

# JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

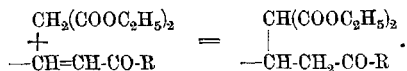
304. Band.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität  
Halle a. S.

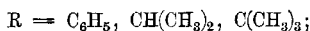
Ueber die Einwirkung von Malonsäureester auf  
ungesättigte Ketone;  
von *D. Vorländer* und *S. Gärtner*.

Bei der Einwirkung von Malonsäureester auf  $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone entstehen durch directe Anlagerung des Esters an die Doppelbindung des Ketons  $\delta$ -Ketonsäuren oder Hydroresorcinderivate <sup>1)</sup>.

Im Allgemeinen verläuft die Reaction nach folgendem Schema:



Im Besonderen bilden sich  $\delta$ -Ketonsäuren, wenn R zur Condensation unter Alkoholabspaltung nicht befähigt ist, z. B.



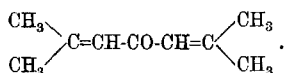
dagegen entstehen Hydroresorcinderivate, wenn R in der Form von  $\text{CH}_3$  oder  $\text{CH}_2$ -Alkyl vorliegt.

Bisher waren bei diesen Synthesen nur Ketone zur Anwendung gekommen, welche *eine* Doppelbindung in offener Kohlenstoffkette enthielten.

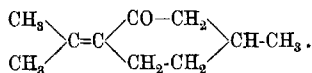
<sup>1)</sup> Vorländer, diese Annalen **294**, 253; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2054 und **30**, 2271.

In der vorliegenden Arbeit wird Malonsäureester an Ketone angelagert, in welchen *zwei* Doppelbindungen in offener Kette vorhanden sind, oder in welchen die Doppelbindung mit einem Kohlenstoffringe in Verbindung steht.

Als Ketone der ersten Art kennt man Dibenzalaceton und seine Verwandten, ferner Acetophoron:



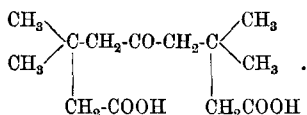
Als Ketone der letzteren Art muss man nach Semmler<sup>2)</sup> und Wallach<sup>3)</sup> das Pulegon auffassen,



Die ersten Versuche betrafen das *Dibenzalaceton*; es gelang jedoch nicht, Producte einheitlicher und gut definirbarer Natur zu erhalten.

Günstiger waren die Resultate bei dem *Phoron*.

In *absolut ätherischer oder benzolischer Lösung* lagern sich *zwei Moleküle Malonester* an das Keton an. Nach der Verseifung und Kohlensäureabspaltung gewinnt man als Hauptproduct eine Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5$ , welche ihrem Verhalten zufolge als normales Reactionsproduct, als *Phorondiessigsäure* anzusehen ist:

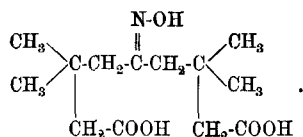


Es liegt eine gesättigte Säure vor, da sie Brom nicht zu addiren und kalte Permanganatlösung nicht zu entfärben vermag. Ihre zweibasige Natur ist durch Titration, durch Ueberführung in einen Dimethylester und durch Analyse der Salze festgestellt worden.

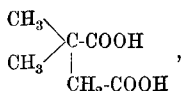
Die Anwesenheit des Carbonyls ergibt sich aus der Existenz der Oximidosäure:

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3515.

<sup>3)</sup> Diese Annalen **289**, 337.

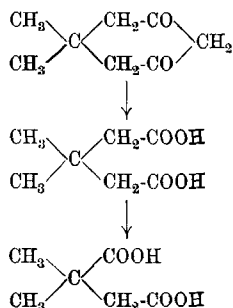


Bei der Oxydation mit warmer Permanganatlösung entsteht aus Phorondiessigsäure *asymmetrische Dimethylbernsteinsäure*,



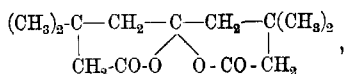
woraus man folgern darf, dass der Malonsäurerest an das  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Phorons getreten ist.

Eigentlich müsste bei vorsichtiger Oxydation eine Mischung gleicher Moleküle asymmetrischer Dimethylbernsteinsäure und  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure entstehen; doch wird die letztere, wie sich durch *Oxydation von Dimethylhydroresorcin* zeigen lässt, leicht zu asymmetrischer Dimethylbernsteinsäure verbrannt:

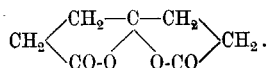


Die Oxydation des Dimethylhydroresorcins kann zur *Darstellung der asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure* dienen.

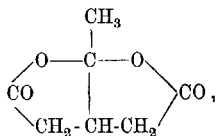
Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid spaltet Phorondiessigsäure ein Molekül Wasser ab und geht in ein neutral reagirendes Anhydrid über, welchem wohl die folgende Constitution zukommt:



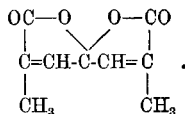
in Analogie mit dem von Volhard eingehend untersuchten Ketodilacton der Acetondiessigsäure<sup>4)</sup>,



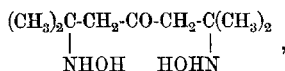
Ähnliche Anhydride sind in letzter Zeit mehrfach dargestellt worden: das Dilacton der  $\beta$ -Acetylglutarsäure von Emery<sup>5)</sup>,



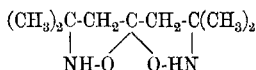
das Anhydrid der Acetondibrenztraubensäure von Doebner<sup>6)</sup>,



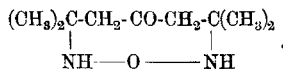
Ferner beschreibt Harries das Anhydrid einer aus Hydroxylamin und Phoron entstandenen Verbindung<sup>7)</sup>:



welches wahrscheinlich folgendermassen constituirt ist:



und nicht



Bei der Einwirkung von Malonester auf Phoron findet nicht nur eine Anlagerung statt, sondern das Phoron wird auch in Gegenwart des Natriummalonesters mehr oder weniger gespalten. Dies zeigt sich am deutlichsten, wenn man an

<sup>4)</sup> Diese Annalen **253**, 229 und **267**, 48.

