkohol gelöst, Ätzkali ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt, wobei fast alles in Lösung geht. Man setzt hierauf in kleinen Anteilen Äthylbromid ( $2\frac{1}{2}$  Mol.) hinzu.

Es wird so lange erwärmt, bis die alkalische Reaktion fast verschwunden ist.

Der Kolbeninhalt wird in eine geräumige Schale gegossen und zur Verjagung des Alkohols und der geringen Mengen noch vorhandenen Äthylbromids erwärmt. Zum Rückstand fügt man dann etwas stark verdünnte Natronlauge, bis die alkalische Reaktion ganz deutlich wird, und erwärmt 15 Minuten auf dem

---

<sup>1)</sup> J. f. pr. Chemie (2) 23, 147 (1881).

<sup>2)</sup> Nach gefälliger Privatmittheilung des genannten Herrn.

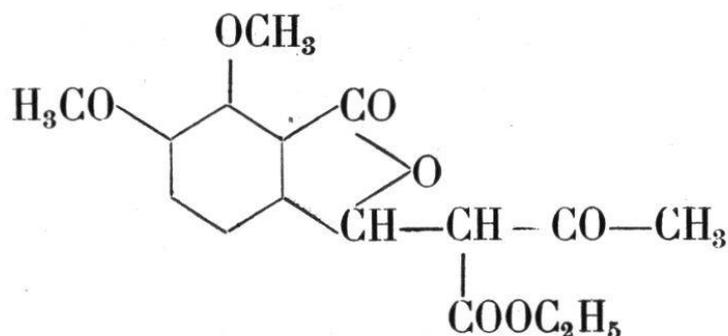
Wasserbade. Nach dem vollständigen Erkalten wird filtriert.

Alsdann wird der mit kaltem Wasser gut ausgewaschene rohe Diäthyläther vom Filter abgenommen, letzteres mit Alkohol ausgekocht und filtriert.

In dem Filtrat wird hierauf der Diäthyläther durch Erhitzen gelöst, durch Stehenlassen zum Auskrystallisieren gebracht und abfiltriert.

Die Mutterlauge wird erhitzt und mit heissem Wasser bis zur Trübung versetzt; nach dem Erkalten scheiden sich noch beträchtliche Mengen Diäthyläther ab, welche indessen durch ein beigemengtes Öl verunreinigt sind. Sie können von letzterem durch Absaugen befreit und durch nochmalige Krystallisation aus Alkohol rein erhalten werden. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Diäthyläthers liegt bei 74°–75°.

Kondensation von Opiansäure mit Acetessigsäure-  
äthylester,



Da ein Vorversuch gezeigt hatte, dass die Kondensation von Opiansäure mit Acetessigester vermittelt Natriumäthylat in alkoholischer Lösung kein einheitliches Produkt liefert, wurde die Reaktion zunächst

mit Hilfe eines andern wasserabspaltenden Mittels des Essigsäureanhydrids, durchgeführt.

Ein Gemisch von 2 g Opiansäure (1 Mol.) und 1,3 g Acetessigester (etwas mehr als ein Molekül) wird mit 1,5 g Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler 10 Stunden lang erhitzt.

Nach dem Erkalten und nach Zugabe von etwas Wasser und Alkohol scheidet sich bei mehrstündigem Stehen ein voluminöser, weisslicher Niederschlag aus, der abfiltriert, mit kaltem, verdünnten Alkohol etwas ausgewaschen und auf porösem Thon getrocknet wird.

Das Rohprodukt kann sowohl aus heissem Eisessig wie auch aus verdünntem Alkohol, allerdings mit nicht unbeträchtlichen Verlusten, umkrystallisiert werden und lässt sich so in Form von mikroskopischen Blättchen erhalten, die bei 101° schmelzen, nachdem sie einige Grade vorher ein wenig erweicht sind.

Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol und in kaltem Benzol, löslich auch in kaltem Aceton, Chloroform und Eisessig, unlöslich dagegen in Wasser, Äther und Ligroin.

Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 2,3 g, was etwa 72 % der theoretisch möglichen entspricht. Zur Analyse wurde die Substanz aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

Der bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Körper lieferte folgende Analysenzahlen :

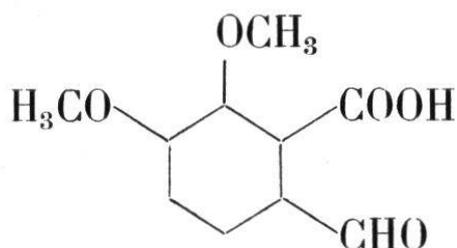
0,2065 g Substanz gaben  
 0,4517 g Kohlendioxyd und  
 0,1035 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_7$ :
C 59,66 %	59,62 %
H 5,57 %	5,55 %

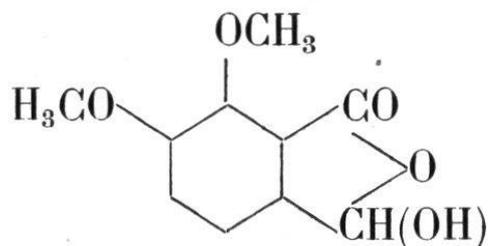
Wie die Analyse ergibt, liegt hier ein Kondensationsprodukt vor, das sich aus je einem Molekül Opiansäure und Acetessigester unter Austritt von einem Molekül Wasser gebildet hat :



Die Frage, ob hier ein Derivat der normalen Opiansäure-Form

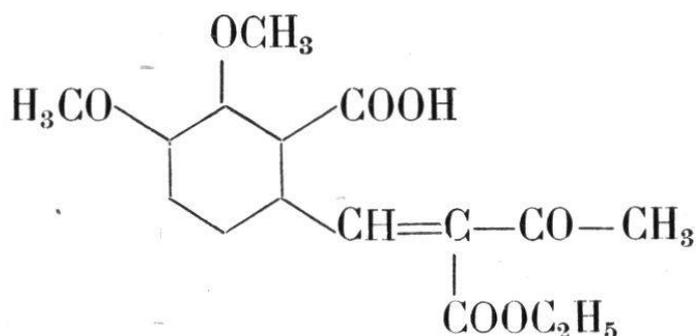


oder der tautomeren



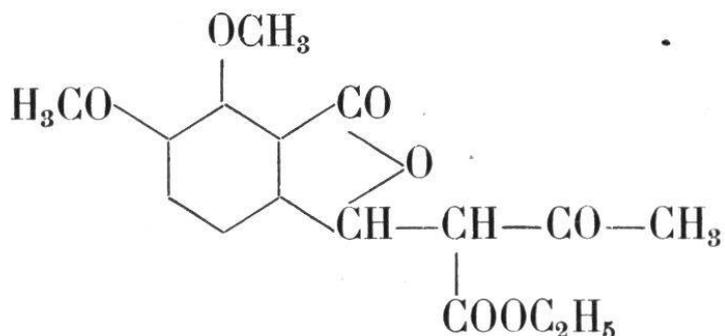
entstanden ist, ob also dem Kondensationsprodukte die Formel

I.

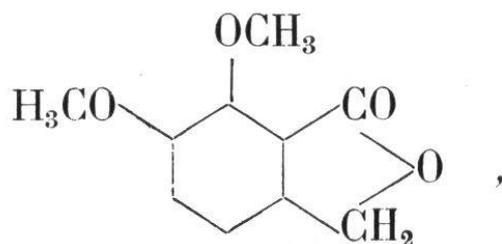


oder

II.



zukommt, wird durch die Thatsache, dass das Produkt in kalter, verdünnter Sodalösung unlöslich ist, zu Gunsten der Formel II entschieden. Der kürzeste rationelle Name für diese Verbindung dürfte « Mekonylacetessigester » sein, da sie den Ring des Mekonins,



enthält.

Kocht man diesen Ester einige Minuten mit stark verdünnter Natronlauge, so geht er in Lösung, indem offenbar der Lactonring gesprengt wird. Fügt man nach dem Erkalten dieser Lösung verdünnte Salzsäure hinzu, so fällt nicht unverändertes Lacton, sondern eine gelbe Substanz aus, die in feuchtem Zustande in verdünnter, kalter Sodalösung löslich ist. Beim Trocknen oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol verwandelt sich dieser Körper zum grossen-Teil wieder in das in wässriger Sodalösung unlösliche Lacton, sodass es nicht gelang, ihn in analysenreinen Zustand zu bringen. Dennoch ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen (vergl. die Einleitung), dass die ausgefällte gelbe Verbindung die isomere Säure von der obigen Formel I repräsentiert.

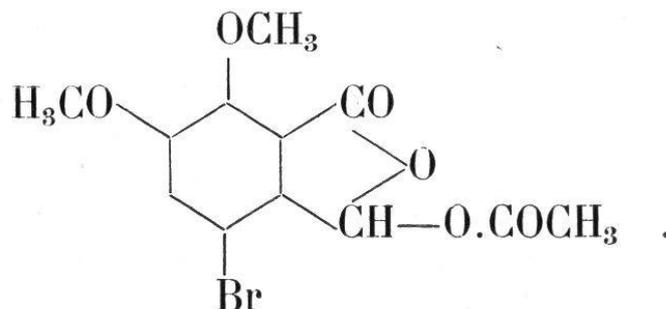
In der Hoffnung, dass es nunmehr vielleicht gelingen würde, zu dieser Säure (anstatt zum Lacton) zu gelangen, wenn die Reaktion zwischen Opiansäure und Acetessigester in alkalischer Lösung ausgeführt würde, wurden die Kondensationsversuche unter Verwendung von Natriumäthylat wieder aufgenommen. Aus der gelben Farbe des zunächst erhaltenen Produktes lässt sich schliessen, dass es im wesentlichen aus der gesuchten Säure besteht. Doch geht dieselbe so leicht in das isomere Lacton über, dass ihre Darstellung in reinem Zustande nicht ausführbar war.

