Während der Reaction wird Wärme frei, doch ist es wohl aussichtslos, durch calorimetrische Messungen den Additionsvorgang näher zu verfolgen. Wir haben versucht, ein Aequivalent für den bei der Addition eintretenden Verlust an Energie in elektrostatischen Ladungen zu finden; indessen blieben diese Versuche bei ungesättigten Ketonen und Säuren erfolglos; sie konnten einstweilen nur mit unzureichenden Hilfsmitteln ausgeführt werden.

1. Pulegon und Natriummalonester;

von *D. Vorländer* und *Franz Köthner*¹²⁾.

Bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Pulegon in Gegenwart von Benzol oder Aether entsteht nicht wie bei anderen $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen ein Hydroresorcylsäureester

sondern das Anhydrid einer Alkylestersäure der Pulegonmalonsäure, wahrscheinlich

welches durch Alkoholabspaltung aus dem primären Additionsproduct, dem Pulegonmalonsäuredialkylester, hervorgeht. Die Lage der Kohlenstoffdoppelbindung in diesen Anhydriden ist unbestimmt.

¹²⁾ Dissertation, Halle a. S. 1902.

Durch Verseifung des Anhydridesters mit Alkalilauge gewinnt man die unbeständige Pulegonmalonsäure:

und aus dieser das schön krystallisirende Ketodilakton¹³⁾ dem die folgende merkwürdige Structurformel zukommt:

Aus dem Dilakton bilden sich bei der Einwirkung von Alkohol und Schwefelsäure Pulegonmalonsäuredialkylester:

Die Dialkylester haben die Eigenschaft, mit absolut-alkoholischem Natriumalkoholat unter Lösung der Kohlenstoffbindung in Pulegon und Natriummalonester zu zerfallen. Die spaltende Wirkung des Alkoholats ist der condensirenden Wirkung desselben entgegengerichtet:

Das Medium spielt dabei, wie bei allen Dissociationen, die Hauptrolle. Bei Gegenwart von Benzol überwiegt die Addition, in alkoholischer Lösung die Spaltung. In der Wärme (50°) wird Pulegonmalonester fast vollständig ge-

¹³⁾ Vorländer und Gärtner, diese Annalen **304**, 1 (1899).

spalten; es bildet sich dabei in geringer Menge ein Product aus zwei Molekülen Pulegon^{13a)}. Auch bei Zimmertemperatur geht die Spaltung vor sich, doch bedeutend langsamer. Das entstandene Pulegon wurde mit Amylnitrit und concentrirter Salzsäure¹⁴⁾ nachgewiesen, während der Malonester durch Condensation mit Mesityloxyd¹⁵⁾ und durch Verseifung des gebildeten Hydroresorcylsäureesters als Dimethylhydroresorcin und dessen Formaldehydverbindung identificirt wurde.

Ein Mittel, die allmähliche Spaltung und eventuell ihre Geschwindigkeit unter verschiedenen Bedingungen zu verfolgen, sollte das Drehungsvermögen der Substanzen an die Hand geben. Der Pulegonmalonsäurediäthylester dreht die Polarisationssebene um $2,5^{\circ}$ nach links, Pulegon dagegen um 24° nach rechts¹⁶⁾. Die Versuche, den Prozess auf diese Weise durch den Uebergang der Linksdrehung in die Rechtsdrehung zu beobachten, liessen sich kurze Zeit durchführen und bestätigten die Voraussetzung; die genaue Untersuchung scheiterte aber an der durch Gelbfärbung und Trübung verursachten Undurchsichtigkeit der Lösung.

Nicht nur durch Alkalien, sondern auch durch Säuren werden die Derivate der Pulegonmalonsäure gespalten. Als wir eine grössere Menge Dilacton zur Darstellung des Pulegonmalonsäureesters mit Alkohol und concentrirter Schwefelsäure kochten, erhielten wir als Nebenproducte Pulegon und Malonester.

Den Vorgang der Spaltung durch Natriumalkoholat kann man sich so vorstellen, dass aus Pulegonmalonester und Alkoholat zuerst das Natriumsalz des Pulegonmalonesters entsteht, welches dann in Gegenwart von Alkohol Addendendissociation

^{13a)} Vergl. Seite 185.

¹⁴⁾ von Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 654 (1895); **29**, 1080 (1896).

¹⁵⁾ Diese Annalen **294**, 254 (1896).

¹⁶⁾ Beckmann und Pleissner, diese Annalen **262**, 1 (1891).

in Pulegon und Natriummalonester erleidet. Auch bei der analogen Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Aethylenhaloïden durch alkoholische Kalilauge könnte der Halogenwasserstoff im Haloïd gegen Kalilauge als Säure reagiren, etwa entsprechend der Formel

durch welche ausgedrückt werden soll, dass Brom und Wasserstoff auch nach der Addition noch mit einander in Beziehung stehen. Das Verhalten des Glycocolls und der β -Additionsproducte aus Dialkylanthranilsäure, welche als schwache Säuren mit Natriumalkoholat titrirbar sind¹⁷⁾,

würde damit übereinstimmen; ein solches Gebilde würde einerseits Ammoniumsalz sein, andererseits als Carbonsäure ein Natriumsalz bilden:

Die Spaltung des Pulegonmalonesters durch Säuren kann in ähnlicher Weise gedeutet werden, indem man dem Pulegon im Pulegonmalonester noch einen Rest seiner ihm eigenen Verbindungsfähigkeit mit Säuren zuschreibt. Die Erscheinung, dass bei Additionsproducten ein Addend durch den anderen verdrängt wird, Chlorwasserstoff durch Schwefelsäure, Alkohol durch Natriummalonester u. a., gehört gleichfalls zu diesen, zwischen Molekülonen verlaufenden Reactionen, die in analoger Weise bei den Atomionen in grosser Zahl vorkommen.

¹⁷⁾ Diese Annalen **341**, 75 (1905).

Ohne Beihülfe von Agentien, nur unter dem Einflusse von Temperaturerhöhung erleidet Benzalbismalonester Addendendissociation in Benzalmalonester + Malonester bei der Destillation im Vacuum.

Durch Kohlendioxydabspaltung erhält man aus dem Ketodilacton der Pulegonmalonsäure das *Anhydrid der Pulegonessigsäure*.

und von diesem eine Reihe von Derivaten (vergl. zweite Abhandlung).

Anhydrid der Aethylestersäure der Pulegonmalonsäure,

Man fügt zu dem aus 33,6 g Malonsäurediäthylester, 150 g Benzol und 4,7 g Natriumdraht dargestellten Natriummalonester 30 g Pulegon. Nach einstündigem Kochen im Wasserbade ist Lösung eingetreten. Diese schüttelt man nach dem Erkalten mit verdünnter Essigsäure im Scheidetrichter bis zur bleibenden sauren Reaction und trocknet die von der wässrigen Schicht getrennte Lösung des Reactionsproductes in Benzol mit geglühtem Kaliumcarbonat. Nach dem Abdestilliren des Benzols wird das rückständige Oel im Vacuum der fractionirten Destillation bei 18 mm Druck unterworfen.

Vorlauf:	62—94°	3,0 g	klar, dünnflüssig.
Fraction I:	94—163°	21,0 g	} etwas dickflüssig, gelblich.
Fraction II:	163—200°	25,5 g	
Rückstand:		2,0 g	braun, harzig.