<sup>5)</sup> Diese Annalen **295**, 94.

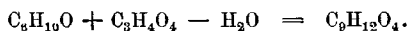
<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 681.

<sup>7)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 230 und 2726.

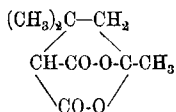
Stelle der ätherischen eine absolut-alkoholische Lösung anwendet. Man gewinnt dann nach der Verseifung als Hauptproduct Dimethylhydroresorcin (43 pC. des angewandten Phorons). Da das Dimethylhydroresorcin nur aus Mesityloxyd entstehen kann, so ist das Phoron offenbar unter *Abspaltung von Mesityloxyd* zerfallen.

Hierdurch wird die Bildung des *Anhydrids*  $C_9H_{12}O_4$ , eines *Nebenproductes der Reaction zwischen Phoron und Malonester* in absolut-ätherischer Lösung, verständlich. Das neutral reagierende Anhydrid, welches sich neben Phorondiessigsäure durch geringere Löslichkeit in verdünntem Weingeist, sowie durch die Fähigkeit zu sublimiren und leicht zu krystallisiren, bemerkbar macht, zeigt den Charakter einer gesättigten Verbindung; es ist in kalter Sodalösung schwer löslich und geht beim Kochen mit Alkalilauge in die zweibasische Säure  $C_9H_{14}O_6$  über. Es schmilzt höher als die Säure, eine Eigenschaft, welche es mit den Anhydriden der Camphersäure und der  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure gemein hat. Es bildet sich auch bei der Darstellung des Dimethylhydroresorcins aus *Mesityloxyd und Malonester*.

Die Verbindung ist ihrer Zusammensetzung nach aus Mesityloxyd und Malonsäure unter Austritt eines Moleküls Wasser entstanden:

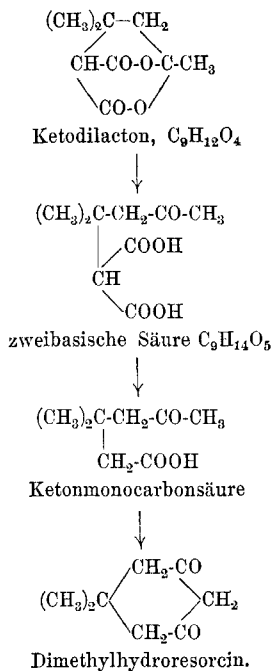


Ihre Constitution kann durch die Formel



veranschaulicht werden.

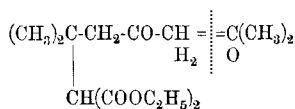
Das Anhydrid verliert, wie neuere Untersuchungen zeigten, beim Erhitzen mit Wasser ein Molekül Kohlendioxyd; es verwandelt sich in eine ölige Ketonmonocarbonsäure, deren Ester unter dem Einflusse von Natriumalkoholat in Dimethylhydroresorcin übergeht:



Das Anhydrid  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$  muss einer eigenartigen, bisher unbekannten Klasse von  $\delta$ -Ketodilactonen zugezählt werden.

Die oben erwähnte ölige Ketonmonocarbonsäure, die  *$\beta\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -acetobuttersäure*, liess sich aus dem rohen Säuregemisch, wie es bei der Reaction zwischen Phoron und Malonester in ätherischer Lösung entsteht, durch Esterificiren und durch Fractioniren im Vacuum abscheiden.

Ob diese Säure direct aus Mesityloxyd oder bei der Verseifung mit Kalilauge aus einem ungesättigten, nicht aufgefundenen Zwischenproducte der Vereinigung von Phoron mit Malonester

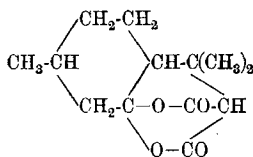


hervorgeht, bleibt unentschieden.

Die Verseifung der Ester musste stets bei Zimmertemperatur vorgenommen werden, weil beim Kochen mit der Alkalilauge aus Phoron und Malonester eine andere, schön krySTALLISIRENDE Säure (Schmelzpunkt gegen  $150^{\circ}$ ) entstand, welche noch nicht näher untersucht ist.

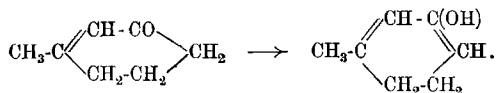
Ähnliche Versuche, wie mit Acetophoron, haben wir mit *Pulegon* und *Methylcyclohexenon* angestellt, in der Absicht, das Verhalten cyklischer  $\alpha\beta$ -ungesättigter Ketone gegen Malonester zu prüfen.

Aus *Pulegon* bildet sich als Hauptproduct ausser einer Säure das in Alkalicarbonat schwer lösliche Anhydrid,  $C_{13}H_{18}O_4$ , einer zweibasischen Säure, welche sich bereits beim Trocknen im Exsiccator in das Anhydrid zurückverwandelt. Unsere bisherigen Beobachtungen lassen darauf schliessen, dass hier ein Ketodilacton derselben Art



vorliegt, wie es bei der Reaction zwischen Malonester und Phoron oder Mesityloxyd auftritt.

*Methylcyclohexenon* reagirt unter den üblichen Bedingungen in alkoholischer oder ätherischer Lösung nicht mit Natriummalonsäureester. Es ist wahrscheinlich, dass das Ringketon sich gegen den enolisirend wirkenden Natriummalonsäureester verhält wie ein ungesättigter Alkohol:



Callenbach<sup>8)</sup> hat im vergangenen Jahre die zu diesen beiden Formeln gehörigen Carbonsäureester beschrieben, und es liegen einige Angaben von Knoevenagel<sup>9)</sup> vor, denen zu

<sup>8)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 639.

<sup>9)</sup> Diese Annalen **297**, 12.

Folge das Methylcyclohexenon selbst sowohl in der Ketoform als auch in der Enolform zu existiren vermag.