Versuche, aus dem Mekonylacetessigester mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin das entsprechende Oxim bezw. Phenylhydrazon zu erhalten, blieben erfolglos. Es bildete sich in beiden Fällen ein Öl, das nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Der Mekonylacetessigester ist in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Bei schwachem Erhitzen färbt sich die Lösung dunkel-gelb; setzt man das Erhitzen weiter fort, so wird sie grün, violett und schliesslich schwarz.

### Acetylierte Bromopiansäure

(exo-[Acetoxy-]Brommekonin),



Da die Opiansäure sich leicht und glatt mit Acetessigester vereinigte, so konnte man erwarten, dass

sich auch die Brom- und die Nitroopiansäure mit Acetessigester im gleichen Sinne kondensieren würden.

Der Versuch wurde unter denselben Bedingungen wie bei der Opiansäure ausgeführt, d. h. es wurden 2 g Bromopiansäure mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Acetessigester (1 g) und 1,5 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 10 Stunden lang erhitzt und das erkaltete Gemisch, wie bei der Opiansäure angegeben, bearbeitet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 2,1 g, d. h. 87 1/2 % der theoretisch möglichen Menge.

Die zur Analyse aus wässrigem Alkohol umkristallisierte und im Vakuumexsiccator und bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz lieferte, mit Bleichromat verbrannt <sup>1)</sup>, folgende Zahlen :

- I. 0,2009 g Substanz gaben  
0,3216 g Kohlendioxyd und  
0,0638 g Wasser.
- II. 0,2098 g Substanz lieferten  
0,1175 g Silberbromid (nach Carius).
- III. 0,2172 g Substanz gaben  
0,1216 g Silberbromid.

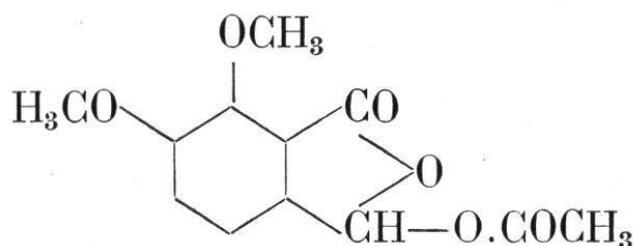
	Gefunden :			Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> Br :
	I.	II.	III.	
C	43,65 %	—	—	43,51 %
H	3,53 %	—	—	3,32 %
Br	—	23,83 %	23,80 %	24,16 %.

<sup>1)</sup> Die eben beschriebene wie auch alle folgenden Substanzen wurden, mit Bleichromat gemischt, im Bayonett-Rohre unter schliesslichem Durchleiten von Sauerstoff verbrannt, wobei gut stimmende Zahlen erhalten wurden, während die Verbrennungen im Platinschiffchen stets zu niedrige Resultate lieferten.

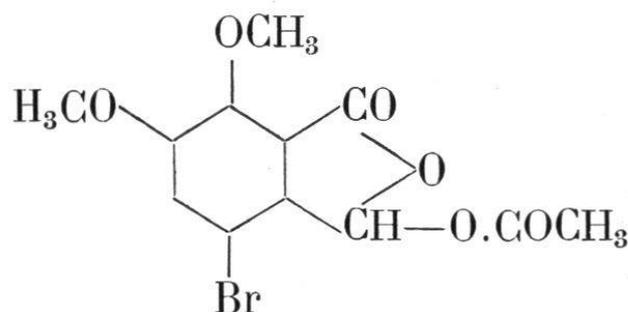
Die Analyse zeigt, dass die erwartete Kondensation nicht eingetreten, sondern dass die Bromopiansäure acetyliert worden ist :



Das entsprechende Acetylprodukt der Opiansäure ist bereits von C. Liebermann und Kleemann<sup>1)</sup> durch Kochen der letzteren Säure mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt worden. Mit Rücksicht darauf, dass das Produkt in wässriger Sodalösung unlöslich war, erteilten die genannten Autoren ihm die Konstitutionsformel



Auch die acetylierte Bromopiansäure ist in kalter Sodalösung unlöslich. Man ist daher berechtigt, ihr die analoge Formel zuzuschreiben :



Dieses acetylierte Produkt krystallisiert aus wässrigem Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkt 115°—116°. Es ist in kaltem Benzol leicht löslich, ebenso

<sup>1)</sup> Ber. d. D. chem. Ges. 19, 2287.

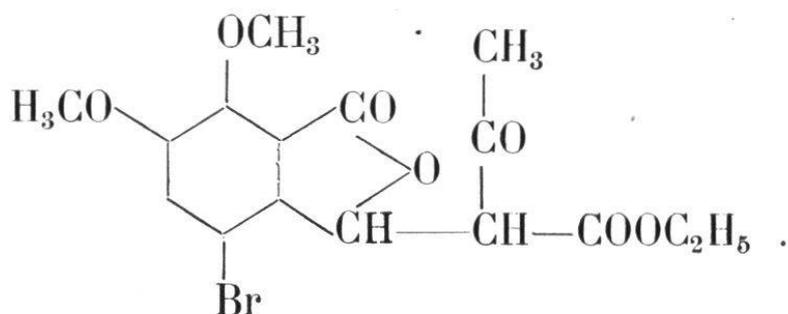
auch in heissem verdünnten Alkohol, etwas weniger leicht in kaltem Aceton, Chloroform, Eisessig und unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

Wird die acetylierte Säure einige Minuten mit verdünnter Kalilauge gekocht und dann Salzsäure hinzugefügt, so scheidet sich wieder Bromopiansäure aus.

Die Ausbeute an rohem Acetylprodukt beträgt 2,1 g, d. h. 87,5 % der theoretisch möglichen Menge. Wenn bei den Versuchen, Bromopiansäure mit Acetessigester in Kondensation zu bringen, statt des Essigsäureanhydrids als Kondensationsmittel Zinntetrachlorid in Benzollösung oder Phosphoroxychlorid angewendet wurden, so trat die gewünschte Reaktion ebensowenig ein. Kochen der beiden Komponenten mit entwässertem Natriumacetat in Eisessiglösung ergab wieder das Acetylprodukt.

Dagegen gelang es, eine Kondensation mit Hilfe von Natriumäthylat herbeizuführen.

### Brommekonylacetessigester,



2 g Bromopiansäure (1 Mol.), 0,33 g Natrium (2 Atome), gelöst in 25 ccm absolutem Alkohol, und 0,94 g Acetessigester (1 Mol.) wurden unter guter Kühlung durcheinander geschüttelt.

Die entstandene klare Lösung wurde an einem

kühlen Orte 48 Stunden sich selbst überlassen. Man setzte nun 100 ccm Wasser hinzu und säuerte diese Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure schwach an.

Es bildet sich eine milchige Trübung, die nach einigem Stehen unter Wasser allmählich erhärtete. Der so entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser etwas ausgewaschen und auf porösen Thon gestrichen. Zur Analyse wurde der Körper aus heissem Alkohol umkrystallisiert und bei 70° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

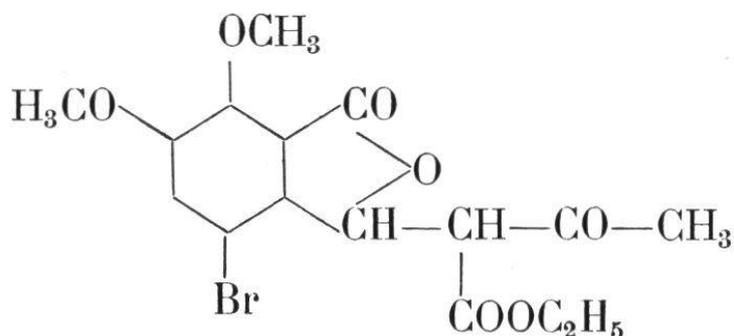
- I.            0,1673 g Substanz gaben  
                  0,2940 g Kohlendioxyd und  
                  0,0660 g Wasser.
- II.            0,2253 g Substanz lieferten  
                  0,1072 g Silberbromid.

Gefunden :		Berechnet für $C_{16}H_{17}O_7Br$ :
I.	II.	
C 47,94 %	—	47,88 %
H 4,36 %	—	4,24 %
Br —	20,15 %	19,95 %.

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass ein Kondensationsprodukt der erwarteten Zusammensetzung entstanden ist, indem je ein Molekül Bromopiansäure und Acetessigester unter Austritt eines Moleküls Wasser aufeinander eingewirkt haben.

Das Reaktionsprodukt ist löslich in Alkohol, woraus es in Form von Blättchen krystallisiert, die bei 117° schmelzen. Dieselben sind leicht löslich in kaltem Aceton, Chloroform und Eisessig, weniger in kaltem Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Da die Verbindung in kalter Sodalösung unlöslich ist, ist sie gleich dem entsprechenden Opiansäurederivat als ein Lacton von der Formel :



[ Brommekonylacetessigester ]

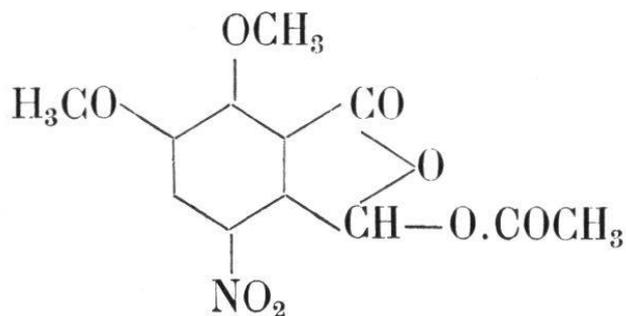
aufzufassen.