Die Untersuchung des Vorlaufes mittelst der Nitritreaction zeigte, dass Pulegon darin nicht enthalten war.

Fraction I wurde unter Atmosphärendruck fractionirt destillirt:

- a) 194—198° 13,0 g (Siedepunkt des Malonsäurediäthylesters).
b) 198—220° 6,0 g.

a. war leicht beweglich und farblos, b. etwas dickflüssig. Bei weiterer Destillation von b. unter Atmosphärendruck erhielten wir zwei Theile:

- b₁. 200—205° 4,0 g }
b₂. 205—220° 2,0 g } etwas dickflüssig, farblos.

Bei der Untersuchung von a., b₁. und b₂. auf Pulegon mittelst Amylnitrit und concentrirter Salzsäure trat bei a. kein, aber bei b₁. ein beträchtlicher Niederschlag auf, während sich bei b₂. ein dicker Krystallbrei bildete. Hierdurch ist Pulegon nachgewiesen, welches theilweise bei der Reaction unverändert blieb.

Fraction II wurde nochmals bei 20 mm Druck destillirt:

- Vorlauf: 130—192° 2,0 g klar, dünnflüssig.
Hauptlauf: 192—196° 18,5 g }
Nachlauf: 196—200° 3,0 g } etwas dickflüssig, klar, farblos.

Das zwischen 193—195° übergegangene, farblose, dickflüssige Oel ist das Anhydrid der Pulegonmalonäthylestersäure.

I. 0,2439 g gaben 0,6054 CO₂ und 0,1890 H₂O.

II. 0,2206 g „ 0,5485 CO₂ „ 0,1675 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₅ H ₂₂ O ₄	I.	II.
C	67,67	67,69	67,81
H	8,27	8,63	8,49

Bei einem anderen Versuch wurde unter 24 mm Druck eine bei 185—210° siedende Fraction und daraus der unter 24 mm Druck bei 201—205° siedende Anhydridester isolirt.

I. 0,2439 g Ester gaben 0,6054 CO₂ und 0,1890 H₂O.

II. 0,2206 g Ester „ 0,5485 CO₂ „ 0,1675 H₂O.

Berechnet für	Gefunden	
	I.	II.
$C_{15}H_{22}O_4$		
67,67	67,75	67,81
8,27	8,63	8,44

Der Ester reducirt alkalische Permanganatlösung ziemlich rasch; die alkoholische Lösung wird mit Eisenchlorid nicht gefärbt.

In Chloroform gelöstes Brom wird träge unter Bromwasserstoffentwicklung entfärbt. Setzt man so viel Bromlösung zu, dass auf ein Molekül Ester ein Molekül Brom kommt, so bleibt nach Abdunsten des Chloroforms ein braunes Oel zurück. Bei der Verseifung giebt der Ester Pulegonmalonsäure, die beim Stehen in ihr Dilacton (Schmelzp. 104°) übergeht. Mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak entsteht nach mehrstündigem Stehen kein festes Product. Bei sechs- bis siebenstündigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak bildet sich neben kohlensaurem Ammoniak das Anhydrid des Pulegonessigsäureamids, das aus sehr verdünntem Weingeist in feinen Nadelchen krystallisirt; Schmelzp. $141-143^{\circ}$.

Anhydrid der Methylestersäure der Pulegonmalonsäure,

Um die Zusammensetzung des Aethylesteranhydrids zu controliren, wurde die entsprechende Methylverbindung hergestellt.

Man lässt Natriummalonsäuredimethylester aus 92 g Ester, 15,5 g Natrium und 500 g Benzol auf 100 g Pulegon einwirken¹⁸⁾, macht essigsauer, decantirt die benzolhaltige Flüss-

¹⁸⁾ Die Lösung geht hierbei nicht so glatt vor sich wie bei dem Aethylester, sondern es muss nach Zusatz des Pulegons zehn

sigkeit von der wässrigen, trocknet die erstere über geglühter Pottasche, destillirt das Benzol ab und fractionirt das zurückbleibende rothbraune Oel im Vacuum.

Bei 23 mm Druck werden folgende Fractionen erhalten:

I.	90—110°	2,0 g	} wasserhelle, klare, etwas dickflüssige Oele.
II.	118—125°	13,0 g	
III.	125—132°	11,5 g	
IV.	134—150°	11,0 g	hellgelbes, dünnflüssiges Oel.
V.	150—185°	0,5 g	} gelbes, dickes Oel.
VI.	185—192°	58,0 g	
VII.	190—194°	11,0 g	dunkelgelbes, dickes Oel.
VIII.	194—195°	3,5 g	gelbbraunes, dickes Oel.
IX.	Rückstand:	10,0 g	braunroth.

Von 195° an treten Zersetzungsproducte in Form von Dämpfen auf. Die Fractionen II. und III. bestanden hauptsächlich aus Pulegon, IV. enthielt nur Spuren desselben.

In Fraction I. wurde neben Pulegon *Malonester* durch Ueberführung in Phenylhydroresorcin nachgewiesen.

VI. und VII. erstarrten schon nach einstündigem Stehen. Die mit Oel durchtränkten Krystalle wurden auf Thontellern abgepresst und ergaben eine Ausbeute von 45 g des *Anhydrids der Pulegonmalonmethylestersäure*. Es krystallisirt aus siedendem Petroläther in kurzen Nadeln, Schmelzp. 72—75°, ¹⁹⁾ bezw. 75—76°.

I. 0,2115 g Ester gaben 0,5199 CO₂ und 0,1553 H₂O.

II. 0,2157 g Ester „ 0,5277 CO₂ „ 0,1572 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₄ H ₂₀ O ₄	I.	II.
C	66,67	67,04	66,72
H	7,92	8,16	8,27

Stunden oder noch länger gekocht werden. Um den Natriummalonester vollständig zur Reaction zu bringen, fügten wir 20 g Pulegon nachträglich hinzu.

¹⁹⁾ Der Dimethylester der Pulegonmalonsäure schmilzt dagegen bei 48,5—49,5°.

Der Anhydridmethylester ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; löslich in Petroläther, kaum löslich in Wasser. Er reducirt alkalische Permanganatlösung nur träge. Eine mit Brom versetzte Lösung des Esters in Chloroform entfärbt sich innerhalb 20—30 Minuten unter Bromwasserstoffentwicklung.

Die Lösung des Esters in 98procentigem Methylalkohol ist rechtsdrehend:

1) 1,2044 g gelöst in 33,33 ccm 98procentigem Methylalkohol.

$c = 3,614$; $l = 2,2$; $\alpha = +2,12^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = +26,6^\circ$.

2) 1,2037 g gelöst in 33,33 ccm 98procentigem Methylalkohol.

$c = 3,611$; $l = 2,0$; $\alpha = +1,87''$; $[\alpha]_{20}^D = +26,0^\circ$.

Ketodilacton der Pulegonmalonsäure.

Die früheren Angaben²⁰⁾ über diese Verbindung ergänzen wir durch folgende ausführliche Vorschrift.

112 g Malonsäurediäthylester in 500 g trockenem Benzol werden mit 15,5 g Natriumdraht bei Zimmertemperatur in Natriummalonester verwandelt. Bei Zusatz von 100 g mit Sodalösung gewaschenem und über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknetem Pulegon²¹⁾ tritt keine Erwärmung ein.

