

0.1983 g Subst.: 0.5033 g CO₂, 0.1863 g H₂O.

C₉H₁₆O₂. Ber. C 69.25, H 10.25.

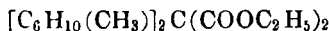
Gef. » 69.19, » 10.44.

Spec. Gewicht $d_{4}^{21^{\circ}} = 0.9827$; $n_D^{21^{\circ}} = 1.4582$.

Hieraus $R^2 = 43.37$. Ber. für C₉H₁₆O₂ = 43.13.

Eine concentrirte Lösung des Ammoniumsalzes dieser Säure giebt Niederschläge mit den Salzen des Baryums, Calciums, Bleis, Quecksilbers und Kupfers.

Bei der Fractionirung des Methylcyclohexanmalonsäureesters wurde in geringer Menge ein Product erhalten, das bei 200—205° (8—10 mm) siedete und der Analyse zufolge dem Di-Methyl-(1)-cyclohexyl-Malonsäureester-(3) von der Formel:



entspricht.

0.1783 g Subst.: 0.4646 g CO₂, 0.1603 g H₂O.

C₂₁H₃₆O₄. Ber. C 71.06, H 9.98.

Gef. » 71.59, » 10.22.

Da das Bromid des Methyl-(1)-cyclohexanols-(3) optisch activ¹⁾ ist, so konnte man erwarten, dass einige von den hier beschriebenen Derivaten gleichfalls optisch activ sein würden, was sich in der That auch bestätigte.

$[\alpha]_D$ für Methyl-(1)-cyclohexanmalonsäureester-(3) = - 3.94°.

$[\alpha]_D$ für Methyl-(1)-cyclohexanessigsäure-(3) = - 7.26°.

Die weitere Untersuchung der hier beschriebenen Säuren wird von uns fortgesetzt werden.

584. N. Zelinsky: Ueber Isomerisation des Dimethylcyclopropylcarbinols.

[Aus dem Labor. für analyt. und organ. Chemie an der Universität Moskau.]

(Eingegangen am 16. November 1901.)

Dieser Alkohol wurde unlängst von mir mit Hilfe der Reaction der Magnesiummethyljodid-Verbindung Grignard's²⁾ auf Acetotrimethylen erhalten.

Um durch Abspaltung der Elemente des Wassers aus diesem Alkohol zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Aethylen-

¹⁾ Zelinsky, diese Berichte 30, 1534 [1897]; vergl. auch Kondakow und J. Schindelmeiser; Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 477.

²⁾ Diese Berichte 34, 2884 [1901].

bindung in der Seitenkette des Trimethylenringes zu gelangen, liess ich auf diesen Alkohol Oxalsäure unter Bedingungen, die von Zelinsky und Zelikow¹⁾ für eine ganze Reihe secundärer und tertiärer Alkohole beschrieben worden sind, einwirken.

Dimethylcyclopropylcarbinol wurde langsam in Gegenwart von überschüssiger krystallisirter Oxalsäure erhitzt. Mit dem Wasser destillirte eine leicht bewegliche, sich mit Wasser nicht mischende Flüssigkeit über, die sich durch angenehmen, erfrischenden Geruch auszeichnete. Diese Substanz wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über Natrium destillirt. Siedetemperatur: 92—93° bei 746 mm Druck.

Die Analyse führte zu folgendem Resultate:

0.1325 g Sbst.: 0.3507 g CO₂, 0.1455 g H₂O.

C₆H₁₂O. Ber. C 72.0, H 12.0.

Gef. C 72.18, H 12.2.

Demnach ist die Zusammensetzung des Körpers unverändert geblieben, die empirische Formel ist dieselbe, seine Constitution muss aber eine andere sein. Dimethylcyclopropylcarbinol siedet bei 123°, sein Isomerisationsproduct dagegen bei 92—93°.