Es wurde nun wieder versucht, die diesem Lacton isomere Säure durch Kochen mit verdünnter Natronlauge zu erhalten. In der That scheidet sich beim Übersättigen der erhaltenen Lösung ein schwach gelblicher Niederschlag aus, der in kalter, verdünnter Sodalösung löslich ist, also die besagte Säure vorstellen dürfte ; dieselbe ist aber leider so unbeständig, dass sie sich schon beim Trocknen in das isomere Lacton umlagert, weshalb auch unter den obigen Reaktionsbedingungen das Lacton statt der Säure erhalten wurde.

Übergiesst man den Brompianylacetessigester mit konzentrierter Schwefelsäure, so löst er sich mit gelber Farbe auf ; beim Erhitzen wird die Lösung roth und schliesslich schwarz.

### Acetylierte Nitroopiansäure

(exo-[Acetoxy-]Nitromekonin),



Auch bei der Nitroopiansäure waren die Versuche, dieselbe mit Hilfe von Essigsäureanhydrid mit Acetessigester zu kondensieren, von dem Erfolg begleitet, dass sie gleichfalls nur ein Acetylprodukt lieferte.

Erhitzt man 2 g Nitroopiansäure mit 1,1 g Acetessigester und 1,5 g Essigsäureanhydrid unter den bei der Opiansäure angegebenen Bedingungen, so erhält man ein Rohprodukt, das sich beim Umkrystallisieren aus verdünntem, heissen Alkohol in Form von mikroskopischen Prismen ausscheidet.

Sie schmelzen bei 138°—139° und sind ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in kaltem Aceton, Chloroform und heissem Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin.

Zur Analyse wurden sie im Vakuum und bei 90° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

- I. 0,2003 g Substanz gaben  
0,3549 g Kohlendioxyd und  
0,0702 g Wasser.
- II. 0,1940 g Substanz gaben  
8,7 ccm feuchten Stickstoff <sup>1)</sup> bei  
15° und 699 mm Barometerstand.
- III. 0,1932 g Substanz lieferten  
8,6 ccm feuchten Stickstoff bei  
15° und 700 mm Barometerstand.

---

<sup>1)</sup> Der Stickstoff wurde im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885 [1880]) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Springer, Berlin 1886) entnommen.

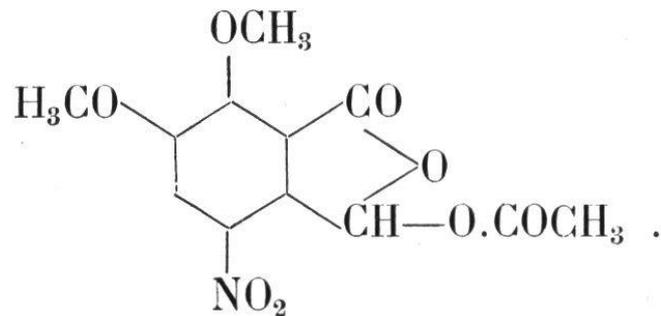
	Gefunden :			Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> O <sub>8</sub> N :
	I.	II.	III.	
C	48,37 %	—	—	48,48 %
H	3,89 %	—	—	3,71 %
N	—	4,84 %	4,81 %	4,71 %.

Wie die Analysen zeigen, besitzt der Körper die Zusammensetzung des Acetylproduktes, welches aus Nitroopiansäure und Essigsäureanhydrid nach der Gleichung



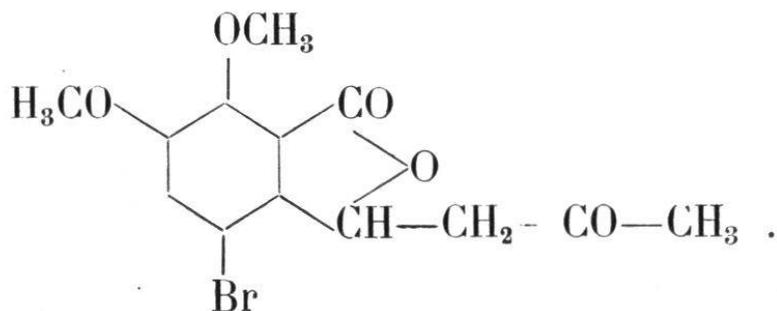
entstanden ist.

Die Unlöslichkeit des in Rede stehenden Körpers in verdünnter, kalter Sodalösung spricht, wie im vorigen Falle, für die Lactonformel desselben :



Auch dieses Acetylprodukt wird, wie das vorhergehende, beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in seine Komponenten gespalten.

### Brommekonylaceton,



Nach H. Fulda<sup>1)</sup> kondensieren sich Opiansäure und Phtalaldehydsäure mit Aceton, indem sich zuerst, wie bereits erwähnt, die Salze der ungesättigten Säuren bilden, welche, nachdem sie in Freiheit gesetzt worden sind, sich schnell in die isomeren Lactone umlagern.

Es erschien nun wohl möglich, dass bei Verwendung von Bromopiansäure die intermediär gebildete ungesättigte Säure etwas beständiger und vielleicht isolierbar wäre.

Der entsprechende Versuch wurde in folgender Weise angestellt :

In eine Lösung von 0,3 g Natrium (2 Atome) in 20 ccm absolutem Alkohol wurden 2 g Bromopiansäure eingetragen ; zu der erhaltenen klaren Lösung wurden unter sorgfältiger Kühlung 0,5 g Aceton (1 Mol.) langsam hinzugefügt. Die Reaction, bei welcher eine nicht unerhebliche Wärmeentwicklung stattfindet, scheint der Hauptsache nach in wenigen Minuten beendet zu sein ; doch liess man die Mischung stets noch etwa 6 Stunden stehen. Man fügt nun ungefähr 200 ccm Wasser hinzu und säuert diese Lösung mit stark verdünnter Salzsäure schwach an. Es scheidet sich sofort eine gelbe Emulsion ab, die in kurzer Zeit unter Wasser erstarrt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen und auf porösem Thon getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus warmem Eisessig wird die Verbindung in Form von mikroskopischen, zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadelchen erhalten, die den Schmelzpunkt 222<sup>o</sup>-223<sup>o</sup> besitzen. Sie sind leicht löslich in warmem Chloroform, etwas weniger in heissem Eisessig, sehr

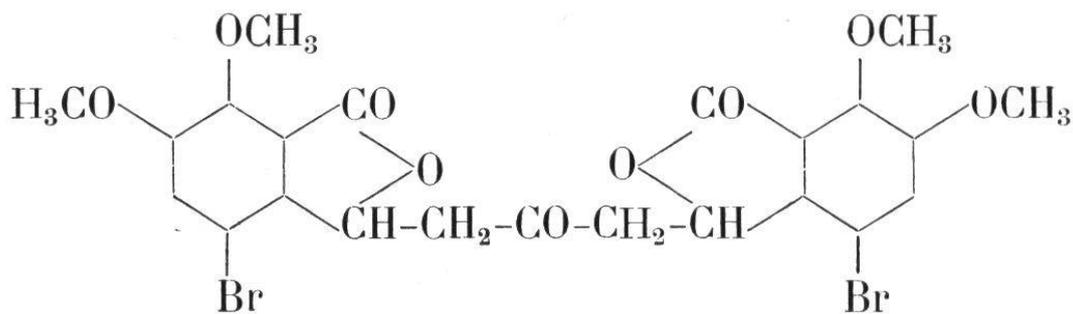
---

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chem. 20, 698.

schwer löslich in heissem Alkohol und nahezu unlöslich in siedendem Benzol, Äther, Ligroin und Wasser.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 1,5 g, was etwa 63 % der von der Theorie verlangten Menge entspricht.

Zur Analyse wurde der Körper mehrmals aus heissem Eisessig umkrystallisiert, um ihn von einem in ganz geringen Mengen gebildeten Nebenprodukt zu befreien, das sehr wahrscheinlich nach der Formel :



[ Di-(Brommekonin-)Aceton ]

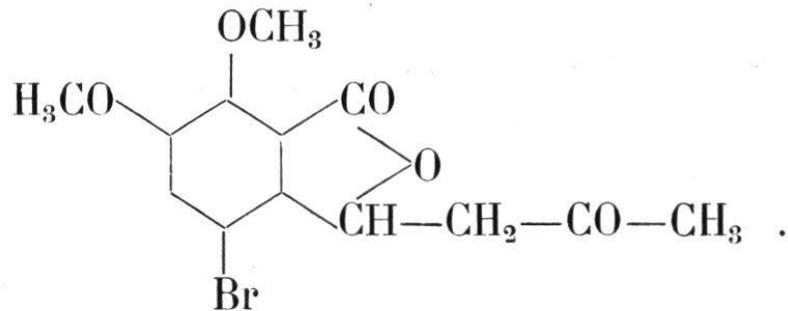
konstituiert ist.

Die bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

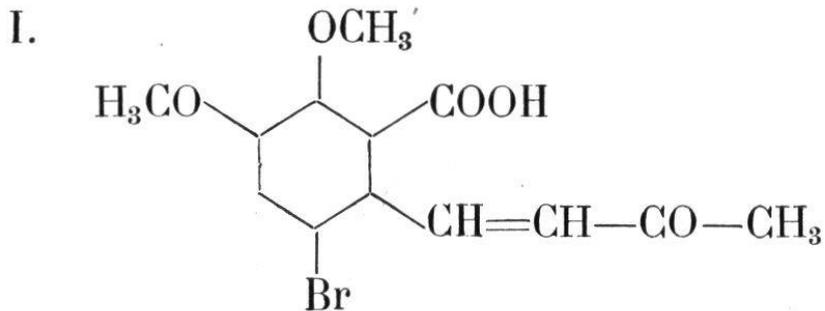
- I. 0,2010 g Substanz gaben  
 0,3321 g Kohlendioxyd  
 0,0730 g Wasser.
- II. 0,2281 g Substanz lieferten  
 0,1288 g Silberbromid (nach Carius).