Nach zweistündigem Kochen im Wasserbade entsteht eine dunkelrothe, klare Lösung. Man destillirt nun das Benzol möglichst vollständig ab und versetzt die zurückbleibende rothe, zähflüssige Masse mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von 150 g Natriumhydroxyd (etwa das Dreifache der zur Verseifung berechneten Menge). Beim Schütteln erstarrt die Mischung zu einem festen, gelblichen Salzbrei. Man löst diesen durch Zusatz von circa 350 ccm Wasser und 500 ccm 94procentigem Alkohol und erhitzt die klare Lösung sechs bis sieben Stunden im Wasserbade zum Sieden. Dann wird der

²⁰⁾ Diese Annalen **304**, 21 (1899).

²¹⁾ Von Schimmel & Co.

Alkohol abdestillirt und die alkalische Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt; letzterer nimmt ungefähr 17 g eines rothbraunen Oeles auf.

Die alkalische, vom Aether befreite Lösung wird mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei sich die Pulegonmalonsäure als braunes Oel ausscheidet, welches nach dem Erhitzen im Wasserbade oder nach mehrtägigem Stehen zu einer halbfesten, krystallinischen Masse von Pulegonmalonsäuredilacton erstarrt. Die über derselben stehende Lösung wird ausgeäthert und das nach den Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Oel mit der halbfesten Masse vereinigt. Beim wiederholten Verreiben des so erhaltenen Rohproductes mit Ammoniumcarbonatlösung gehen die öligen, sauren Bestandtheile in Lösung und das Dilacton bleibt wenig gefärbt zurück. Man saugt ab, wäscht mit Wasser nach und trocknet das erhaltene Product auf Thontellern. Die Ausbeute betrug 72—97 g Dilacton. Die im Ammoniumcarbonat gelöste Pulegonmalonsäure gewinnt man durch Uebersättigen mit Salzsäure. Die ölig abgeschiedene Säure wird in Aether aufgenommen, getrocknet und der Aether abdestillirt. Nach mehrtägigem Stehen erstarrt die Säure zu prismatischen Krystallen von Dilacton. Ausbeute 10—25 g.

Das Dilacton ist sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, weniger leicht in Petroläther. Am besten krystallisirt man es aus 96procentigem Alkohol oder aus siedendem Petroläther um; aus ersterem scheidet es sich beim Erkalten einer 20procentigen Lösung in prismatischen Nadeln, aus letzterem in derben Prismen aus. Die wässrige Lösung reagirt neutral. In kalter Ammoniumcarbonatlösung ist das Dilacton wenig löslich, beim Erhitzen aber ziemlich leicht unter Kohlensäureentwicklung.

Bei vierstündigem Erhitzen von 0,5 g Natriumdraht mit 5 g in Benzol gelöstem Dilacton blieb das Natrium völlig blank.

Das Dilacton wurde bei zweistündigem Kochen mit Zinkstaub und Eisessig kaum angegriffen.

Reines Dilacton schmilzt bei 104° ; bei $212-214^{\circ}$ tritt Zersetzung unter Kohlensäureabspaltung ein.

- I. 0,2637 g gaben 0,6314 CO_2 und 0,1887 H_2O .
 II. 0,2056 g „ 0,4971 CO_2 „ 0,1428 H_2O .
 III. 0,2152 g „ 0,5169 CO_2 „ 0,1525 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden		
	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$	I.	II.	III.
C	65,55	65,30	65,94	65,54
H	7,56	7,95	7,72	7,88

Lösungen des Dilactons in 96 procentigem Alkohol und Chloroform wirken rechtsdrehend auf polarisirtes Licht:

- 1) 2,4515 g gelöst in 33,33 ccm Alkohol.
 $c = 7,355$; $l = 2,0$; $\alpha^{23} = +1,92^{\circ}$; $[\alpha]_{33}^D = +13,0^{\circ}$.
 2) 1,7650 g in 24,00 ccm Alkohol gelöst.
 $c = 7,354$; $l = 2,0$; $\alpha^{23} = +1,90^{\circ}$; $[\alpha]_{23}^D = +12,9^{\circ}$.
 3) 2,2463 g gelöst in 33,33 ccm Chloroform.
 $c = 6,739$; $l = 2,0$; $\alpha = +1,85^{\circ}$; $[\alpha]_{20}^D = +13,73^{\circ}$.

Das nach der Verseifung des Condensationsproductes zwischen Pulegon und Natriummalonester aus der alkalischen Flüssigkeit ausgeätherte *Oel* wurde nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über geglühter Pottasche und Abdestilliren des Aethers der fractionirten Destillation bei 21 mm Druck unterworfen.

Vorlauf:	80—105°	1,5 g	} wasserhell, dünnflüssig.
Fraction I:	108—122°	8,0 g	
Fraction II:	132—205°	4,0 g	gelbgrün, etwas dicker.
Fraction III:	205—220°	1,5 g	grün fluorescirend, zähflüssig.
Rückstand:		3,5 g	braunroth, harzig.

Fraction I gab mit Amylnitrit und concentrirter Salzsäure keine Ausscheidung von Nitrosopulegon, reducirte aber Kaliumpermanganatlösung. Sie wurde nochmals im Vacuum bei 19 mm Druck destillirt.

Vorlauf:	80— 92°	2,0 g	} wasserhell, dünnflüssig.
Hauptlauf:	98— 99°	3,5 g	
Nachlauf:	100—105°	2,0 g	

Das bei 98 — 99° siedende Oel ist gegen alkalische Permanganatlösung ziemlich beständig und hat die Zusammensetzung des *Menthons*.

I. 0,1920 g gaben 0,5440 CO₂ und 0,2040 H₂O.

II. 0,2058 g „ 0,5834 CO₂ „ 0,2220 H₂O.

Berechnet für		Gefunden	
Menthon C ₁₀ H ₁₈ O		I.	II.
C	77,92	77,27	77,30
H	11,69	11,83	12,00

Das Oel ist rechtsdrehend, was nach der Behandlung mit alkoholischer Lauge zu erwarten war.

Menthon und Menthol sind von Tétrý²³⁾ im Poleiöl aufgefunden worden.

Fraction III, welche zwischen 205—220° übergegangen war, scheint mit dem später zu beschreibenden, zähflüssigen Condensationsproducte aus Pulegon und Natriumäthylat identisch zu sein.

An Stelle des Malonsäurediäthylesters kann man auch den Dimethylester zur Darstellung des Dilactons benutzen.

Darstellung des Ketodilactons aus Poleiöl.

Von Bedeutung ist, dass sich das Dilacton sehr leicht aus dem käuflichen rohen Poleiöl gewinnen lässt. Das Poleiöl wird mit Sodalösung gewaschen, über festem Kaliumcarbonat getrocknet und in der oben beschriebenen Weise mit Natriummalonester behandelt.

Aus 10 g Oel, 11,2 g Malonsäurediäthylester und 1,5 g Natrium wurden 7,3 g lufttrocknes Dilacton erhalten; Schmelzpunkt 104° nach dem Umkrystallisiren aus 30procentigem Weingeist.

²³⁾ Chem. Centralbl. 1902, I, 933.