## Experimenteller Theil.

### Acetophoron und Malonsäureester.

Das Verhalten von Malonsäureester gegen Phoron ist verschieden, je nachdem eine absolut-alkoholische Lösung von Natriummalonester oder eine absolut-ätherische Suspension desselben zur Anwendung kommt. In alkoholischer Lösung wird das Phoron gespalten, so dass die Reaction hauptsächlich zur Bildung von Dimethylhydroresorcin führt, dem Condensationsproducte von Mesityloxyd und Malonester. In ätherischer Lösung entsteht ein Gemisch mehrerer Ester, aus welchen wir nach der Verseifung in der Kälte und nach der Kohlensäureabspaltung die folgenden Producte gewinnen konnten:

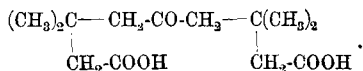
1) Die zweibasische Phorondiessigsäure,  $C_{13}H_{22}O_5$ , als Hauptproduct.

2) Das Anhydrid,  $C_9H_{12}O_4$ , der zweibasischen Säure  $C_9H_{14}O_5$ .

3) Die  $\delta$ -Ketonsäure,  $\beta\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -acetobuttersäure,  $C_8H_{14}O_3$ .

Der Verlauf der Reaction ist sehr abhängig von der Reinheit der angewandten Reagentien. Ein Ueberschuss von Malonsäureester (etwa ein Zehntel der theoretischen Menge) ist erforderlich, da bei auch nur wenig überschüssigem Natrium eine grosse Menge harziger Verbindungen entsteht, die die Reindarstellung der Säure unmöglich machen.

#### *Phorondiessigsäure,*



Zu einer Suspension von zwei Molekülen Natriummalonsäureäthylester in absolutem Aether (oder Benzol) setzt man



ein Molekül Phoron und erwärmt die Mischung 24 Stunden zum Sieden des Aethers. Es ist zweckmässig öfter umzuschütteln, da der Natriummalonester sich zu grossen Klumpen zusammenballt; doch geht er auch bei anhaltendem Kochen und Schütteln nie ganz in Lösung. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelblichweisser Brei, der mit Wasser und Weingeist aufgenommen und mit kalter, concentrirter Natronlauge (das Vierfache der auf Malonester berechneten Menge) vermischt wird.

Nach etwa 14 tägigem Stehen der homogenen Lösung ist die Verseifung beendet. Man lässt den Alkohol freiwillig abdunsten, verdünnt mit Wasser und entzieht der Flüssigkeit alle in Alkali unlöslichen Substanzen durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether, der, wenn die Reaction günstig verlaufen ist, wenig Oel, im anderen Falle grössere Mengen braunen Harzes aufnimmt.

Man versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Reaction auf Methylorange und gewinnt das Reactionsproduct durch Extraction mit Aether. Dieser hinterlässt beim Abdestilliren ein dickflüssiges, bräunliches Oel, dass man zur Kohlensäureabspaltung vier bis sechs Stunden im Oelbade auf 130—150° erhitzt. Das Product erstarrt entweder bald, oder erst nach tagelangem Stehen im Exsiccator, je nachdem es mehr oder weniger ölige Bestandtheile enthält.

Im besten Falle besteht die krystallinische Masse nur aus Phorondiessigsäure und man erhält 21 g derselben aus 13,8 g Phoron. Sonst enthielt die Masse eine Mischung von Oel, der erwähnten Säure und dem Anhydrid  $C_9H_{12}O_4$ , von denen das letztere beim Verreiben mit etwa 30 procentigem Weingeist in Gestalt weisser Prismen zurückbleibt.

Der alkoholische Auszug wird eingedampft und der Rückstand aus kochendem, essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Es gelingt so, die Phorondiessigsäure von öligen Bestandtheilen zu trennen und schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen.

Die Ausbeute an rohem Säuregemisch erreicht in den meisten Fällen kaum das Gewicht des angewandten Phorons. Aus dem Rohproducte gewinnt man etwa 5 pC. Anhydrid  $C_9H_{12}O_4$  und 55—60 pC. reine Säure.

|   | Berechnet für<br>$C_{13}H_{22}O_5$ | Gefunden |       |       |       |       |
|---|------------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|
|   |                                    | I.       | II.   | III.  | IV.   | V.    |
| C | 60,46                              | 59,78    | 59,89 | 60,78 | 59,48 | 60,75 |
| H | 8,53                               | 9,34     | 8,60  | 8,78  | 8,66  | 8,81  |

Die Säure krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden Blättchen oder langen, flachen Nadeln, ist leicht löslich in kaltem Alkalicarbonat und Alkalilauge, durch Mineralsäuren und Essigsäure daraus wieder fällbar, ferner leicht löslich in Weingeist, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff. Schmelzp.  $110^{\circ}$ .

Die Titration zeigt, dass die Säure zweibasisch ist:

|              | Berechnet | Gefunden |     |
|--------------|-----------|----------|-----|
| Aequiv.-Gew. | 129       | 131      | 132 |

Um den gesättigten oder ungesättigten Charakter der Verbindung festzustellen, wurde ihr Verhalten gegen Brom geprüft. Sie erwies sich in einer Lösung von Chloroform als beständig gegen das Halogen. Die Farbe des Broms verschwindet nicht und es entweicht kein Bromwasserstoffgas. Nach mehrtägigem Stehen hinterlässt das Chloroform ein dickes Oel, welches allmählich fest wird. Man kocht den Rückstand mit Schwefelkohlenstoff aus und krystallisirt ihn aus heissem Wasser um. Das Product besteht aus unveränderter Säure vom Schmelzpunkt  $110^{\circ}$ . Die Säure ist ferner recht beständig gegen kalte, alkalische Permanganatlösung, deren Farbe selbst nach mehreren Minuten nicht verschwindet.

### *Baryumsalz.*

Eine concentrirte, wässrige Lösung der Säure versetzt man kochendheiss mit reinem Baryumcarbonat bis zur neutralen Reaction. Vom Ungelösten filtrirt man noch heiss ab und engt das Filtrat zunächst auf dem Wasserbade, dann durch Ver-

dunsten im Vacuum ein. Das Baryumsalz scheidet sich in tafelförmigen Prismen ab; es enthält drei Moleküle Krystallwasser, welche oberhalb 100° entweichen.

