

187. P. Duden und R. Freytag: Notiz über die 2-Methyl-2-oxy-adipinsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 16. März 1903.)

Gelegentlich der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche mit Lävulinester unterwarfen wir denselben auch der Einwirkung von Bromessigester und Zink, um so, nach dem Saytzeffschen Verfahren, zu 2-Oxyadipinsäureabkömmlingen zu gelangen. Da diese Versuche mit Rücksicht auf die ähnlichen Arbeiten von Blaise<sup>1)</sup> und von Grignard<sup>2)</sup> nicht weitergeführt werden sollen, sei hier kurz die Beschreibung des bei dieser Reaction entstehenden Lactons der 2-Methyl-2-oxy-adipinestersäure mitgetheilt.

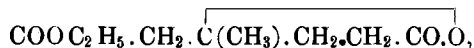
Versetzt man ein äquimolekulares Gemisch von Lävulinester und Bromessigester mit der berechneten Menge fein geraspelten Zinks, so löst sich das Metall unter lebhafter Erwärmung auf. Es empfiehlt sich, die Zugabe des Metalles so zu reguliren, dass die Temperatur anfangs rasch auf 100—120° ansteigt, eine stärkere Erwärmung indess zu vermeiden. Die resultirende, zähflüssige, braune Masse nimmt man schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure auf, sammelt die abgeschiedene Oelschicht mit Aether und entzieht ihr nach dem Waschen mit Wasser durch Sodalösung beträchtliche Mengen einer öligen, nicht näher untersuchten Säure. Der erhaltene Rohester liefert bei der Destillation unter Atmosphärendruck, neben einem aus Essigester und etwas Lävulinester bestehenden Vorlauf, als Hauptfraction ein schwach gelbliches, von ca. 275—290° siedendes Oel, das durch Vacuumdestillation völlig gereinigt werden kann. Sdp. 160—162° bei 15 mm Druck, 285—287° bei Atmosphärendruck. Die Ausbeute beträgt 30—40 pCt. des angewandten Lävulinesters.

0.2895 g Sbst.: 0.5090 g CO<sub>2</sub>, 0.1670 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 58.06, H 7.52.

Gef. » 57.96, » 7.75.

Das Lacton der 2-Methyl 2-oxy-adipinestersäure,



löst sich in 30 Theilen Wasser von Zimmertemperatur. Es zeigt das normale Verhalten der  $\gamma$ -Lactone, indem es durch Soda nicht gelöst, sondern aus seiner wässrigen Lösung ausgesalzen, durch verdünntes Alkali dagegen schon in der Kälte unter Salzbildung aufgenommen wird. Titriert man es mit  $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge in Gegenwart von Phe-

<sup>1)</sup> Compt. rend. 130, 1033.    <sup>2)</sup> Compt. rend. 135, 627.

nolphtalein, so bleibt die jedes Mal auftretende Rothfärbung anfangs nur einige Secunden, mit zunehmender Verdünnung der Lösung aber merklich länger stehen, um nach Zugabe von einem Molekül Alkali nicht mehr zu verschwinden.

Mineralsäuren scheiden aus dieser Lösung das unveränderte Lacton wieder ab, Silbernitrat fällt das voluminöse, gallertartige, sehr lichtempfindliche Silbersalz der Methyloxyadipinestersäure.

0.2037 g Sbst.: 0.0722 g Ag.

$C_9H_{15}O_5$  Ag. Ber. Ag 34.73. Gef. Ag 35.44.

### 188. Otto Diels und Hans Jost:

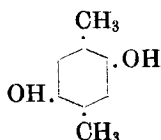
#### Ueber ein Reductionsproduct des polymeren Diacetyls.

[II. Mittheilung.]

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 16. März 1903.)

Wie wir vor einiger Zeit berichtet haben, lässt sich Diacetyl leicht in eine polymere Verbindung<sup>1)</sup> umwandeln, und bereits in dieser ersten Mittheilung erwähnten wir das Verhalten des polymeren Diacetyls bei der Reduction mit Natriumamalgam. Hierbei entstehen zahlreiche Umwandlungsproducte, unter welchen zwei unsere Aufmerksamkeit besonders in Anspruch nahmen. Das eine gab sich als *p*-Xylohydrochinon:



zu erkennen, während das andere die Eigenschaften eines Ketons besass, dessen Zusammensetzung damals nur aus der Analyse des Semicarbazons geschlossen werden konnte und vermuthlich  $C_8H_{14}O$  war.

Inzwischen ist es uns gelungen, dieses Keton in reinem Zustande darzustellen, und die Analyse hat in der That die Zusammensetzung  $C_8H_{14}O$  ergeben.

Zur genaueren Charakterisirung wurden die physikalischen Constanten festgestellt und das Keton in das charakteristische *p*-Nitrophenylhydrazon übergeführt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 35, 3290 [1902].