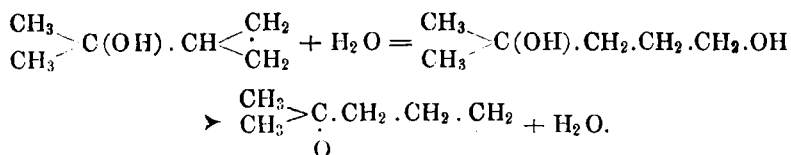
Aus Dimethylcyclopropylcarbinol Wasser abzuspalten, gelingt sogar dann nicht, wenn man mit wasserfreier Oxalsäure arbeitet; auch unter diesen Bedingungen wird dieselbe Isomerisationserscheinung beobachtet.

Durch weitere Forschungen ist nachgewiesen worden, dass meine Substanz ein Hexylenoxyd darstellt, dessen Structur vorläufig noch unbestimmt ist. Dies Hexylenoxyd weist folgende Constanten auf:

Spec. Gew. $d_{40}^{21} = 0.8350$; $n_D^{21} = 1.4063$.

Molekularrefraction $R^2 = 29.43$. C₆H₁₂O. Ber. R² 29.30.

Hieraus folgt, dass sowohl krystallisirte, wie auch wasserfreie Oxalsäure vollkommen gleich auf Dimethylcyclopropylcarbinol einwirken, indem sie eine Oeffnung des Trimethylenringes hervorrufen. Den Mechanismus der Isomerisation könnte man sich möglicherweise auf folgende Art vorstellen:



¹⁾ Diese Berichte 34, 3249 [1901]. Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 33, 365.

Eine wässrige gesättigte Lösung von Oxalsäure wirkt in anderer Richtung; ich glaube daher hoffen zu dürfen, den Uebergang zu dem einfachsten Kohlenstoffringe mit Doppelbindung in der Seitenkette doch zu Stande zu bringen.

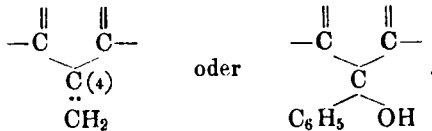
Dem Hrn. Stud. A. Newjadomsky spreche ich für seine Theilnahme an dieser Arbeit meinen Dank aus.

**584. Carl Bülow und Walther von Sicherer:
Ueber neue Benzopyranolderivate aus Benzoylacetaldehyd und
mehrwertigen Phenolen.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingeg. am 18. November 1901; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. C. Neuberg.)

Alle seither im hiesigen Laboratorium dargestellten 1.4-Benzopyranolderivate¹⁾ enthalten am Kohlenstoffatom 4 des heterocyclischen Ringes entweder die zweiwerthige Methylengruppe oder aber ein Hydroxyl und den Phenylrest nach Maassgabe des Schemas:



Sie wurden gewonnen durch Condensation von Acetylaceton, Benzoylaceton oder Dibenzoylmethan mit Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin oder Oxyhydrochinon, indem man in die äquimolekularen, eisessigsäuren Lösungen der verschiedenen 1.3-Diketone und Phenole Salzsäuregas einleitete. Die Condensationsproducte fallen nach einiger Zeit in Form ihrer salzsauren Salze aus, deren Bildung durch die basischen Eigenschaften des vierwerthigen Sauerstoffatoms (1) des Pyranolringes bedingt wird²⁾.

Wir haben uns nun bemüht, auch solche Pyranolabkömmlinge zu gewinnen, die am Kohlenstoff (4) an Stelle des Phenylrestes ein Wasserstoffatom enthalten, und konnten dies Ziel erreichen durch Vereinigung von Benzoylacetaldehyd mit obengenannten mehrwertigen Oxybenzolen. Der Condensationsvorgang verläuft bei

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189, 1782 [1901]; Bülow und v. Sicherer, diese Berichte 34, 2368 [1901].

²⁾ Vergl. die in diesem Hefte folgende Abhandlung von Bülow und v. Sicherer.