0,8498 g, lufttrocken, verloren 0,0952 Wasser.

0,2376 g desselben gaben 0,1244 BaSO<sub>4</sub>.

|                    | Berechnet für  | Gefunden |
|--------------------|--|----------|
|                    | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Ba + 3 H <sub>2</sub> O |          |
| 3 H <sub>2</sub> O | 12,08  | 11,20    |
| Ba                 | 30,65  | 30,78    |

I. 0,1920 g, entwässert, gaben 0,1118 BaSO<sub>4</sub>.

II. 0,1551 g, „ „ 0,0908 BaSO<sub>4</sub>.

|    | Berechnet für                                     | Gefunden |       |
|----|---|----------|-------|
|    | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Ba | I.       | II.   |
| Ba | 34,85   | 34,22    | 34,42 |

### Silbersalz.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Natriumsalzes der Säure mit Silbernitratlösung, so fällt sofort das gegen Licht beständige, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Silbersalz krystallinisch aus.

|    | Berechnet für  | Gefunden |
|----|--|----------|
|    | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> Ag <sub>2</sub> |          |
| Ag | 45,57  | 45,55    |

### Dimethylester der Phorondiessigsäure.

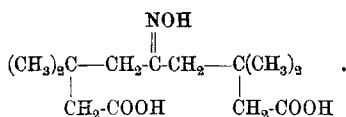
Der Methylester wurde durch mehrstündiges Kochen von 14 g Säure mit 75 ccm Methylalkohol und 7 ccm concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Er siedet bei 183—184° unter 25 mm Druck.

|   | Berechnet für                                  | Gefunden |       |
|---|--|----------|-------|
|   | C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> | I.       | II.   |
| C | 62,94  | 62,50    | 62,70 |
| H | 9,09   | 9,52     | 9,60  |

Molekulargewicht in Naphthalinlösung gefunden 262, berechnet 286.

Der Ester reagirt mit alkoholfreiem Natriumäthylat in Gegenwart von absolutem Aether; es entsteht jedoch kein Dimethylhydroresorcin.

*Oximidosäure,*

Man erhitzt eine wässrig-alkoholische Lösung von drei Molekülen freiem Hydroxylamin und einem Molekül Säure etwa fünf Stunden im Wasserbade. Nach dem Verjagen des Alkohols fällt ein dickes, braunes Oel zu Boden, das sich der mit Salzsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit mit Aether entziehen lässt. Nach dem Abdunsten des Aethers erstarrt der Rückstand vollständig. Die Oximidosäure krystallisirt aus heissem Wasser in büschelförmig gruppirten Prismen. Schmelzp. 141—143°. Ihre wässrige Lösung reagirt sauer. Sie löst sich leicht in Alkohol, reichlich in Aether. Von Sodalösung und Natronlauge wird sie aufgenommen und durch Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällt.

|   | Berechnet für<br>$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ | Gefunden |       |       |
|---|--|----------|-------|-------|
|   |  | I.       | II.   | III.  |
| C | 57,14  | 57,24    | 57,08 | 56,91 |
| H | 8,42   | 8,98     | 8,95  | 8,97  |
| N | 5,12   | 5,79     | —     | —     |

Äquivalentgewicht durch Titration gefunden 137, berechnet 136.

Durch Kochen der Oximidosäure mit Chlorwasserstoffsäure (1 : 1) wird die ursprüngliche Säure regenerirt, und die Flüssigkeit reducirt nach dem Versetzen mit Alkali Fehling'sche Lösung.

*Anhydrid der Phorondiessigsäure.*

Das Anhydrid wird dargestellt durch etwa dreistündiges Kochen der Säure mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid. Man destillirt das überschüssige Essigsäureanhydrid im Vacuum ab, und aus den oberhalb 160° bei 30 mm Druck siedenden Oelen scheiden sich in der Kälte Krystalle des Anhydrids aus. Die Hauptmenge geht bei 200—220° über und erstarrt fast vollständig krystallinisch.

Durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid erleidet die Phorondiessigsäure eine Zersetzung: es entsteht ein anderes Anhydrid, das gegen  $130^{\circ}$  schmilzt, und die Menge des harzigen, nicht destillirbaren Rückstandes der Destillation mehrt sich. Das krystallinische, aus den Fractionen von  $160$ — $220^{\circ}$  gewonnene Anhydrid wurde von anhaftenden Oelen durch Abpressen zwischen Thontellern im Exsiccator befreit und durch Abdunsten einer Lösung in Schwefelkohlenstoff oder durch Umkrystallisiren aus warmem Petroläther gereinigt. Man erhält es so in Form weisser Tafeln. Schmelzp.  $49^{\circ}$ .

|   | Berechnet für     | Gefunden |
|---|-------------------|----------|
|   | $C_{13}H_{20}O_4$ |          |
| C | 65,00             | 64,19    |
| H | 8,33              | 8,55     |

Molekulargewicht in Naphtalinlösung: gefunden 230 und 231, berechnet 240.

Das Anhydrid löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Es reagirt in Berührung mit Wasser neutral und nimmt erst bei wochenlangem Stehen mit Wasser saure Reaction an. In kochendem Wasser ist es etwas löslich und mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig. Von kalter Soda- lösung und Natronlauge wird es kaum aufgenommen und geht erst bei anhaltendem Kochen mit der Lauge allmählich in Lösung.

#### *Verhalten der Phorondiessigsäure gegen Acetylchlorid.*

Die Säure löst sich in kaltem Acetylchlorid nicht sofort auf, sondern erst nach kurzem Aufkochen tritt Lösung ein. Lässt man diese Lösung im Vacuumexsiccator abdunsten, so bleibt die Säure unverändert zurück.

Nach fünf- bis sechsstündigem Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid bildet sich das oben beschriebene Anhydrid. Schmelzp.  $49^{\circ}$ .

#### *Oxydation der Phorondiessigsäure mit Kaliumpermanganat.*

Da die Säure von kalter Permanganatlösung nur sehr langsam angegriffen wird, so musste die Oxydation in der Wärme

vorgenommen werden. Doch selbst dann, bei 45°, blieb ein grosser Theil der Säure unverändert, als die Menge Permanganat angewendet wurde, welche zu einer Spaltung in asymmetrische Dimethylbernsteinsäure und  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure hätte hinreichend sein müssen.

