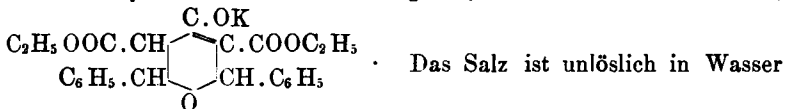


**288. P. Petrenko-Kritschenko und L. Dementeyeff:
Notiz über Tetrahydropyron-Verbindungen.**

(Eingegangen am 11. Mai 1908.)

Den Daten über die Tetrahydropyronverbindungen, welche von dem einen von uns schon vor längerer Zeit mitgeteilt wurden¹⁾, können wir jetzt eine Beschreibung der charakteristischen Wirkung des Ätzkalis folgen lassen; diese Reaktion ist an einem Repräsentanten der Reihe, dem Diphenyl-tetrahydropyron-dicarbon säureester, studiert worden.

Wenn man zu der kalten, alkoholischen Lösung des Esters konzentrierte alkoholische Ätzkalilösung hinzufügt, so fällt nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag aus, das Kaliumsalz des Esters,

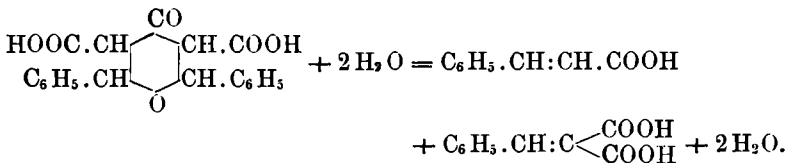


und schwer löslich in Alkohol.

0.116 g Sbst.: 0.0228 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{K}$. Ber. K 8.9. Gef. K 8.7.

Läßt man auf den Ester heiße, alkoholische Kalilauge einwirken, so geht eine Verseifung des Esters und Spaltung des Moleküls vor sich:



Wahrscheinlich findet bei diesem Prozesse eine Anlagerung des Alkalis neben der Carbonylgruppe statt und eine Anlagerung wie auch Abspaltung von Wasser an der Stelle des Oxyd-Sauerstoffs²⁾. Wir haben Zimtsäure, Benzalmalonsäure und auch Malonsäure als Zerfallprodukt der Benzalmalonsäure isoliert; das zweite Spaltungsprodukt der Benzalmalonsäure, der Benzaldehyd, gibt sich gleichfalls durch den charakteristischen Geruch zu erkennen.

Alle diese Produkte wurden unter folgenden Bedingungen erhalten: Die bis zum Sieden erhitzte alkoholische Lösung des Diphenyl-

¹⁾ Diese Berichte **29**, 994, 2051 [1896]; **32**, 1744 [1899]; **33**, 744 [1900]; Journ. für prakt. Chem. [2] **60**, 140; Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **31**, 905.

²⁾ Man kann annehmen, daß die zweite Reaktion zuerst eintritt.

tetrahydropyron-dicarbon säureesters wurde mit einigem Überschuß einer heißen, konzentrierten, alkoholischen Kalilauge gemischt. Sehr bald bildet sich hierbei ein in Alkohol unlöslicher Niederschlag des Kaliumsalzes der erwähnten Säure. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und nach dem Abpressen in Wasser gelöst. Die klare Lösung, welche zuweilen von dem unlöslichen Kaliumsalze des Ausgangsesters abfiltriert werden muß, wurde mit Salzsäure angesäuert. Sofort fällt ein weißer, krystallinischer Niederschlag von Zimtsäure mit dem Schmelzpunkt 132° aus.

0.211 g Sbst.: 0.5625 g CO_2 , 0.1095 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 72.9, H 5.4.

Gef. » 72.7, » 5.7.

Die Analyse des Silbersalzes ergab folgendes Resultat:

0.2225 g Sbst.: 0.0935 g Ag.

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Ag}$. Ber. Ag 42.3. Gef. Ag 42.0.

Gehen wir nun zu dem nach Abscheidung der Zimtsäure erhaltenen Filtrate über. Dasselbe wurde mit Äther extrahiert; der Auszug hinterließ nach dem Eindampfen ein krystallinisches, in Benzol unlösliches Produkt. Letzteres ist die Benzal-malonsäure. Sie schmilzt — der vorhandenen Beschreibung nahekommend¹⁾ — unter Kohlensäure-Entwicklung bei 193° . Als Rückstand dieser Zersetzung wurde Zimtsäure, Schmp. 132° , ausgeschieden.

Die nach Extraktion der Benzal-malonsäure hinterbliebene wäßrige Lösung wurde bis zur Trockne eingedampft und der trockne Rückstand mit Äther extrahiert. Auf diese Weise wurde die Malonsäure erhalten, welche nach der Reinigung einen Schmelzpunkt von 132° besaß und bei der Analyse folgende Daten gab:

0.149 g Sbst.: 0.1876 g CO_2 , 0.053 g H_2O .

$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$. Ber. C 34.6, H 3.8.

Gef. » 34.3, » 3.9.

Odessa, Universität.

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 133.