Diäthylester der Pulegonmalonsäure,

45 g Pulegonmalonsäuredilacton werden mit 225 g absolutem Aethylalkohol und 18 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure 10 Stunden im Wasserbade erhitzt; hierbei tritt Kohlendioxyd auf. Nach dem Erkalten wird die klare, rothbraune Lösung mit concentrirter Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Dann lässt man den Alkohol abdunsten und nimmt das ausgeschiedene Oel durch wiederholtes Ausschütteln in Aether auf. Die ätherische Lösung wird über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet, der Aether abdestillirt und das rückständige, dunkelgelbe Oel im Vacuum bei 23 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen.

Vorlauf:	170—192°	9,0 g	farblos	} leichtbeweglich, dünnflüssig.
Zwischenlauf:	192—193°	1,5 g	hellgelb	
Fraction I:	193—201°	15,0 g	dünnflüssig	} farblos.
Zwischenlauf:	201—204°	2,0 g	} dickflüssig	
Fraction II:	204—206°	10,0 g		
Rückstand:		7,0 g	braun.	

Der Vorlauf und die Fractionen I und II wurden nochmals fractionirt.

a. Vorlauf: Vacuum 23 mm.

1)	170—182°	4,0 g	} farblos, dünnflüssig.
2)	192—195°	1,0 g	
3)	195—201°	2,5 g	

b. Fraction I: Vacuum 23 mm.

1)	190—202°	7,0 g	dünnflüssig	} farblos.
2)	205—208°	6,0 g	dickflüssig	
3)	Rückstand:	2,0 g	gelbbraun.	

c. Fraction II: Vacuum 23 mm.

1) 200—204°	1,0 g	} farblos,
dickflüssig.
2) 204—205°	7,5 g	
3) Rückstand: 1,5 g		gelbbraun.

Untersuchung des Vorlaufs:

a₂) wurde analysirt, um festzustellen, woraus die niedriger siedenden Teile bestehen.

I. 0,1190 g gaben 0,2961 CO₂ und 0,1088 H₂O.

II. 0,1294 g „ 0,3217 CO₂ „ 0,1152 H₂O.

	I.	II.
C	67,85	67,78
H	10,23	9,96

Da diese Zahlen in der Mitte zwischen denen des Pulegonmalonsäurediäthylesters und denen des Pulegonessigsäurediäthylesters liegen (ersterer C₁₇H₂₈O₅ 65,4 pC. C und 8,9 pC. H, letzterer C₁₄H₂₄O₃ 70,0 pC. und 10,0 pC. H), so war zu vermuthen, dass ein Gemisch der beiden Ester vorlag. In diesem Falle musste das Oel sich durch Verseifung einerseits in Dilacton, anderseits in Pulegonessigsäure überführen lassen.

Wir lösten a₁. in Alkohol, versetzten die Lösung mit der dreifachen Menge der theoretisch berechneten 50 procentigen Kalilauge, verdünnten mit Wasser und Alkohol bis zur homogenen Lösung und liessen 10 Tage zur Verseifung stehen. Dann wurde der Alkohol bei Zimmertemperatur abgedunstet und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt.

Nach längerem Stehen hatte sich bei a₁. aus der sauren Flüssigkeit ein gelbes Oel ausgeschieden, welches nach dem Verreiben mit Ammoniumcarbonatlösung wenig Krystallnadeln hinterliess. Diese wurden durch Schmelzpunkt (103°), Verhalten gegen Sodalösung und Kaliumpermanganat als *Pulegonmalonsäuredilacton* identificirt. Das in der Ammoniumcarbonatlösung befindliche Oel wurde dann zunächst mit Salzsäure in öligor Form wieder ausgeschieden; nach einigen Tagen erstarrte es gleichfalls, wenn auch sehr langsam. Die so erhaltene,

krystallinische Masse war in kalter Sodalösung vollständig löslich, ebenso in Ammoniumcarbonatlösung. Sie wurde aus 50-procentigem Alkohol umkrystallisirt; gelbliche Krystalle; Schmelzpunkt 42—50°. Eine Titration führte zu dem Aequivalentgewicht 190, berechnet für Pulegonessigsäure 212.

Durch Einwirkung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat erhielten wir Krystalle von Pulegonessigsäuresemicarbazon, welches bei 172—176° unter Gasentwicklung schmolz, in Natriumcarbonatlösung löslich, aber in verdünnter Salzsäure schwer löslich war. Wenn auch wegen der geringen Substanzmengen diese Resultate ungenau sind, so deuten sie doch darauf hin, dass in dem Vorlauf der Destillation *Pulegonessigsäureäthylester* enthalten ist, dessen Siedepunkt unter 25 mm Druck bei 166—170° liegt.

Untersuchung der Fraction I:

Die Verseifung von b_1 . zeigte dagegen, dass die Fraction I hauptsächlich aus Ester der Pulegonmalonsäure besteht, weil sich aus dem Oel Dilacton in grösseren Mengen gewinnen liess, während saure in Ammoniumcarbonat lösliche Theile nur in ganz geringer Menge vorhanden waren.

Untersuchung der Fraction II:

c_2 . Siedepunkt 204—205°.

I. 0,1771 g gaben 0,4256 CO_2 und 0,1476 H_2O .

II. 0,2546 g „ 0,6129 CO_2 „ 0,2043 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_5$	Gefunden	
		I.	II.
C	65,38	65,54	65,65
H	8,97	9,32	8,92

Die Analysen führen zu der Formel des *Diäthylesters der Pulegonmalonsäure*.

Der Ester reducirt alkalische Permanganatlösung nur langsam und wirkt auf Brom erst nach halbtägigem Stehen unter Bromwasserstoffentwicklung ein.

Die Lösung des Esters in 96 procentigem Alkohol ist linksdrehend:

- 1) 1,3654 g gelöst in 100 ccm Alkohol.
- 2) 1,5170 g „ „ 33,33 ccm „
- 3) 3,0982 g „ „ 24,00 ccm „
- 1) $c = 1,3654$; $l = 2,2$; $\alpha = -0,08^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = -2,66^\circ$.
- 2) $c = 4,5513$; $l = 2,2$; $\alpha = -0,27^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = -2,69^\circ$.
- 3) $c = 12,91$; $l = 2,0$; $\alpha = -0,65^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = -2,52^\circ$.

Bei der Wiederholung der Darstellung dieses Diäthylesters aus 60 g Dilacton ergab sich folgendes Resultat²³⁾:

Vacuum 14 mm.

Vorlauf: 80—115° 24,5 g

Fraction I: 150—178° 9,0 g

Fraction II: 185—188° 14,0 g

Rückstand: 6,0 g rothbraun.

Fraction I besteht aus dem oben nachgewiesenen Pulegonessigsäureäthylester und Fraction II aus Pulegonmalondiäthylester.

Bei einem anderen Versuch wurden aus 39 g Dilacton 33 g roher Ester erhalten. Der Diäthylester der Pulegonmalonsäure, ein dickes, farbloses Oel, siedete bei 209—210° unter 25 mm Druck.