Schliesslich haben wir 10 g Säure in 1,5 Liter Wasser gelöst und anfangs bei 70—85°, zuletzt bei 90—100° in Gegenwart von Soda mit soviel 0,8 procentiger Permanganatlösung allmählich versetzt, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwand. Die filtrirte, eingeeengte und angesäuerte Flüssigkeit schüttelt man wiederholt mit Essigäther aus; nach dessen Verdunsten bleibt eine bei 130—135° schmelzende Säure zurück (8,4 g), welche durch Fällung der wässrigen Lösung mit heisser Kalkmilch in das in kochendem Wasser schwer lösliche Calciumsalz verwandelt wurde. Beim Erkalten der Lösung des Calciumsalzes in wenig warmer Salzsäure krystallisirt nahezu reine *asymmetrische Dimethylbernsteinsäure* aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzp. 139° zeigt. Aus den salzsauren Mutterlaugen gewinnt man den Rest der Säure durch Ausschütteln mit Essigäther.

|   | Berechnet für  | Gefunden |
|---|----------------|----------|
|   | $C_6H_{10}O_4$ |          |
| C | 49,31          | 49,29    |
| H | 6,95           | 7,09     |

Aequivalentgewicht durch Titration gefunden 77, berechnet für  $C_6H_{10}O_4$  73.

Die Säure ist identisch mit der auf anderem Wege erhaltenen asymmetrischen Dimethylbernsteinsäure. Sie geht beim Erwärmen mit Acetylchlorid in das Anhydrid über, welches bei 115—125° unter 25 mm Druck siedet und bei 29° schmilzt. Die bekannte Anilsäure fällt auf Zusatz von Anilin zu der Lösung des Anhydrids in Benzol aus.

Im Filtrat des durch Kalkmilch gefällten Calciumsalzes suchten wir nach Nebenproducten der Oxydation, im Besonderen nach der niedriger schmelzenden  $\beta\beta$ -Dimethylglutar-

säure<sup>10)</sup>, fanden jedoch nur eine kleine Menge unveränderter Phorondiessigsäure.

*Darstellung von asymmetrischer Dimethylbernsteinsäure aus Dimethylhydroresorcin.*

Man fügt zu der Lösung von 10 g Dimethylhydroresorcin und 30 g Krystallsoda in einem Liter Wasser nach und nach bei 40—50° eine Lösung von 52 g Kaliumpermanganat in etwa 3,5 Liter Wasser. Wenn die rothe Farbe nicht mehr verschwindet, engt man das Filtrat vom Mangansuperoxyd auf ein kleines Volum ein, übersättigt mit Salzsäure und entzieht der Flüssigkeit die Dimethylbernsteinsäure durch Ausschütteln mit Essigäther. Die rohe Säure reagirt nicht mit Eisenchlorid (Abwesenheit von Hydroresorcin) und löst sich beim Verreiben mit Wasser zum grössten Theile leicht auf. Nur eine geringe Menge eines aus wässrigem Alkohol krystallisirenden Körpers (0,1 g, Schmelzp. 174—175°) bleibt zurück.

Der wässrige Auszug hinterlässt 9 g Dimethylbernsteinsäure (Schmelzpunkt etwa 133°), welche mit Hilfe des in heissem Wasser wenig löslichen Baryumsalzes und durch Umkrystallisiren aus Benzol vollkommen gereinigt werden kann. Sie schmilzt dann bei 138—139°.

Aequivalentgewicht durch Titration gefunden 74, berechnet für  $C_6H_{10}O_4$  73.

Ein Theil des Baryumsalzes wurde in das *Silbersalz* übergeführt.

|    | Berechnet für<br>$C_6H_8O_4Ag_2$ | Gefunden |
|----|----------------------------------|----------|
| C  | 20,00                            | 20,18    |
| H  | 2,22                             | 2,86     |
| Ag | 60,00                            | 60,00    |

Es ist der Versuch gemacht worden, in dem rohen Oxydationsproducte, besonders in der unscharf schmelzenden Säure, welche aus den Mutterlaugen von der Krystallisation des

<sup>10)</sup> Auwers, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 1132.

Baryumsalzes gewonnen wird,  $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure aufzufinden. Das Anhydrid derselben schmilzt nach Auwers bei  $124^{\circ}$ . Die Anhydride schienen daher zur Trennung der dimethylirten Bernsteinsäure von der Glutarsäure geeignet zu sein. Es gelang jedoch nicht, durch Destillation des rohen Anhydrids im Vacuum eine Säure von den Eigenschaften der Dimethylglutarsäure zu isoliren.

*Anhydrid*  $C_9H_{12}O_4$ ; *Bildung aus Phoron und Malonsäureester.*

Wiederholt beobachtet man bei der Darstellung der Phorondiessigsäure neben dieser einen zweiten Körper. Schon bei der Kohlensäureabspaltung macht er sich bemerkbar durch Sublimation an die kälteren Theile des Gefässes. Er ist wenig löslich in verdünntem Weingeist, unlöslich in kalter Sodalösung und kann so von der leicht löslichen Säure getrennt werden. Aus kochendem Weingeist oder Wasser krystallisirt er in weissen Prismen oder Nadeln. Schmelzp.  $135^{\circ}$ . Der Körper ist das Anhydrid einer zweibasischen Säure  $C_9H_{14}O_5$ . Die Menge desselben beträgt in keinem Falle mehr als 5 pC. des angewandten Phorons.

|   | Berechnet für  | Gefunden |       |
|---|----------------|----------|-------|
|   | $C_9H_{12}O_4$ | I.       | II.   |
| C | 58,69          | 58,52    | 58,72 |
| H | 6,52           | 7,17     | 6,93  |

Molekulargewicht in Naphtalinlösung gefunden 195, berechnet 184.

Die Verbindung reagirt in wässriger Lösung neutral und reducirt alkalische Permanganatlösung nicht. Sie löst sich in Benzol, Aether u. a. Von warmer Natronlauge und Sodalösung wird sie allmählich aufgenommen und durch Salzsäure nicht wieder gefällt.