Gefunden :		Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> Br :	
	I.	II.	
C	47,61 %	—	47,41 %
H	4,03 %	—	3,95 %
Br	—	24,02 %	24,31 %.

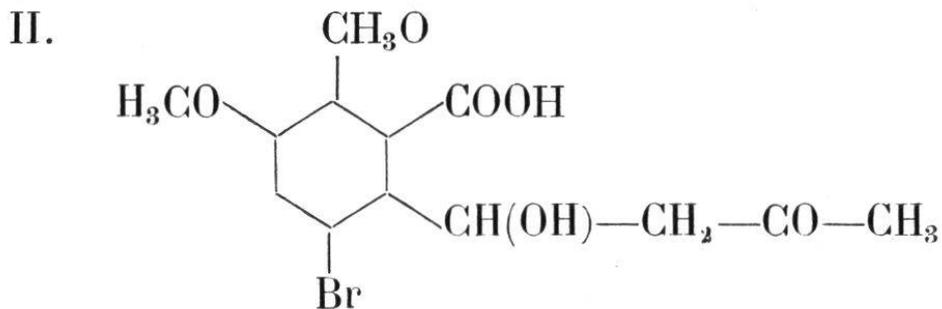
Die Entstehungsweise, die Zusammensetzung und das Verhalten des Körpers, der wieder in wässriger Soda unlöslich ist, begründen für ihn die Strukturformel



Indessen ist die analysierte Verbindung nicht das primäre Produkt der Reaktion. Krystallisiert man nämlich die erstarrte gelbe Emulsion nicht um, sondern zerreibt sie nach dem Festwerden mit kalter, verdünnter Sodalösung, so löst sie sich darin vollständig auf. Daher erscheint die Annahme berechtigt, dass das Rohprodukt thatsächlich die erwartete ungesättigte Säure



ist, oder möglicherweise die entsprechende aldolartige Oxysäure von der Formel



vorstellt, sich aber beim Umkrystallisieren in den Lactonkörper umlagert.

Es wurde auch versucht, den Bromopiansäuremethylester<sup>1)</sup> mit Aceton zu kondensieren, um vielleicht auf diese Weise einen im Sinne der Formeln I oder II gebauten Ester zu erhalten. Doch führten diese Versuche bisher nicht zum Ziel.

Ein dem oben erwähnten Di-(Brommekonin-)Aceton analoges Produkt wurde auch von Goldschmiedt<sup>2)</sup> bei der Kondensation von Aceton mit Opiansäure bemerkt. Leider bildet das Bromderivat sich in so geringer Menge, dass dieselbe zur Analyse nicht reichte.

Die Versuche, aus Brommekonylaceton mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin ein Oxim, beziehungsweise ein Phenylhydrazon darzustellen, blieben erfolglos, denn es bildeten sich dabei Öle, die nicht in krystallisierten Zustand übergeführt werden konnten.

### Versuche zur Kondensation von Aceton mit Nitroopiansäure.

Liess man auf eine absolut-alkoholische Lösung von Nitroopiansäure und Aceton oder Acetophenon Natriumäthylat oder Natronlauge einwirken, so trat eine Reaktion ein, indem sich das Gemisch tief grün färbte. Es gelang aber nicht, ein Kondensationsprodukt zu isolieren.

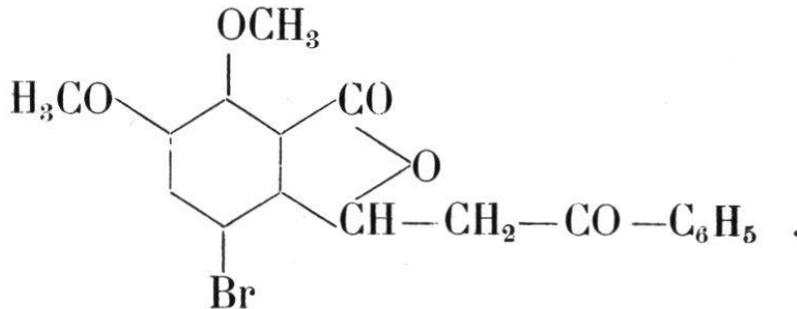
---

<sup>1)</sup> Bistrzycki und Fink, Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 924, Anmerkg. 2.

<sup>2)</sup> Monatshefte f. Chem. **12**, 475, vergl. auch **14**, 390.

Piperidin als Kondensationsmittel <sup>1)</sup> führte auch nicht zum Ziel. Es wurde deshalb von diesen Versuchen Abstand genommen.

**Brommekonylacetophenon,**



Die Kondensation wird ähnlich wie die mit Aceton ausgeführt. 2 g Brompiansäure werden mit einer Auflösung von 0,33 g Natrium (entsprechend 2 Atomen) in 30 ccm absolutem Alkohol übergossen. Nachdem die Brompiansäure in Form ihres Natriumsalzes in Lösung gegangen ist, setzt man 0,9 g Acetophenon (1 Mol.) hinzu, indem man das Gemisch unter dem Strahle der Wasserleitung kühlt. Dasselbe färbt sich sofort dunkelgelb. Es wird einige Stunden an einem kühlen Ort stehen gelassen; dann fügt man 150 ccm Wasser hinzu und säuert mit stark verdünnter Salzsäure an. Es bildet sich, wie bei der Kondensation mit Aceton, eine gelbe Emulsion, die nach mehrstündigem Stehen unter Wasser erstarrt und sich dann sehr gut filtrieren lässt. Das Produkt wird auf porösem Thon getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,2 g, d. h. 76 % der theoretisch möglichen Menge. Der

<sup>1)</sup> Vrgl. Knoevenagel, Ann. d. Chemie, **281**, 29.

Körper krystallisiert aus wässrigem, heissen Alkohol in Form von mikroskopischen Prismen, die den Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  besitzen. Sie sind ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol oder Eisessig, leichter in kaltem Aceton, Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther, Ligroin und Wasser. Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert und bei  $90^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1964 g Substanz gaben  
 0,3965 g Kohlendioxyd und  
 0,0721 g Wasser.

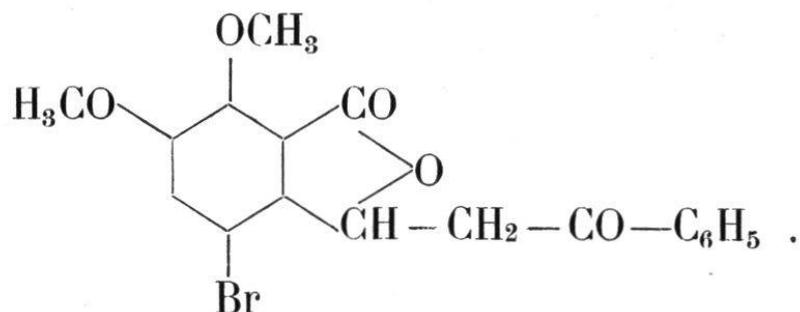
II. 0,1744 g Substanz lieferten  
 0,0827 g Silberbromid (nach Carius).

	Gefunden :		Berechnet für $C_{18}H_{15}O_5Br$ :
	I.	II.	
C	55,04 %	—	55,24 %
H	4,07 %	—	3,84 %
Br	—	20,19 %	20,46 %.

Wie die Analysenzahlen zeigen, liegt das erwartete Kondensationsprodukt vor, das aus je einem Molekül Bromopiansäure und Acetophenon nach folgender Gleichung entstanden ist :



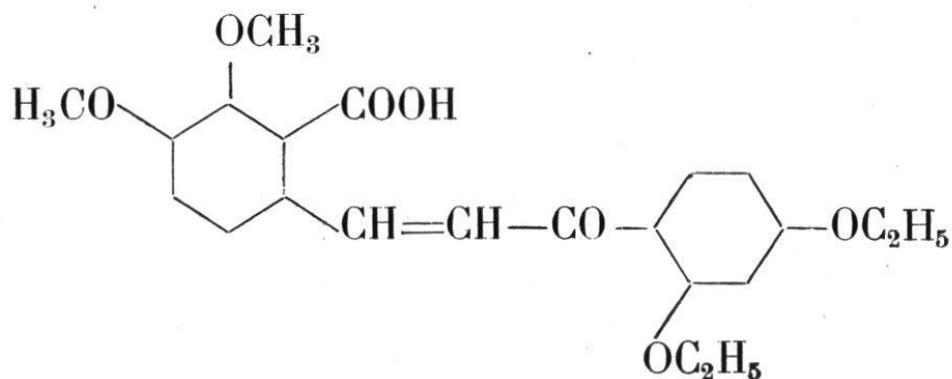
Die Thatsache, dass die Verbindung nach dem Umkrystallisieren in verdünnter, kalter Sodalösung unlöslich ist, dagegen von heisser, verdünnter Kalilauge aufgenommen wird, weist darauf hin, dass dem Körper folgende lactonartige Konstitutionsformel zukommt:



Versuche, aus der Kalilösung dieses Lactons eine Säure zu isolieren, schlugen auch hier fehl, da das mit Salzsäure ausgefällte Produkt sich nach dem Trocknen wieder als Lacton erwies.

Wiederholte Bemühungen, die Phenylhydrazone des eben beschriebenen Acetophenon- bzw. des vorhergehenden Acetonderivates darzustellen, misslangen.