I. 0,2546 g Ester gaben 0,6115 CO₂ und 0,2038 H₂O.

II. 0,2546 g Ester „ 0,6129 CB₂ „ 0,2043 H₂O.

Berechnet für

Gefunden

	C ₁₇ H ₂₈ O ₅	I.	II.
C	65,38	65,51	65,65
H	8,97	8,89	8,92

1,5274 g gelöst in 33,33 ccm Alkohol.

$c = 4,583$; $l = 2,2$; $\alpha = -0,33^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = -3,27^\circ$.

Ein Theil des Pulegonmalondiäthylesters wird beim Kochen des Dilactons mit Alkohol und Schwefelsäure in Pulegon und

²³⁾ Die ätherische Lösung des zu destillirenden Oeles hatte 3—4 Wochen über Kaliumcarbonat gestanden.

Malonester gespalten. Bei Untersuchung des Vorlaufes mit Amylnitrit und concentrirter Salzsäure zeigte sich ein sehr reichlicher Niederschlag von Nitrosopulegon. Um den Vorlauf noch auf Malonester prüfen zu können, entfernten wir das Pulegon durch Schütteln von 20 g des Oels mit 40 g 50procentiger Natriumbisulfitlösung unter Zusatz von 12 ccm Alkohol. Nach vier Tagen wurde der Krystallbrei von Pulegonbisulfit abgesaugt und das Filtrat nochmals mit frischem Bisulfit behandelt; erhalten 4,5 g Pulegonbisulfit. Die rückständige Flüssigkeit wurde nach dem Abdunsten des Alkohols mit Aether ausgeschüttelt und das aus dem Auszuge erhaltene Oel nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei gewöhnlichem Druck destillirt. Von 196—200° gingen 6,0 g über, welche mit Mesityloxyd auf Malonester geprüft wurden; es blieb ein nicht destillirbarer Rückstand, welcher sich unter Zersetzung gelbbraun färbte, was durch die noch vorhandenen Reste von Pulegon bedingt war. Die Reaction mit Mesityloxyd wurde in derselben Weise ausgeführt, wie weiter unten bei dem Reactionsproduct aus Pulegonmalondiäthylester und Natriumäthylat angegeben ist. Aus der zuletzt erhaltenen, salzsauren Lösung liess sich mit Formaldehyd ein reichlicher, weisser, krystallinischer Niederschlag von Methylenbisdimethylhydroresorcin, Schmelzp. 188—189°, ausfällen.

Dimethylester der Pulegonmalonsäure,

30 g Pulegonmalonsäuredilacton werden mit 110 g entwässertem Methylalkohol und 12 ccm concentrirter Schwefelsäure 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Nach Neutralisation der Lösung mit Soda lässt man den Alkohol abdunsten, nimmt

den ölig ausgeschiedenen Ester in Aether auf, trocknet die Lösung über geglähter Pottasche und fractionirt das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückgebliebene Oel im Vacuum bei 16 mm Druck.

Vorlauf:	125—157°	7,5 g farblos	} leicht beweglich.
Fraction I:	157—182°	8,0 g gelblich	
Fraction II:	182—188°	10,0 g gelblich, dickflüssig.	
Rückstand:		5,0 g dunkelgelb.	

a. *Der Vorlauf* ergab bei wiederholter Destillation unter 18 mm Druck:

- 1) 80—98° 3,5 g
- 2) 108—114° 1,0 g
- 3) 135—170° 1,5 g.

Diese drei Theile wurden durch Verseifung, wie beim Diäthylester beschrieben, näher untersucht. Es fanden sich bei a_1 in Ammoniumcarbonat weder lösliche, noch unlösliche Producte, bei a_2 bis auf einen verschwindend kleinen Rest nur lösliche und bei a_3 auch hauptsächlich lösliche Producte; es waren also nur Spuren von Pulegonmalonsäuredimethylester in dem Vorlauf enthalten, dagegen beträchtliche Mengen von Pulegonessigsäuremethylester. Wahrscheinlich geht der Pulegonmalondimethylester bei der Vacuumdestillation unter Zersetzung und Kohlensäureabspaltung theilweise in den Pulegonessigsäureester über. Darauf deutet auch der Umstand, dass bei wiederholter Destillation von Neuem niedriger siedende Theile und undestillirbare Rückstände entstehen.

b. *Fraction I und II* ergaben bei 16,5 mm:

- 1) 88—167° 3,0 g farblos, dünnflüssig.
- 2) 178—188° 11,0 g farblos, dickflüssig.
- 3) Rückstand: 2,5 g braun.

Die zwischen 178—188° übergegangenen Theile werden nach längerem Stehen bei Winterkälte krystallinisch und lassen sich dann aus siedendem Petroläther umkrystallisiren; Schmelzpunkt 48—50°.

Bei einem anderen Versuch ergaben 30 g Dilacton 31,5 g rohen Ester und bei der Destillation unter 17 mm Druck 28,5 g hellgelbes, zähflüssiges Oel, Siedep. 186—191°. Beim Stehen erstarrte das Oel fast vollständig zu einer Krystallmasse des Dimethylesters.

Aus siedendem Petroläther krystallisirt der Ester in weissen, kurzen Kryställchen und schmilzt nach sorgfältigem Trocknen im Vacuumexsiccator bei 51°. Er siedet bei 187—188° unter 15 mm Druck, ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, löslich in Petroläther, kaum öslich in Wasser. Er reducirt alkalische Permanganatlösung nur sehr träge.

Eine mit Brom versetzte Lösung des Esters in Chloroform entfärbt sich erst nach halbtägigem Stehen unter Bromwasserstoffentwicklung.

I. 0,2440 g Ester gaben 0,5680 CO₂ und 0,1875 H₂O.

II. 0,2218 g „ „ 0,5180 CO₂ „ 0,1710 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₂₁ O ₅	Gefunden	
		I.	II.
C	63,38	63,48	63,69
H	8,45	8,62	8,57

1) 0,9880 g wurden gelöst in 33,33 ccm 98proc. Methylalkohol.

2) 1,0496 g „ „ „ 33,33 ccm 98proc. Methylalkohol.

1) $c = 2,964$; $l = 2,2$; $\alpha = -0,57^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = -8,74^\circ$.

2) $c = 3,149$; $l = 2,0$; $\alpha = -0,55^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = -8,79^\circ$.

Spaltung der Pulegonmalonsäuredialkylester mit Natriumalkoholat.

Bei mässiger Wärme oder bei Zimmertemperatur wird der Diäthylester der Pulegonmalonsäure durch Natriumäthylat in Pulegon und malonsaures Aethyl gespalten.

Wir lösten 0,6 g Natrium in 60 ccm absolutem Alkohol auf und fügten nach dem Erkalten 7,8 g Pulegonmalondiäthylester hinzu. Die Mischung blieb in einem auf 50° erwärmten Wasserbade 10 Stunden stehen. Die anfangs klare, hell-

gelbe Lösung trübte sich zunächst und nahm dann nach und nach eine dunklere, zuletzt bräunlichgelbe Färbung an. Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction durchgeschüttelt, vom Alkohol durch Abdunsten befreit und ausgeäthert. Das vom Aether gelöste Oel ergab bei der Destillation unter 17 mm Druck folgende Fractionen:

- I. 80°— 90° 2,5 g farblos, dünnflüssig.
- II. 95°—155° 3,0 g gelblich, dünnflüssig.
- III. Rückstand: 2,0 g braun.