0,1942 g wurden mit 50 ccm Natronlauge (Factor 0,065) zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und mit 21,8 ccm Salpetersäure (Factor 0,066) auf neutrale Reaction titirt.

|                    | Berechnet für  | Gefunden |
|--------------------|----------------|----------|
|                    | $C_9H_{12}O_4$ |          |
| Aequivalentgewicht | 92             | 93       |



Nach dem Erhitzen mit Alkalilauge entzieht Aether der salzsauren Flüssigkeit eine ölige Säure, welche im Vacuum-exsiccator krystallinisch erstarrt. Schmelzpunkt gegen  $96^{\circ}$ .

|   | Berechnet für  | Gefunden |       |
|---|----------------|----------|-------|
|   | $C_9H_{14}O_5$ | I.       | II.   |
| C | 53,46          | 53,27    | 53,18 |
| H | 6,96           | 7,36     | 7,29  |

Die Säure ist der Titration zufolge zweibasisch:

Aequivalentgewicht gefunden I. 102, II. 102, berechnet 101.

Sie ist mit stark saurer Reaction leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol, löslich auch in Aether und Chloroform, weniger in Benzol.

Sie reagirt ebenso wie das Anhydrid nicht mit Eisenchlorid und ist gegen Permanganat beständig. Erhitzt man sie einige Zeit über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie Wasser ab und die Flüssigkeit erstarrt zu dem bei  $135^{\circ}$  schmelzenden Anhydrid. Desgleichen tritt die Rückverwandlung der Säure in das Anhydrid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid ein.

Eine durch Natronlange neutralisirte Lösung der Säure giebt mit Calcium-, Strontium- oder Baryumchloridlösungen Niederschläge, besonders leicht beim Kochen. Nach Zusatz von Barytwasser zur Säurelösung scheidet sich das Baryumsalz in kleinen, prismatischen Krystallen aus. Das Silbersalz ist krystallinisch und lichtbeständig.

|    | Berechnet für      | Gefunden |       |
|----|--------------------|----------|-------|
|    | $C_9H_{12}O_5Ag_2$ | I.       | II.   |
| Ag | 51,92              | 51,65    | 51,52 |

*Anhydrid*  $C_9H_{12}O_4$ ; *Bildung aus Mesityloxyd und Malonsäureester.*

Dasselbe Anhydrid  $C_9H_{12}O_4$  entsteht als Nebenproduct bei der Darstellung von Dimethylhydroresorcin aus Mesityloxyd und Natriummalonester.

Wenn man das Hydroresorcin nach der von Vorländer und Erig<sup>11)</sup> gegebenen Vorschrift darstellt, so bleibt zuletzt

<sup>11)</sup> Diese Annalen **294**, 314.

Annalen der Chemie **304**. Bd.

nach der Verseifung und Kohlensäureabspaltung die mineral-saure Mutterlauge des Dimethylhydroresorcins, aus welcher auffallender Weise durch Formaldehydlösung die charakteristische Methylenverbindung (Schmelzp. 189°) nicht in reiner Form gefällt werden konnte. An Stelle der letzteren erhielt man einen anderen, wenn auch ähnlichen Körper, der sich als nicht einheitlich erwies. Dies gab den Anlass zur Aufsuchung der Nebenproducte.

Man löst 46 g Natrium in der fünfzehnfachen Menge absoluten Alkohols und giebt 350 g Malonsäureester und 200 g Mesityloxyd zu. Die Mischung wird zwei Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, man lässt erkalten und verseift den entstandenen Ester durch Zusatz überschüssiger, concentrirter Natronlauge. Nach vierzehntägigem Stehen wird die mit Schwefelsäure neutralisirte Flüssigkeit eingedampft, siedend-heiss mit Schwefelsäure übersättigt und wenige Minuten zum Kochen erhitzt. Wenn die lebhaft Kohlensäureentwicklung beendet ist, überlässt man die Flüssigkeit der Abkühlung und Krystallisation. Das Dimethylhydroresorcin gewinnt man, wie immer, in guter Ausbeute (238 g).

Die saure Mutterlauge wird nun wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, welcher den Rest des Hydroresorcins und die Säure  $C_9H_{14}O_5$  aufnimmt. Man erhitzt die Mischung kurze Zeit im Oelbade auf 120°, wobei die Säure in das Anhydrid übergeht, und trennt dieses vom Hydroresorcin durch kalte Sodalösung oder durch Verreiben mit stark verdünntem Weingeist. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Anhydrid in schönen, weissen Prismen. Schmelzp. 135°.

|   | Berechnet für  | Gefunden |       |
|---|----------------|----------|-------|
|   | $C_9H_{12}O_4$ | I.       | II.   |
| C | 58,69          | 58,30    | 58,41 |
| H | 6,52           | 6,53     | 7,05  |

Molekulargewicht in Naphtalinlösung gefunden 187, berechnet 184.

Dieses Anhydrid ist in jeder Beziehung identisch mit dem oben beschriebenen Nebenproducte der Einwirkung von Malon-

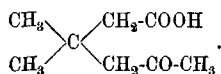
säureester auf Phoron. Beim Erhitzen mit Natronlauge verwandelt es sich in das Natriumsalz der zweibasischen Säure (Schmelzp. 95°), die in kaltem Wasser leicht löslich ist und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das neutrale Anhydrid, Schmelzp. 135°, zurückverwandelt wird.

Die Ausbeuten sind freilich sehr gering. Bei dem beschriebenen Versuche erhielt ich aus 200 g Mesityloxyd 1,5 g, bei einem anderen, in welchem die Verseifung nicht mit kalter, sondern mit kochender alkoholischer Natronlauge ausgeführt war, 7 g, bei einem dritten gar nichts. Ein besseres Darstellungsverfahren des Anhydrids aufzufinden, ist die Aufgabe einer späteren Untersuchung. Die schwankenden und geringen Ausbeuten werden zweifellos dadurch veranlasst, dass das Anhydrid sich beim Erhitzen in Gegenwart von Wasser unter Verlust eines Moleküls Kohlendioxyds in die nun zu beschreibende ölige  $\delta$ -Ketonsäure verwandelt.