#### Opianalresacetophenondiäthyläther,



Die bisher beschriebenen Kondensationen der Aldehydsäuren mit Aceton und Acetophenon hatten nicht zu den ungesättigten Säuren geführt, die als primäre Kondensationsprodukte zu erwarten waren, da die letzteren sich in die beständigeren isomeren Lactone umwandelten. Es erschien aber möglich, dass die Umwandlung bei analogen Verbindungen mit größerem Molekül weniger leicht vor sich gehen könnte, sodass eine Reindarstellung der Säure dadurch mög-

lich würde. Von dieser Überlegung ausgehend, wurde nun die Kondensation der o-Aldehydosäuren mit Resacetophenondiäthyläther aufgenommen. 3 g Opiansäure wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 0,7 g Natrium (entsprechend 2 Atomen), welche in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst waren, übergossen. Unter sorgfältigem Abkühlen unter dem Strahle der Wasserleitung fügte man 2,9 g (1 Mol.) Resacetophenondiäthyläther, gelöst in 30 ccm absolutem Alkohol, hinzu.

Das Reaktionsgemisch wurde etwa 48 Stunden an einem kalten Orte stehen gelassen, da sonst sich noch kleine Mengen von unverändertem Resacetophenondiäthyläther nachweisen liessen. Dann wurde die Mischung, aus welcher sich ein gallertartiges Natriumsalz ausgeschieden hatte, stark mit Wasser verdünnt, wobei das Salz mit gelber Farbe in Lösung ging, und mit stark verdünnter Salzsäure angesäuert. Es scheidet sich sofort ein gelber Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf porösem Thon getrocknet wird. Zerreibt man diesen Niederschlag mit verdünnter, kalter, wässriger Soda, so geht ein Teil mit gelber Farbe in Lösung.

Die Lösung wurde unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure versetzt; dabei schied sich sofort ein gelber Niederschlag aus, der, abfiltriert und aus heissem Alkohol vorsichtig umkrystallisiert, in Form von kleinen Prismen erhalten wurde, die bei 130° schmelzen.

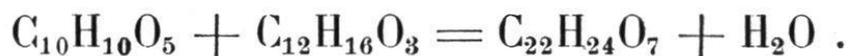
Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, fast unlöslich in siedendem Äther, Benzol, Ligroin und Wasser.

Zur Analyse wurde der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bis zur Gewichtskonstanz bei 85° getrocknet.

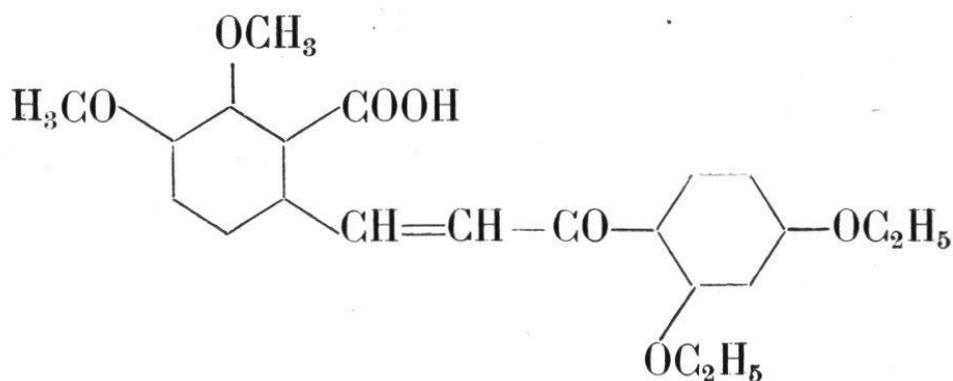
0,4581 g Substanz gaben  
 0,3820 g Kohlendioxyd und  
 0,0890 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>7</sub> :
C 65,91 % <sub>0</sub>	66,00 % <sub>0</sub>
H 6,26 % <sub>0</sub>	6,00 % <sub>0</sub> .

Die Analysenzahlen stimmen auf das erwartete Kondensationsprodukt, das aus je einem Molekül Opiansäure und Resacetophenondiäthyläther unter Wasseraustritt gebildet worden ist :



Da dieses Produkt sich auch nach dem UmkrySTALLISIEREN in verdünnter Sodalösung als fast vollständig löslich erwies, ist es nicht als Lacton, sondern als Säure zu betrachten, der ihrer Entstehungsweise zufolge die Formel



zukommt. Dementsprechend kann die Verbindung als Opianalresacetophenondiäthyläther <sup>1)</sup> bezeichnet werden.

<sup>1)</sup> Über die Bezeichnung « Opianal » vergleiche Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 1018, Anm. 1.

Um die Säurenatur der in Rede stehenden Verbindung durch die Darstellung eines Salzes weiter zu beweisen, wurde sie in ihr Silber- und in ihr Natriumsalz übergeführt.

**Silbersalz,**



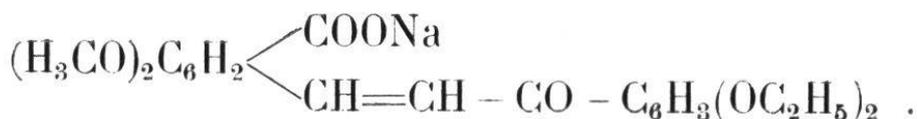
Die eben besprochene Säure wurde in kaltem Wasser unter tropfenweisem Zusatz von Ammoniakwasser gelöst. Nachdem der Überschuss von Ammoniak weggekocht und die Lösung erkaltet war, wurde Silbernitratlösung hinzugefügt. Es bildete sich ein weißer, flockiger, sich leicht zusammenballender Niederschlag, der rasch abfiltriert, gut ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsiccator getrocknet wurde.

0,2400 g Silbersalz gaben  
0,0501 g Silber.

Gefunden :	Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_7\text{Ag}$ :
Ag 20,88 0/0	21,10 0/0.

Das Silbersalz ist in Wasser etwas löslich und nicht sehr beständig gegen die Einwirkung des Tageslichtes.

**Natriumsalz,**



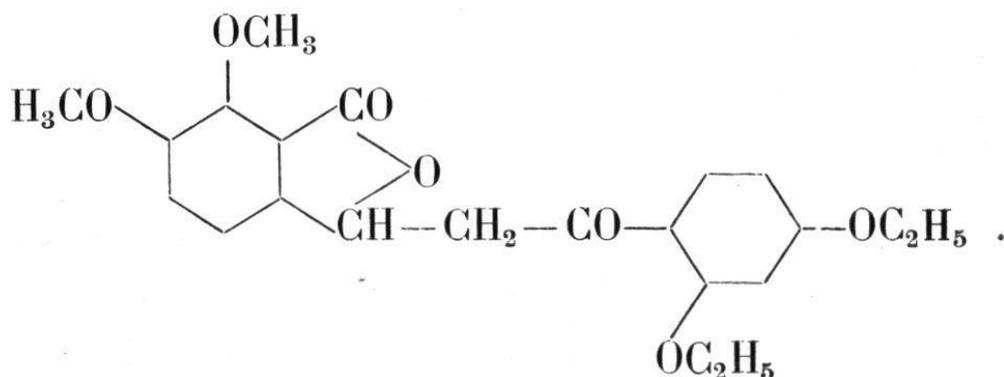
0,5 g der Säure wurden in heissem Wasser unter Zufügung einiger Tropfen Natronlauge gelöst und heiss filtriert. Nach dem Erkalten schied sich das Natriumsalz als gelber Niederschlag aus, welcher abfiltriert, mit einer geringen Menge kalten Wassers gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz erst im Vakuumexsiccator, dann bei 80° getrocknet wurde.

0,2178 g Natriumsalz gaben, mit destillierter Schwefelsäure abgeraucht,  
0,0354 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{23}O_7Na$ :
Na 5,28 %	5,45 %.

Das Salz krystallisiert in feinen, gelben Nadelchen, die, bei 80° getrocknet, in heissem Alkohol wie auch in siedendem Benzol löslich sind. Salze, die in Benzol löslich sind, waren früher nur in sehr geringer Zahl bekannt. In allerletzter Zeit sind mehrere solcher Art aufgefunden worden, z. B. von Halvorsen<sup>1)</sup>.

### Mekonylresacetophenondiäthyläther,



<sup>1)</sup> Inaug.-Dissert. Freiburg in der Schweiz, (Druckort Berlin) 1901. Seite 29 ff. Vrgl. auch J. Hoffmann, Inaug.-Dissert. Freiburg i. d. Schweiz. Seite 42.

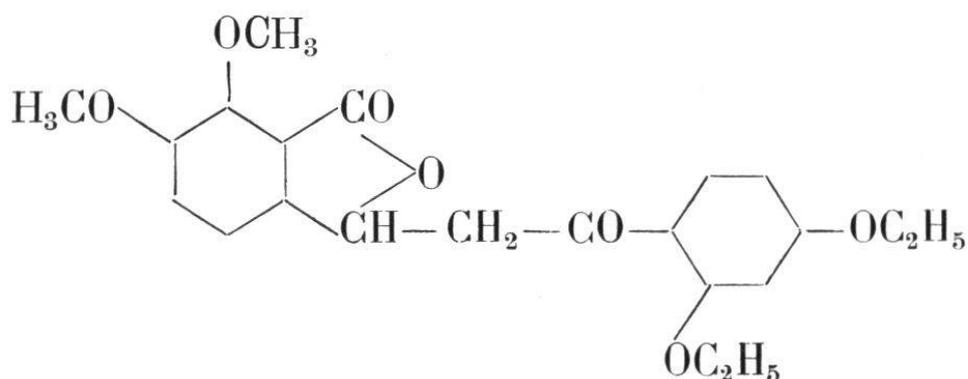
Das in wässriger Soda unlösliche Produkt, das bei der Kondensation der Opiansäure mit Resacetophenondiäthyläther erhalten worden war (Seite 186), wurde aus verdünntem, heissen Alkohol umkrystallisiert, bis zur Gewichtskonanz bei 85° getrocknet und der Analyse unterworfen :

0,2194 g Substanz gaben  
0,5290 g Kohlendioxyd und  
0,1263 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_7$ :
C 65,77 %	66,00 %
H 6,38 %	6,00 %

Wie die Analysenzahlen zeigen, ist diese Substanz mit der eben beschriebenen Äthersäure, dem Opianalresacetophenondiäthyläther, isomer.