Fraction I ging bei 760 mm zum kleineren Theil zwischen 194—198° über, während sich der Rückstand unter Zersetzung dunkelbraun färbte. Im Destillat wurde Malonester durch Ueberführung mit Mesityloxyd in Dimethylhydroresorcin nachgewiesen. Man löst 0,12 g Natrium in 3 ccm absolutem Alkohol, fügt zu der noch warmen Lösung 0,6 g des Destillats und nach dem Erkalten 0,35 g Mesityloxyd hinzu. Die Mischung wird zwei Stunden am Rückflusskühler erhitzt und nach Zusatz von 1,1 g 50procentiger Kalilauge weitere sechs Stunden gekocht, um den entstandenen Hydroresorcylsäureester zu verseifen. Ohne die Mischung erkalten zu lassen, versetzt man dann mit verdünnter Salzsäure bis zur Reaction auf Lackmus und destilliert den Alkohol ab. Hierbei tritt Kohlendioxyd auf unter Abscheidung von etwas Harz. Die Reaction der Flüssigkeit ist jetzt wieder alkalisch; man versetzt in der Wärme mit Salzsäure bis zur Reaction auf Methylorange und giebt zum Filtrat einige Tropfen concentrirter Formaldehydlösung. Es entsteht allmählich ein weisser, ziemlich voluminöser, krystallinischer Niederschlag von Methylenbisdimethylhydroresorcin, Schmelzp. 185—186°. Somit war nachgewiesen, dass *Malonester* in der Fraction I der Vacuumdestillation enthalten war.

In *Fraction II* liess sich dagegen durch Amylnitrit und concentrirte Salzsäure sehr deutlich Pulegon als Nitrosopulegon nachweisen.

Wie bei 50°, geht dieser Spaltungsprozess auch schon bei Zimmertemperatur vor sich. Ein mit denselben Mengen angestellter Versuch führte nach vierzehntägigem Stehen zu einem Oel, welches folgende Fractionen bei der Vacuumdestillation unter 17 mm Druck ergab:

I. 78°—95°	1,0 g	} dünnflüssig, klar.
II. 110°—120°	1,3 g	
III. 120°—175°		
IV. 180°—190°	4,0	hellgelb, dickflüssig.

Fraction I destillirte unzersetzt bei 194—198° unter 760 mm Druck (Malonester).

In *Fraction II* war Pulegon durch die Nitritreaction in sehr reichlicher Menge nachzuweisen und IV bestand aus unverändertem Pulegonmalondiäthylester.

In ähnlicher Weise wie der Diäthylester wird auch der Dimethylester der Pulegonmalonsäure theilweise durch Natrium-methylalkoholat zersetzt.

Einwirkung von Ammoniak auf die Ester der Pulegonmalonsäure.

Während die Anhydridsäureester beim Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak im Rohr auf 100° bei häufigem Schütteln leicht in wenigen Minuten in Lösung gehen, erfordern die Dialkylester der Pulegonmalonsäure eine halbe bis eine Stunde zur Auflösung. Nach weiterem halbstündigem Erwärmen scheiden sich beim Erkalten in beiden Fällen weisse, glänzende Nadeln des *Anhydrids des Pulegonessigsäureamids* ab.

Aus dem Filtrat vom Amidanhydrid fällt nach Abdunsten des Ammoniaks beim Ansäuern mit Salzsäure eine gallertartige *Amidsäure* aus, die beim Rühren schnell fest wird.

Am reichlichsten erhält man die Amidsäure, wenn man nur so lange auf 100° erhitzt, bis die Ester gerade in Lösung gegangen sind.

Die Amidsäure ist ein anscheinend amorphes Pulver, leicht löslich in Sodalösung und in verdünnter Salzsäure; löslich in Alkohol, Aether, Petroläther, Chloroform, etwas weniger löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in Wasser. Sie schmilzt unter Kohlendioxyd- und Wasserabgabe bei etwa 125° und erstarrt dann krystallinisch zu Amidanhydrid.

Ihre Zusammensetzung ist nicht genau ermittelt worden.

Destillation des Baryumsalzes der Pulegonmalonsäure.

2 g Ketodilacton wurden mit einer wässrigen Lösung von 30 g krystallisiertem Baryumhydroxyd gekocht, wobei das Baryumsalz der Pulegonmalonsäure sich mit etwas Baryumcarbonat auscheidet. Aus dem mit Kohlensäure neutralisirten Filtrat erhält man durch Eindampfen nur eine geringe Menge Baryumsalz. Bei der Destillation der Mischung von ungelöstem Baryumsalz und Carbonat aus einer Retorte entstanden 12,7 g braunes Oel, das bei 110° unter 22 mm Druck siedete. Es zeigte das Verhalten des *Pulegons*. Alkalische Permanganatlösung wurde augenblicklich reducirt. Die nach von Baeyer dargestellte Bisnitrosoverbindung²⁴⁾ schied sich in kleinen, seideglänzenden Nadeln aus, zersetzte sich beim Erwärmen auf 45°, wurde bei weiterem Erhitzen dunkelbraun. Das Semicarbazon²⁴⁾ hatte den Schmelzp. 166—168°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 171°.

0,1127 g gaben 0,3248 g CO₂ und 0,1100 g H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	Pulegon C ₁₀ H ₁₆ O	
C	78,95	78,62
H	10,53	10,84

²⁴⁾ von Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 653 (1895).

Anhydrid der Pulegoncyanessigsäure,

1. Versuch. Man trägt 8 g Natriumdraht in eine Lösung von 38 g Cyanessigsäureäthylester in 250 ccm Benzol ein und erhält nach halbtägigem Stehen einen Brei von Natriumcyanessigester. Nach Zugabe von 50 g Pulegon ergibt sich durch sechsständiges Kochen im Wasserbade ein Reactionsproduct, welches einen festen, gelben Kuchen bildet. Dieser wurde nach dem Abdestilliren des Benzols in 120 g 50 procentiger Kalilauge, 700 ccm Alkohol und 500 ccm Wasser zur homogenen Flüssigkeit aufgelöst und blieb acht bis zehn Tage zur Verseifung stehen. Nach dem Abdunsten des Alkohols bei Zimmertemperatur äthert man zunächst die *alkalische* Flüssigkeit aus. Es lösen sich ungefähr 10 g eines gelben Oeles, welches bei der Vacuumdestillation folgende Fractionen ergab (20,5 mm Druck).

Vorlauf:	60—107°	3,5 g	dünnflüssig, gelblich.
Zwischenlauf:	107—220°	1,2 g	etwas dickflüssig.
Hauptlauf:	220—230°	3,0 g	dickflüssig, dunkelgelb.
Rückstand:		2,0 g	gelbbraun.

In dem *Vorlaufe* liess sich Pulegon als Nitrosopulegon in feinen Krystallnadeln durch Amylnitrit und concentrirte Salzsäure in geringer Menge nachweisen. Der *Hauptlauf* erstarrte allmählich zu einem gelben, durchsichtigen, kaum noch flüssigen Oel, welches nicht krystallinisch wurde.