0,499 g Anhydrid wurden mit 1 ccm Wasser 12 Stunden auf 170° bis 180° im beiderseitig bajonnetförmig ausgezogenen und geschlossenen Rohre erhitzt und ergaben beim Oeffnen des Rohres 0,118 g CO<sub>2</sub>.

|                 | Berechnet für                                 | Gefunden |
|-----------------|---|----------|
|                 | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub> |          |
| CO <sub>2</sub> | 23,9  | 23,6     |

*$\beta\beta$ -Dimethyl- $\gamma$ -acetobuttersäure,*



Um in dem rohen Säuregemisch, welches bei der Einwirkung von Malonsäureester auf Phoron entsteht, weiterhin nach Nebenproducten zu suchen, wurden 60 g desselben mit 300 ccm Methylalkohol und 20 ccm concentrirter Schwefelsäure esterificirt und die Methylester im Vacuum destillirt.

Unter 15 mm Druck gingen folgende Oele über:

|                    |          |        |
|--------------------|----------|--------|
| I. Siedep.         | 105—115° | 12,9 g |
| II. „              | 115—167° | 4,0 g  |
| III. „             | 167—175° | 16,0 g |
| IV. „              | 175—230° | 2,0 g  |
| Harziger Rückstand |          | 2,0 g. |

Die Fraction I besteht aus dem *Methylester der Säure*  $C_8H_{14}O_3$ , welcher unter gewöhnlichem Druck bei 213—217° siedet. Zur Analyse wurde der bei 215° übergehende Theil verwendet.

|   | Berechnet für<br>$C_8H_{14}O_3$ | Gefunden |       |
|---|---------------------------------|----------|-------|
|   |                                 | I.       | II.   |
| C | 62,79                           | 63,01    | 62,05 |
| H | 9,03                            | 9,58     | 9,46  |

Molekulargewicht in Naphtalinlösung gefunden 162 und 165, berechnet 172.

Der Ester reagirt in Berührung mit Wasser neutral, ist unlöslich in Sodalösung und ziemlich beständig gegen alkalische Permanganatlösung. Die Constitution desselben ergibt sich einfach aus seinem *Verhalten gegen Natriumäthylat*.

Erwärmt man den Ester in absolut-ätherischer Lösung mit alkoholfreiem Natriumalkoholat kurze Zeit im Wasserbade, so entsteht das Natriumsalz des *Dimethylhydroresorcins*, welches mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften — Eisenchloridreaction, Schmelzpunkt gegen 150°, Verhalten gegen Formaldehyd — rein dargestellt wurde. Das Hydroresorcin ist so leicht, besonders mittelst der Formaldehydverbindung nachzuweisen, dass schon wenige Tropfen des Esters (0,4 g) zu dieser Reaction mit Natriumalkoholat (Ueberschuss) ausreichen.

Durch Verseifung geht aus dem Methylester eine *ölige Säure* hervor, die sich gegen Semicarbazid wie eine Keton-säure verhält. Dieselbe ist wohl identisch mit der Säure  $C_8H_{14}O_3$ , welche Bredt und Rübel bei der Oxydation des Isophorons erhalten haben<sup>12)</sup>.

<sup>12)</sup> Diese Annalen **299**, 177 und 187.

Das *Semicarbazon der Säure* fällt krystallinisch aus beim Vermischen der mit Natronlauge neutralisirten Säure mit essigsaurem Semicarbazid. Es krystallisirt aus kochendem Wasser in tafeligen Prismen, ist löslich in Eisessig, wenig löslich in kaltem Wasser, Weingeist, Aether und Essigäther. Es schmilzt bei  $172^{\circ}$  unter Zersetzung. Von Sodalösung wird es aufgenommen, durch verdünnte Salzsäure aus der alkalischen Lösung gefällt und vom Ueberschuss der Salzsäure nicht leicht wieder gelöst.

|   | Berechnet für     | Gefunden |
|---|-------------------|----------|
|   | $C_9H_{17}N_3O_8$ |          |
| N | 19,54             | 19,99    |

Aequivalentgewicht durch Titration gefunden 214, berechnet 215.

Die Fraction III, ein dickflüssiges Oel, enthält den bereits beschriebenen *Methylester der Phorondiessigsäure*.

Aus den oberhalb  $180^{\circ}$  siedenden Oelen scheidet sich beim Stehen ein krystallinischer, gegen  $240^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzender Körper aus, der seiner geringen Menge wegen nicht näher untersucht wurde.

### Pulegon und Malonsäureester.

Lässt man auf eine absolut-ätherische oder -benzolische Suspension von einem Molekül Natriummalonsäureester ein Molekül Pulegon bei der Siedetemperatur des Aethers sechs Stunden lang einwirken, so geht der Natriummalonsäureester vollständig in Lösung. Den nach dem Abdestilliren des Aethers bleibenden Rückstand löst man unter Zusatz von Alkohol in überschüssiger, concentrirter Natronlauge. Die alkalische Flüssigkeit wird nach 14 tägigem Stehen oder nach 20 stündigem Erhitzen im Wasserbade einmal mit Aether durchgeschüttelt, mit Schwefelsäure übersättigt und dann nochmals mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterlässt nach dem Abdestilliren ein Oel, welches beim Vermischen mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung theilweise in Lösung geht, während ein weisser,

neutral reagirender Körper, das Anhydrid  $C_{13}H_{18}O_4$ , ungelöst bleibt. Man erhält 60 g aus 100 g Pulegon<sup>13)</sup>. Das Anhydrid wird wiederholt mit kalter Ammoniumcarbonatlösung verrieben, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schliesslich aus kochendem Wasser, oder aus etwa 30 procentigem Weingeist umkrystallisirt: Prismen, Schmelzp.  $104^0$ . Aus einer heissen Lösung in Petroläther scheiden sich dicke, prismatische Zwillingsskrystalle aus. Es ist in Natronlauge und kochender Sodalösung schwer löslich. In Chloroform, Aether, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigäther löst es sich leicht, weniger in Petroläther.

|   | Berechnet für     | Gefunden |       |       |       |
|---|-------------------|----------|-------|-------|-------|
|   | $C_{13}H_{18}O_4$ | I.       | II.   | III.  | IV.   |
| C | 65,54             | 66,19    | 65,97 | 65,94 | 65,53 |
| H | 7,57              | 7,89     | 7,98  | 7,72  | 7,88  |

Molekulargewicht in Naphtalinlösung gefunden 239 und 236, berechnet 238.