Dieser Umstand und die Unlöslichkeit dieser Verbindung in Sodalösung berechtigen dazu, sie als Lacton von der Formel.



zu betrachten.

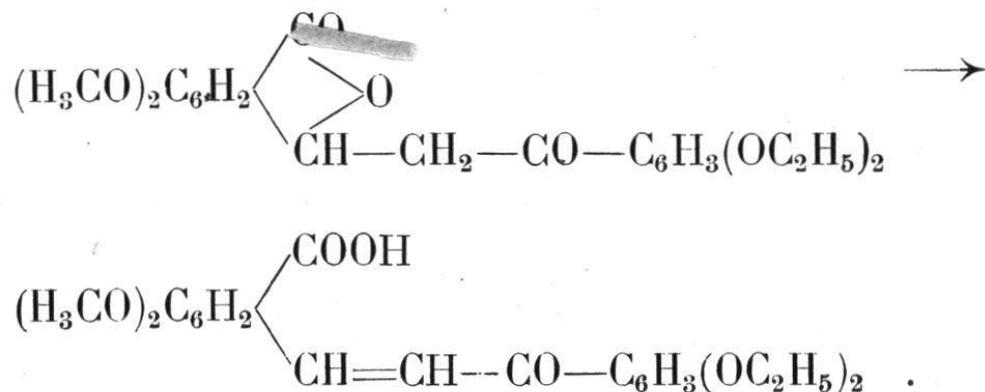
Dieses Lacton ist leicht löslich in heissem starken Alkohol und krystallisiert daraus nach dem Erkalten in Form von farblosen, feinen Nadelchen, die bei 132° schmelzen. Dieselben sind ferner löslich in kaltem Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol, wenig löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin.

Da sich die dem Lacton isomere ungesättigte Säure als ziemlich beständig erwiesen hatte, wurde versucht, das Lacton einerseits in diese Säure und andererseits die Säure in das Lacton zu verwandeln. Das gelang leicht. Kocht man nämlich das Lacton einige Minuten lang mit verdünnter Kalilauge und säuert dann die erhaltene Lösung mit verdünnter Salzsäure an, so fällt ein gelber Niederschlag aus, der, abfiltriert und ausgewaschen, sich in kalter Sodalösung leicht löst und, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisiert, sowohl den Schmelzpunkt wie auch die Zusammensetzung der Säure besitzt.

0,1968 g Substanz lieferten  
 0,4750 g Kohlendioxyd und  
 0,1112 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{24}O_7$ :
C 65,80 %	66,00 %
H 6,30 %	6,00 %

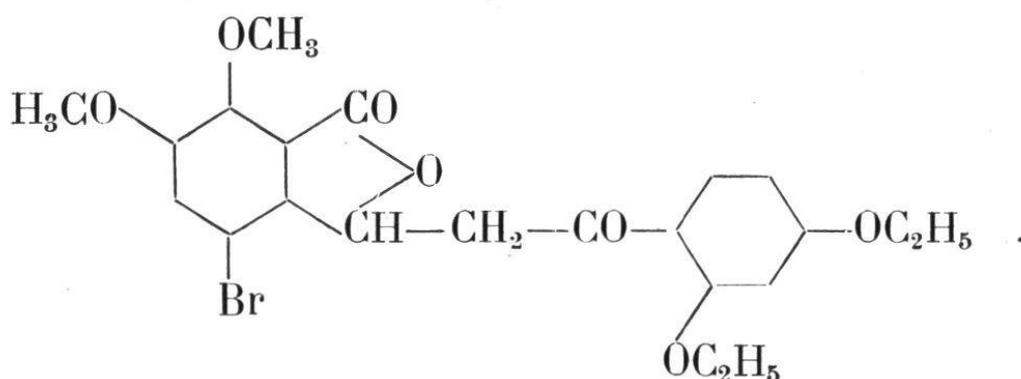
Die Reaktion hat also vom Lacton zur Säure geführt :



Erhitzt man dagegen die so erhaltene Säure bis zum Schmelzen, so erweist sie sich wieder als in Sodalösung unlöslich, ist also offenbar in das Lacton zurückverwandelt worden.

Auch bei dem Mekonylresacetophenondiäthyläther konnte weder ein Oxim noch ein Phenylhydrazon gefasst werden. Es bildete sich zwar ein Öl, das aber nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

**Brommekonylresacetophenondiäthyläther,**



Auch die Bromopiansäure wurde der Kondensation mit Resacetophenondiäthyläther unterworfen. Es gelang hier aber nicht, die primär entstehende Säure in reiner Form zu erhalten; denn schon beim Trocknen, schneller noch beim Umkrystallisieren lagerte sie sich in das isomere Lacton um. 3 g Bromopiansäure wurden mit einer Auflösung von 0,5 g Natrium (entsprechend 2 Atomen) in 20 ccm absolutem Alkohol übergossen. Zu der klaren, etwas gelb gefärbten Lösung wurden unter guter Kühlung 2,2 g (1 Mol.) Resacetophenondiäthyläther, gelöst in 15 ccm absolutem Alkohol, zugegeben. Schon nach kurzer Zeit schied sich ein gelber, gallertartiger Niederschlag aus. Nach 24 stündigem Stehen des Kondensationsgemisches wurden 250 ccm Wasser, darauf sehr verdünnte Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion hinzugesetzt. Es bildete sich eine milchige Trübung, die nach einigem Stehen unter Wasser erhärtete.

Das Kondensationsprodukt wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf porösem Thon getrocknet.

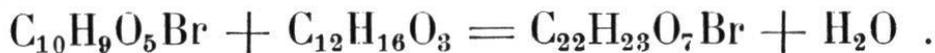
Die Analyse der so dargestellten, durch Umkristallisieren aus Eisessig gereinigten und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab folgende Resultate :

I. 0,2154 g Substanz gaben  
 0,4340 g Kohlendioxyd und  
 0,0990 g Wasser.

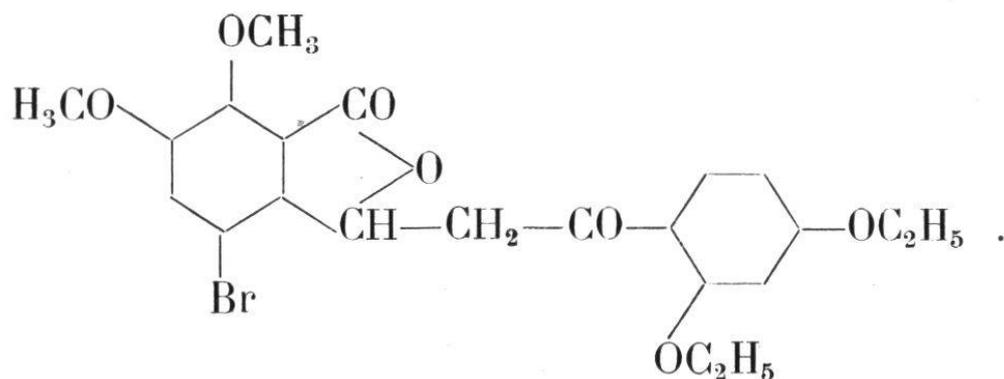
II. 0,2289 g Substanz lieferten  
 0,0896 g Silberbromid (nach Carius).

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{23}O_7Br$ :
I.	II.	
C 54,87 %	—	55,11 %
H 5,11 %	—	4,80 %
Br —	16,64 %	16,70 %.

Die Analysen zeigen, dass das vorliegende Produkt aus je einem Molekül Bromopiansäure und Resacetophenondiäthyläther unter Wasseraustritt entstanden ist :



Da es selbst in warmer Sodalösung unlöslich ist, kann nach den vorhergehenden Erörterungen über seine Lactonnatur kein Zweifel sein, wie sie aus der folgenden Formel erhellt :

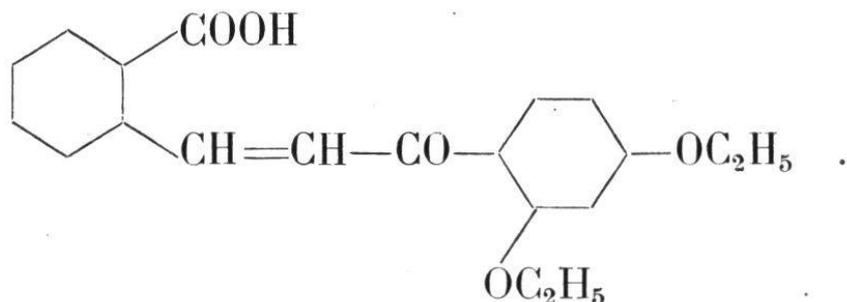


Die Verbindung krystallisiert in Prismen vom Schmelzpunkte 170<sup>o</sup>-171<sup>o</sup>, die in heissem Eisessig oder siedendem Benzol ziemlich leicht, in kochendem Alkohol schwer löslich sind, während sie in Wasser, Äther und Ligroin unlöslich sind.

Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 3,7 g, was etwa 78 % der theoretisch möglichen entspricht.