Aus der vom Aether befreiten und mit *Salzsäure* übersättigten wässrigen Lösung lässt sich durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether eine *ölige Säure* gewinnen, die unter häufigem Umrühren und Durchkneten im Vacuumexsiccator

trocknet, ohne zu krystallisiren. Sie bildet eine zähe, gelbe Masse. Titration dieser Säure:

0,1978 g verbrauchten 15,5 ccm Barytlösung ($f = 0,05723$).

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{19}O_3N$ (?)	
Aeqgew.	237	223

Die Säure wurde nun in Aether aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und unter 16 mm Druck destillirt.

Vorlauf:	75°—187°	15,5 g	gelb, dünnflüssig.
Hauptlauf:	189°—194°	29,0 g	} gelb, dickflüssig.
Nachlauf:	195°—200°	3,0 g	
Rückstand:		3,0 g	braun.

Bei 120—150° entwickeln sich Wasserdämpfe. Der Hauptlauf wurde beim Erkalten sehr bald krystallinisch. Die erhaltene Substanz lässt sich aus absolutem Alkohol sehr gut umkrystallisiren, bildet dann pyramidenartig abgestumpfte sechseckige Säulen und hat die Zusammensetzung des *Pulegoncyanessigsäureanhydrids*. Schmelzp. 75—76°.

- I. 0,2062 g gaben 0,5402 CO_2 und 0,1394 H_2O .
 0,1484 g „ 8,3 ccm Stickgas bei 9,1° und 762 mm Druck.
 II. 0,1457 g „ 0,3778 CO_2 und 0,1044 H_2O .
 0,2166 g „ 12,1 ccm Stickgas bei 8° und 764 mm Druck.
 III. 0,1936 g „ 0,5099 CO_2 und 0,1304 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{12}H_{17}O_2N$	I.	II.	III.
C	71,23	71,45	70,63	71,83
H	7,76	7,57	8,02	7,49
N	6,39	6,78	6,78	—

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol:

- I. 0,3142 g Substanz gaben in 11,1390 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,605°.
 II. 0,3142 g Substanz gaben in 16,1700 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,435°.

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{12}H_{17}O_2N$	I.	II.
Molgew.	219	236	225

Pulegoncyanessigsäureanhydrid ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem etwas löslich, in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Aceton sehr leicht, in kaltem Petroläther schwer, in heissem leichter löslich. Die in Alkohol gelöste und mit Wasser wieder ausgefällte Substanz ist in kalter Kalilauge löslich; in wässriger, heisser Kalilauge löst sich das Anhydrid nicht leicht auf, wohl aber in alkoholhaltiger, wässriger Kalilauge. In kalter Sodalösung ist es wenig löslich, ziemlich leicht dagegen beim Erhitzen.

Kaliumpermanganatlösung wird augenblicklich in der Kälte reducirt. Eine Lösung des Anhydrids in Chloroform entfärbt Brom sofort.

1) 0,5502 g gelöst in 33,33 ccm 96procentigem Alkohol.

2) 0,3271 g „ „ 33,33 ccm 96procentigem Alkohol.

1) $c = 1,651$; $l = 2,0$; $\alpha = +2,12^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = +24,60^\circ$.

2) $c = 0,982$; $l = 2,2$; $\alpha = +1,43^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = +65,17^\circ$.

2. Versuch. Das Condensationsproduct von Natriumcyanessigester mit Pulegon wurde unverseift destillirt.

Man stellt aus 19 g cyanessigsäurem Aethyl und 4 g Natrium durch halbtägiges Stehen unter 125 g Benzol Natriumcyanessigester dar und kocht diesen mit 25 g Pulegon sechs Stunden im Wasserbade. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des angewandten Benzols säuert man die Mischung mit Essigsäure an und beschleunigt die Trennung der beiden Schichten durch Zusatz von Aether und Wasser. Die ätherische Benzolflüssigkeit trocknet man dann über ausgeglühtem Kaliumcarbonat und destillirt das Lösungsmittel ab; das rückständige braune Oel wurde unter 23 mm Druck der fractionirten Destillation unterworfen.

Vorlauf:	80—88°	} farblos, dünnflüssig.
Fraction I:	88—106°	
Zwischenlauf.	107—200°	gelblich, etwas dicker.
Fraction II:	200—222°	ganz dickflüssig, gelb.
Rückstand:		braunschwarz, harzig.

In Fraction I konnte mit Natriumäthylatlösung Cyanessigester nachgewiesen werden durch den sofort auftretenden, in absolutem Alkohol schwer löslichen Niederschlag von Natriumcyanessigester; im Zwischenlauf entstand auf diese Weise kein Niederschlag. Fraction II wurde zur Reinigung nochmals unter 18 mm Druck destillirt.

Vorlauf:	168—202°	etwas gelb, dickflüssig.
Hauptlauf:	202—207°	} ganz dickflüssig, gelb.
Nachlauf:	208—215°	
Rückstand:		braunschwarz, harzig.

Nach ungefähr 14 Tagen krystallisirte der Hauptlauf vollständig; der aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Körper hatte den Schmelzpunkt 75—76° und andere Eigenschaften des Nitrilanhydrids. Es wird demnach auch ohne Verseifung des Reactionsproductes aus Cyanessigester und Pulegon das Anhydrid an Stelle des zu erwartenden Aethylesters der Pulegoncyanessigsäure gebildet. Dieser Reactionsverlauf entspricht dem Verhalten des Malonesters gegen Pulegon.

Amidanhydrid der Pulegoncyanessigsäure.

Man übergiesst 2 g Pulegoncyanessigsäureanhydrid mit 20 g alkoholischem, concentrirtem Ammoniak und lässt die Mischung im verschlossenen Gefäss einige Tage unter häufigem Umschütteln stehen; es scheiden sich beim Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser weisse, anscheinend rhombische Krystalle aus, welche sich aus heissem, absolutem Aethylalkohol umkrystallisiren lassen.

I. 0,1030 g gaben 0,2680 CO₂ und 0,0803 H₂O.

0,0651 g „ 7,1 ccm Stickgas bei 7° und 744 mm Druck.

II. 0,1227 g „ 0,3164 CO₂ und 0,0903 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O (?)	Gefunden	
		I.	II.
C	71,56	70,94	70,34
H	8,26	8,66	8,48
N	12,84	13,32	—

Das Pulegoncyanessigsäureamid-anhydrid schmilzt nicht beim Erhitzen bis 300°, bei höherer Temperatur sublimirt es in prismatischen Nadeln und schmilzt unter Zersetzung. Es ist in Wasser und verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich.

Wenn man das Anhydrid mit zehn Theilen concentrirter *rauchender Salzsäure* übergiesst und unter häufigem Umschütteln ein bis zwei Stunden im verschlossenen Gefäss stehen lässt, so entsteht eine stark grün fluorescirende Flüssigkeit neben einem schwarzen, harzigen Klumpen. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser gelbe, ölige Massen aus. Nimmt man diese in Aether auf, so bleibt nach dem Verdunsten des letzteren ein gelbes Oel zurück, welches sich ganz allmählich, namentlich beim Erwärmen, in eine feste, gelbliche, krystallinische Masse verwandelt. Durch Auflösen in Alkohol und Fällung mit Wasser bekommt man ein Magma von Nadeln; Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren bei etwa 139°. Die Substanz ist in Alkohol leicht löslich, kalt sowohl wie warm, in Wasser schwer löslich, reducirt Kaliumpermanganatlösung nur langsam und wird von Ammoniumcarbonatlösung nicht in der Kälte, wohl aber in der Wärme allmählich aufgenommen. Es ist zu vermuthen, dass der Körper die Zusammensetzung eines Pulegonmalonamid-anhydrids hat.