#### *Titration:*

- I. 0,1415 g wurden mit 50,0 ccm Natronlauge (Factor 0,065) zwei Stunden im Wasserbade erhitzt und mit 30,6 ccm Salpetersäure (Factor 0,066) auf neutrale Reaction titirt.
  - II. Ebenso wurden 0,1299 g mit 50,0 ccm derselben Natronlauge erhitzt und mit 32,5 ccm derselben Salpetersäure zurücktitirt.
- Aequivalentgewicht gefunden I. 116, II. 119, berechnet 119.

Durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge verwandelt sich das Anhydrid in das Salz der entsprechenden zweibasischen Säure, welche man der Lösung nach dem Versetzen mit Mineralsäuren durch Aether entziehen kann.

Man erhält ein dickes, in kalter Sodalösung und kochendem Wasser leicht lösliches Oel, dessen wässrige Lösung sauer reagirt. Beim Stehen unter Wasser oder im Exsiccator erstarrt die Substanz nach zwei bis drei Tagen krystallinisch und löst sich nun nicht mehr in Natriumcarbonatlösung auf; die Säure ist unter Wasserabspaltung wieder in das Anhydrid (Schmelzpunkt  $104^0$ ) übergegangen.

<sup>13)</sup> Pulegon von Schimmel & Co. in Leipzig; einmal rectificirt.

Das Verhalten einer Lösung des Anhydrids in Chloroform gegen Brom charakterisirt es als eine gesättigte Verbindung; die Farbe des Broms verschwindet nicht und es entweicht kein Bromwasserstoffgas. Von 0,2 g wurden 0,18 g unverändertes Anhydrid wiedergewonnen. Ebenso wenig wird das Anhydrid von kalter, alkalischer Permanganatlösung angegriffen.

Ein Versuch, Anilin an das in Benzol gelöste Anhydrid anzulagern, verlief resultatlos. Von 4 g blieben 3,5 g unverändert.

Essigsäureanhydrid blieb trotz stundenlangen Kochens ohne Einwirkung.

Beim Erhitzen mit wenig Wasser im Rohre auf 190—200° spaltet sich Kohlendioxyd ab; es entsteht eine einbasische Säure, und hierdurch wird das Anhydrid als ein Derivat der Malonsäure charakterisirt. Mit der weiteren Untersuchung ist Herr A. May zur Zeit beschäftigt.

### **Methylcyclohexenon und Malonsäureester.**

Der Natriummalonsäureester geht beim Kochen mit der absolut-ätherischen Lösung des Methylhexenons (11 g) nicht in Lösung. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde mit Wasser aufgenommen, essigsauer gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Eine grosse Menge unveränderten Methylhexenons geht über.

Um ein Urtheil zu gewinnen, ob überhaupt eine Reaction eingetreten sei oder nicht, wurde einerseits der Rückstand der Wasserdampfdestillation verseift, andererseits das überdestillirte Keton in sein Semicarbazon verwandelt. Die Verseifung ergab nichts; an Semicarbazon dagegen erhielten wir 11 g.

Ein Versuch mit reinem Methylcyclohexenon ergab das Gewicht des angewandten Ketons an Semicarbazon: 2 g Keton lieferten 2 g *Semicarbazon*. Dieses scheidet sich aus kochendem Wasser in kleinen, prismatischen Krystallen aus und schmilzt bei 199—201° unter Zersetzung.

|   | Berechnet für<br>$C_8H_{13}N_3O$ | Gefunden |       |
|---|----------------------------------|----------|-------|
|   |                                  | I.       | II.   |
| C | 57,48                            | 57,70    | —     |
| H | 7,78                             | 8,10     | —     |
| N | 25,15                            | 25,30    | 25,10 |

Der Versuch, das Methylcyclohexenon mit *Kaliummalonsäureester* in absolut-alkoholischer Lösung zu vereinigen, blieb in gleicher Weise erfolglos.

### Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.

#### Ueber Brucin;

von *Nicola Moufang*<sup>1)</sup> und *Julius Tafel*.

(Eingelaufen am 4. October 1898.)

Das Brucin ist in mehreren Arten der Pflanzengattung *Strychnos* gesondert oder in Begleitung von *Strychnin* aufgefunden worden<sup>2)</sup>. Seine Zusammensetzung haben eingehend zuerst *Liebig*<sup>3)</sup> und *Regnault*<sup>4)</sup> untersucht. Letzterer hat ihm auf Grund der Analyse der freien Base sowohl, als einiger Salze die Formel  $C_{48}H_{54}N_4O_4$ , oder nach den heute üblichen Atomzahlen  $C_{24}H_{27}N_2O_4$  zugeschrieben. *Dollfus*<sup>5)</sup> hat die Formel auf Grund der Analyse des Brucinrhodanats in  $C_{46}H_{26}N_2O_8$  resp.  $C_{23}H_{26}N_2O_4$  abgeändert und diese letztere Formel ist durch

<sup>1)</sup> Herr Nicola Moufang hat die nachstehend beschriebenen Versuche unter meiner Leitung als Promotionsarbeit ausgeführt. Der hoffnungsvolle junge Fachgenosse ist leider, nachdem er eben seine Promotionsschrift vollendet hatte, einem Herzschlage erlegen. Ich habe das hinterlassene Manuscript bei der Abfassung dieser Abhandlung benutzt. Tafel.

<sup>2)</sup> Vergl. *Flückiger*, *Arch. d. Pharm.* **230**, 343 ff.

<sup>3)</sup> Diese *Annalen* **26**, 20.

<sup>4)</sup> Diese *Annalen* **26**, 41.

<sup>5)</sup> Diese *Annalen* **65**, 220.