Dieses Lacton lässt sich besonders schwer in das Natriumsalz der isomeren ungesättigten Säure umwandeln. Es gelingt dies jedoch, wenn man die Verbindung in Aceton löst und dann einige Minuten mit verdünnter Kalilauge kocht. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Salzsäure, scheidet sich dann eine gelbliche Säure ab, die aber sehr unbeständig ist und sich schon beim Trocknen in das isomere Lacton umwandelt.

**2',4'-Diäthoxyphenyl-Cinnamenylketon-2-Carbonsäure,**



Analog den Kondensationen von Opiansäure und Bromopiansäure mit Resacetophenondiäthyläther wurde

auch die Phtalaldehydsäure mit letzterem kondensiert. Man verfährt dabei folgendermassen :

1,5 g Phtalaldehydsäure werden mit einer Lösung von 0,46 g Natrium (2 Atome) in 25 ccm absolutem Alkohol versetzt und langsam 2 g (1 Mol.) Resacetophenondiäthyläther, in absolutem Alkohol gelöst, hinzugefügt, wobei das Gemisch gekühlt wird. Die Reaktion tritt fast momentan ein, indem die Mischung zu einem gallertartigen Niederschlage erstarrt. Das Produkt wurde aber stets noch etwa 24 Stunden sich selbst überlassen. Ohne den Niederschlag (das Natriumsalz des gebildeten Kondensationsproduktes) abzufiltrieren, fügt man nun etwa 200 ccm Wasser hinzu, wobei er in Lösung geht. Man säuert mit stark verdünnter Salzsäure an; es erfolgt sofort eine recht voluminöse Ausscheidung.

Es konnten auch hier, wie bei der Kondensation der Opiansäure mit Resacetophenondiäthyläther, zwei Körper isoliert werden, der eine löslich in verdünnter, kalter Sodalösung, der andere darin unlöslich.

Um die Trennung durchzuführen, wurde ganz so verfahren wie bei der entsprechenden Kondensation der Opiansäure, und zwar wurde die Substanz mit kalter, verdünnter Sodalösung tüchtig durchgeschüttelt. Ein Theil ging mit gelber Farbe in Lösung, der andere blieb als weisser Niederschlag ungelöst zurück. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und die Lösung für sich verarbeitet. Nach Zugabe von stark verdünnter Salzsäure fiel wieder ein gelber Niederschlag aus, der abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und auf porösem Thon getrocknet wurde.

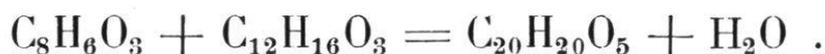
Zur Analyse wurde der Körper aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, woraus er in Form von gelben Prismen, die bei  $113^{\circ}$  schmelzen, erhalten wurde.

Die bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz ergab folgende Resultate :

0,2063 g Substanz lieferten  
 0,5322 g Kohlendioxyd und  
 0,1150 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_5$ :
C 70,34 %	70,59 %
H 6,20 %	5,94 %

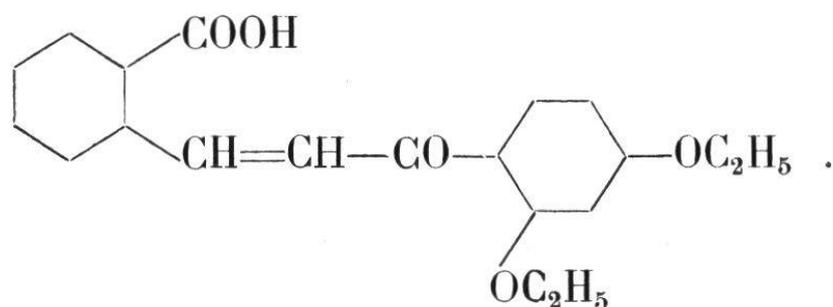
Der Analyse zufolge ist die Verbindung im Sinne der nachstehenden Gleichung entstanden :



Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, kaltem Aceton, Chloroform, heissem Eisessig und siedendem Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

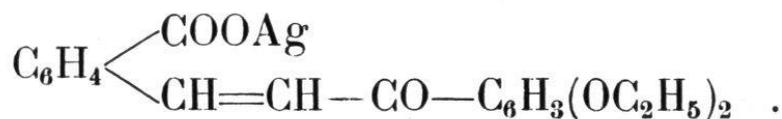
Der Körper war auch nach dem Umkrystallisieren und Trocknen in wässriger Sodalösung (bis auf eine geringe Trübung) löslich geblieben, hatte also seine Säurenatur bewahrt.

Es ist ihm demnach mit Rücksicht auf seine Entstehungsweise die folgende Formel zuzuschreiben :



Um die Säurenatur der vorliegenden Verbindung noch weiter zu beweisen, wurde ihr Silbersalz und Natriumsalz dargestellt.

**Silbersalz,**



Fügt man zu der kalten, schwach ammoniakalischen Lösung der Säure Silbernitratlösung hinzu, so scheidet sich augenblicklich ein schwerer, weisser, flockiger Niederschlag aus. Er wird schnell an der Saugpumpe abfiltriert, mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen und im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

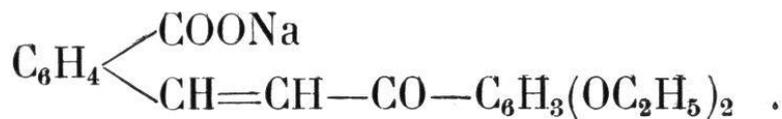
Analyse :

0,2280 g Substanz gaben  
0,0547 g Silber.

Gefunden :	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Ag}$ :
Ag 23,99 %	24,22 %

Das Silbersalz ist am Lichte nicht sehr beständig. Es ist in Wasser etwas löslich.

**Natriumsalz,**



Erwärmt man die Säure mit höchst verdünnter Natronlauge und filtriert, so krystallisiert beim Erkalten des Filtrates das Natriumsalz der Säure in prächtigen Nadelchen aus. Die Analyse des im Va-

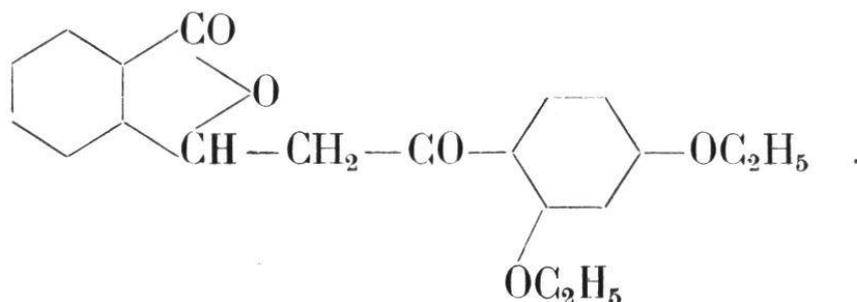
kuum und bei 70° zur Gewichtskonstanz gebrachten Salzes ergab folgende Zahlen :

0,2375 g Substanz gaben  
0,0462 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> Na :
Na 6,32 %	6,35 %.

Das Salz ist löslich in kaltem Wasser, in heissem absoluten Alkohol und auch wieder (Seite 189) in siedendem Benzol.

**Phtalidylresacetophenondiäthyläther,**



Wie oben erwähnt wurde, bildet sich bei der Kondensation der Phtalaldehydsäure mit Resacetophenondiäthyläther neben dem eben beschriebenen ein in Sodalösung unlöslicher Körper. Er ist löslich in heissem Alkohol, aus welchem er beim Erkalten in Form von farblosen, mikroskopischen Nadeln, die bei 114° schmelzen, erhalten wird.

Er ist ferner und zwar schon in der Kälte leicht löslich in Eisessig, Aceton, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Äther, mässig löslich in siedendem Ligroin, unlöslich in Wasser.

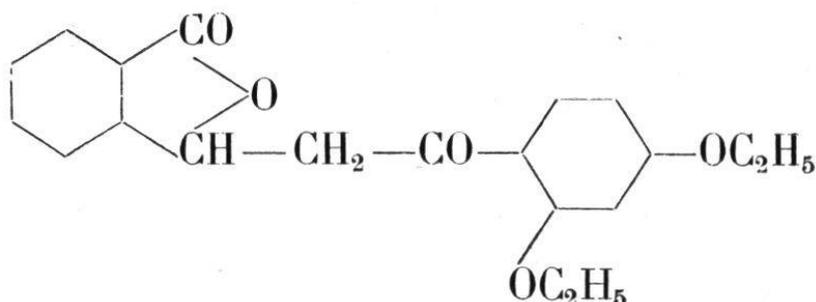
Der Körper wurde zur Analyse aus verdünntem

Alkohol umkrystallisiert und bei 75° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet :

0,2314 g Substanz lieferten  
 0,5968 g Kohlendioxyd und  
 0,1260 g Wasser.

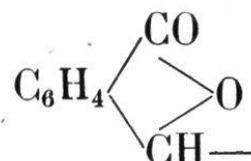
Gefunden :	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> :
C 70,35 %	70,59 %
H 6,05 %	5,94 %

Die analysierte Substanz ist also isomer mit der gleichzeitig entstandenen Säure und offenbar wieder als das durch Umlagerung der Säure entstandene Lacton von der Formel



zu betrachten.

Da der Rest



zweckmässig als Phtalidyl<sup>1)</sup> bezeichnet wird, ist das Lacton « Phtalidylresacetophenondiäthyläther » zu nennen.

Es liess sich ohne Schwierigkeit experimentell nachweisen, dass die Säure sehr leicht in das isomere

<sup>1)</sup> Nach Allendorff, Ber. d. D. chem. Ges. 24, 2350.