*Ueberführung des Pulegoncyanessigsäureanhydrids in
Pulegonmalonsäuredilacton.*

Man versetzt den aus 4 g Natrium und 19 g Cyanessigester gebildeten und in 125 g Benzol suspendirten Natriumcyanessigester mit 25 g Pulegon, kocht die Mischung sechs Stunden und destillirt das Benzol ab. Dann fügt man 60 g 50procentige Kalilauge hinzu und stellt durch Verdünnung mit 350 ccm Alkohol und 250 ccm Wasser eine homogene Lösung her, um diese dann auf freiem Feuer am Rückflusskühler bis

zur Beendigung der Ammoniakentwicklung zu kochen; hierzu bedarf es ungefähr 25 Stunden. Dann destillirt man den Alkohol ab, zieht die Flüssigkeit mit Aether aus, um die eventuell vorhandenen, nicht sauren Bestandtheile daraus zu entfernen, und säuert mit verdünnter Salzsäure an. Es scheidet sich ein gelbbraunes Oel aus, welches nach mehrtägigem Stehen allmählich fest wird. Der feste Körper hinterlässt nach wiederholtem Verreiben mit Ammoniumcarbonatlösung fast farblose Krystallnadeln von Dilacton, welches sich aus Alkohol umkrystallisiren lässt und bei $103-104^{\circ}$ schmilzt; es löst sich kaum in kalter Sodalösung, wohl aber in kochender. Die alkalische Lösung ist gegen Kaliumpermanganat in der Kälte beständig.

I. 0,1744 g Dilacton gaben 0,4186 CO_2 und 0,1196 H_2O .

II. 0,0872 g Dilacton „ 0,2088 CO_2 „ 0,0590 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	65,51	65,45	65,31
H	7,56	7,67	7,68

Aus der zurückgebliebenen Ammoniumcarbonatlösung liessen sich durch Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure 8 g eines zähen, braunen Körpers ausfällen, der nicht erstarrte.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Pulegon.

9 g in 90 g Benzol suspendirtes Natrium werden mit 22,5 g absolutem Alkohol vermischt. Nach zweistündigem Kochen im Wasserbade und nach dem Erkalten versetzt man die weisse Masse von Natriumäthylat mit 50 g Pulegon und lässt die Mischung, welche sich sofort braunroth färbt, 14 Tage im verschlossenen Kolben stehen. Es bildet sich ein dicker, rothbrauner Absatz unter einer gleichfarbigen Flüssigkeit. Man schüttelt mit verdünnter Essigsäure und Aether, trocknet die Benzol-Aetherlösung über geglühter Pottasche und destillirt das erhaltene Oel im Vacuum unter 19 mm Druck.

Vorlauf:	80—111°	6,5 g	gelb, dünnflüssig.
Zwischenlauf:	115—195°	2,5 g	} gelb, dickflüssig.
Hauptlauf:	207—210°	27,5 g	
Nachlauf:	260—270°	6,0 g	kaum mehr flüssig.
Rückstand:		10,0 g	braunrothe, klare, dicke Masse.

Wenn man die Flüssigkeit, anstatt sie 14 Tage stehen zu lassen, vier Stunden im Wasserbade kocht, so erhält man eine dunkelrothbraune Lösung, deren rückständiges Oel nach dem Schütteln der ätherischen Lösung mit Thierkohle bei 17,5 mm Druck folgende Fractionen giebt:

Vorlauf:	88— 96°	5,0 g	hellgelb, dickflüssig.
Zwischenlauf:	96—193°	2,5 g	dunkelgelb, dickflüssig.
Hauptlauf:	196—205°	15,0 g	gelbgrün; kaum mehr flüssig.
Rückstand:		13,0 g	braun, fest.

Bei 85° treten Nebel auf, welche während der ganzen Destillation fortdauern. Der Hauptlauf wurde zur weiteren Reinigung nochmals destillirt; 20 mm Druck.

α .	198°	1,5 g.	
β .	200—204°	6,5 g	} hellgelb, grünlich fluorescirend.
γ .	204—208°	5,0 g	

Von γ wurden zur Molekulargewichtsbestimmung 0,2852 g in 12,85 g Benzol gelöst. Gefrierpunktserniedrigung 0,418°.

Berechnet für	Gefunden
$C_{20}H_{30}O$ (?)	

Molgew.	286	270,7
---------	-----	-------

I. 0,2431 g gaben 0,7430 CO_2 und 0,2380 H_2O .

II. 0,2731 g „ 0,8395 CO_2 „ 0,2730 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
	$C_{20}H_{30}O$ (?)	I.	II.
C	83,92	83,39	83,83
H	10,49	10,96	11,09

1) 3,4530 g gelöst in 33,33 ccm 96procentigem Alkohol.

2) 3,5300 g „ „ 33,33 ccm 96procentigem Alkohol.

1) $c = 10,359$; $l = 1,0$; $\alpha = +3,13^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = +30,23^\circ$.

2) $c = 15,59$; $l = 1,0$; $\alpha = +3,27^\circ$; $[\alpha]_{20}^D = +30,92^\circ$.

Beim Titriren von 0,60 g der in Chloroform gelösten Substanz mit einer zehnprocentigen Bromlösung wurde die gelbe Lösung zunächst grünlich und ging in eine immer dunklere Färbung über, bis nach Zusatz von 2,18 ccm ein Umschlag eintrat, indem die Flüssigkeit hellgelb wurde und nach 3,28 ccm Bromlösung einen Stich ins Rothe erhielt unter Bromwasserstoffentwicklung.

Wahrscheinlich ist die Verbindung durch Condensation von zwei Mol. Pulegon entstanden.

Verhalten einiger dem Pulegon nahestehender Ketone gegen Natriummalonester.

Die Versuche wurden in der Absicht unternommen, andere charakteristische Ketodilactone aus Ringketonen darzustellen. Indessen gelang dies einigermassen nur bei Benzalmenthon²⁵⁾, während die Versuche mit Tanacetone, Dihydrocarvon²⁶⁾ (aus d-Carvon und Zinkstaub), Caron²⁷⁾ und Campherphoron völlig negativ ausfielen. Experimentelle Einzelheiten sind in der Dissertation von W. König²⁸⁾ beschrieben.

Ketodilactonbildung durch Malonsäureanlagerung wurde ausser beim Pulegon noch beim Mesityloxyd²⁹⁾ beobachtet. Beim Mesityloxyd bildet sich jedoch hauptsächlich Hydroresorcin, und Dilacton tritt in sehr untergeordneter Menge auf. Beim Pulegon fehlt umgekehrt das Hydroresorcin und das Dilacton ist Hauptreactionsproduct.

²⁵⁾ Wallach, diese Annalen **305**, 261 (1899); Haller, Compt. rend. **130**, 688 (1900).

²⁶⁾ Wallach, diese Annalen **275**, 115 (1893).

²⁷⁾ von Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1919 (1894).

²⁸⁾ Halle a. S. 1900.

²⁹⁾ Diese Annalen **304**, 1 (1899).