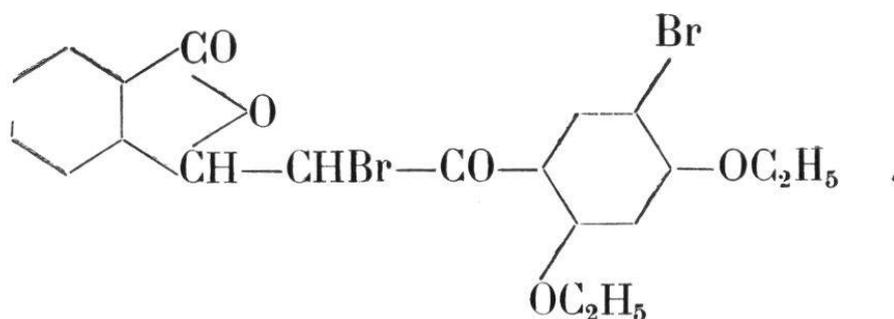
Lacton übergeht. Zu diesem Zwecke wurde die Säure im Schwefelsäurebade über ihren Schmelzpunkt erhitzt. Es bildete sich eine glasige Masse, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol von Sodalösung nicht mehr gelöst wurde und den Schmelzpunkt sowie die Zusammensetzung der Säure besass:

0,1951 g Substanz gaben  
 0,5030 g Kohlendioxyd und  
 0,1066 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{20}O_3$ :
C 70,32 %	70,59 %
H 6,05 %	5,94 %

Wird umgekehrt das Lacton mit stark verdünnter Kalilauge einige Minuten lang gekocht und die Lösung nach dem Erkalten mit sehr verdünnter Salzsäure versetzt, so wird die Carbonsäure wieder abgeschieden.

**Dibromierte 2',4'-Diäthoxyphenyl-Cinnamenylketon-2-Carbonsäure,**



Da die 2',4'-Diäthoxyphenyl-Cinnamenylketon-2-Carbonsäure nach der angenommenen Konstitution eine doppelte Bindung enthält, war zu erwarten, dass sie Brom additionell aufnehmen würde.

Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung in Chloroform gelöst und mit überschüssigem Brom versetzt. Es trat indessen sofort Bromwasserstoff-Entwicklung ein, woraus sich ergibt, dass das Brom nicht glatt addiert wird.

Das Bromierungsgemisch wurde so lange stehen gelassen, bis die Bromwasserstoff-Entwicklung aufgehört hatte, dann in ein Schälchen gegossen und das Chloroform an der Luft verdunsten gelassen.

Es hinterblieb ein rotbraunes Öl, das aber beim Übergießen mit Äther und nachherigen Verdunsten desselben in einen krystallinischen, weissen, bromhaltigen Körper überging.

Derselbe ist in heissem Alkohol ziemlich löslich und fällt beim Erkalten der Lösung in farblosen, mikroskopischen Nadelchen aus, die den Schmelzpunkt  $151^{\circ}$ – $152^{\circ}$  besitzen. Die Verbindung ist ferner leicht löslich in kaltem Aceton, Chloroform, Benzol und heissem Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin.

Die bei  $90^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Verbindung lieferte bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2029 g Substanz gaben  
0,1518 g Silberbromid (nach Carius).

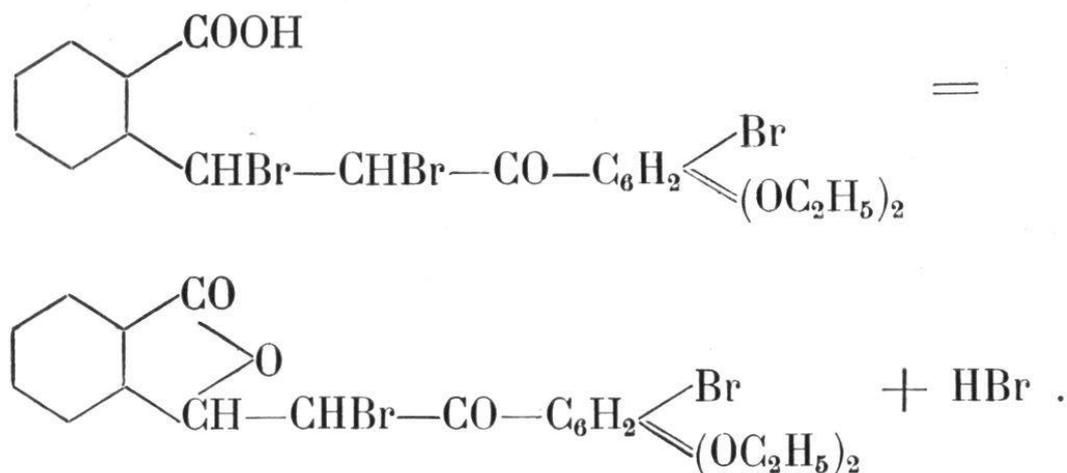
Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_5Br_2$ :
Br 31,83 %	32,13 %.

Wie die Analyse ergibt, sind bei der Bromierung des Ausgangsmaterials zwei Bromatome eingetreten.

Die Unlöslichkeit des Bromproduktes in Sodalösung und die bemerkte Bromwasserstoff-Entwicklung erlaubt nicht anzunehmen, dass ein einfaches Bromadditionsprodukt der Formel



vorliegt. Da das Bromderivat nicht mehr Säure-, sondern Lactoncharakter besitzt, scheint es in der Art entstanden zu sein, dass das primär gebildete Bromprodukt der obigen Formel eine intramolekulare Bromwasserstoffabspaltung erfahren hat, die zu dem Lactonring führte, und dass ausserdem ein Bromatom substituierend, wahrscheinlich in den Resorcinrest eingetreten ist :



Zum Beweise, dass wenigstens ein Bromatom in der Seitenkette steht, wurde die Verbindung mit alkoholischem Ammoniak im Rohr zwei Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Rohres auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser digeriert, die Lösung abfiltriert, mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich sofort Silberbromid ab.

Es steht also ein Bromatom in der Seitenkette, da das eventuell in den Benzolkern eingetretene Brom bei der Einwirkung von Ammoniak nicht abgespalten

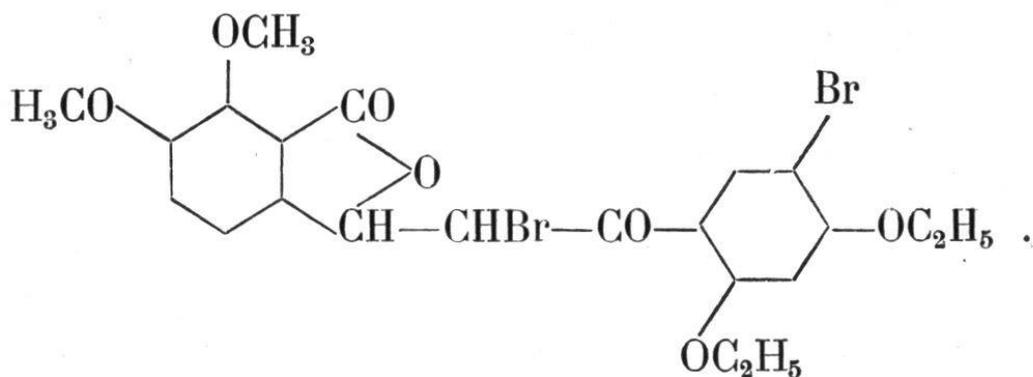
worden wäre. Mangel an Material hat bisher die erwünschte quantitative Wiederholung dieses Versuches verhindert.

Bromiert man statt der 2',4'-Diäthoxyphenyl-Cinnamonylketon-2-Carbonsäure den ihr isomeren Phtalidyresacetophenondiäthyläther, so erhält man ein Dibromprodukt, das dem Schmelzpunkt nach mit dem eben beschriebenen identisch ist. Dieser Befund spricht auch zu Gunsten der oben aufgestellten Konstitutionsformel. Analyse dieses Produktes :

0,2049 g Substanz lieferten  
0,1152 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_5Br_2$ :
Br 32,26 %	32,13 %.

**Dibrommekonylresacetophenondiäthyläther,**



Ganz ebenso wie auf die 2',4'-Diäthoxyphenyl-Cinnamonylketon-2-Carbonsäure scheint das Brom auch auf den analog gebauten Opianalresacetophenondiäthyläther zu wirken.

0,5 g desselben wurden, in Chloroform gelöst, mit überschüssigem Brom versetzt. Die starke Bromwasserstoffentwicklung gab zu erkennen, dass statt oder neben der erwarteten Addition auch eine Substi-

tution eintrat. Nach einigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch im Vakuum über Paraffin und Natronkalk verdunsten gelassen. Es hinterblieb ein öli-ger Rückstand, der beim Übergiessen mit Äther und Verdunsten desselben einen krystallinischen Nieder-schlag ausschied. Letzterer krystallisiert aus siedendem Benzol in Form von mikroskopischen Prismen, die bei  $184^{\circ}$ – $185^{\circ}$  schmelzen.

Sie sind sehr schwer löslich in heissem Alkohol, leichter in kaltem Aceton, Chloroform und heissem Eisessig, unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert und bei  $90^{\circ}$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0,2331 g Substanz gaben

0,1557 g Silberbromid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{22}O_7Br_2$ :
Br 28,40 %	28,67 %.

Berücksichtigt man, dass auch das vorliegende Dibromprodukt in wässriger Soda unlöslich ist, so kann man ihm die in der Überschrift gegebene Konstitutionsformel zuschreiben, die der des vorhergehenden bromierten Körpers analog ist.

Dasselbe Bromprodukt wurde auch erhalten bei der Bromierung des Mekonylresacetophenondiäthyläthers.