

Di-methylamino-propionsäure mit 2 Mol. Silbernitrit verrieben und dieses Gemenge in 1 Mol. warme Normalsalzsäure unter Umschütteln eingetragen, so tritt wohl der Geruch nach salpetriger Säure auf, aber es entweichen keine größeren Mengen nitroser Gase. Wurde vom Silberniederschlag abfiltriert und im Vakuum zur Trockne abdestilliert, so blieb ein stark sauer reagierender, schwach gelblich gefärbter Sirup, welcher nicht kristallisierte. Er lieferte kräftige Liebermannsche Reaktion und ist zweifellos die Dinitroso-di-methylamino-propionsäure. Wir haben sie noch nicht näher untersucht.

#### 461. Julius Tafel: Elektrolytische Reduktion von Isoamylmethylketon zu Isoheptan.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 5. August 1909.)

Vor kurzer Zeit habe ich<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß die elektrolytische Reduktion in der Form, in welcher sie zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen aus den Acetessigestern geeignet ist, auch zur Überführung von Isoamylmethylketon in Isoheptan dienen kann. Wenn man aber hierbei, wie es bei den Acetessigestern mit sehr gutem Erfolg geschah, Bleikathoden anwendet, so tritt die Bildung von organischen Bleiverbindungen störend in den Vordergrund<sup>2)</sup>, und wir erhielten aus dem Isoamylmethylketon nur etwa 25% der theoretisch möglichen Menge an Kohlenwasserstoff.

Ein weit besseres Resultat wird erzielt bei Verwendung von Cadmiumkathoden. Wir haben einen Apparat benutzt, welcher ganz analog dem für Acetessigester verwendeten gebaut war, aber nur halb soviel Kathodenflüssigkeit faßte und außerdem statt der Bleikathode einen mit Wasser kühlbaren Hohlzylinder aus Cadmium trug. In diesem Apparat konnten 7.5 g des Ketons reduziert werden, welche durch Übergießen mit 22.5 g 30-prozentiger Schwefelsäure und Auffüllen mit 96-prozentigem Alkohol auf 75 ccm gelöst waren.

Es wurde 70 Minuten lang mit 38 Ampere bei 58—60° reduziert und alle 5 Minuten 1.5 ccm 60-prozentige Schwefelsäure in den Kathodenraum nachgefüllt. Nach Beendigung wurde die Kathodenflüssigkeit aus dem Apparat ausgesaugt und durch neue ersetzt und so die

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 2551 [1909].

<sup>2)</sup> Vergl. Tafel: diese Berichte **39**, 000 [1906]. Inzwischen hat Hr. Renger im hiesigen Institut die Bildung von Bleialkylen bei der Reduktion von Ketonen an Bleikathoden näher untersucht und wird in Kürze darüber berichten.

Reduktion von weiteren 7.5 g direkt angeschlossen. Der Inhalt der Zelle war nach der Reduktion vollkommen farblos und klar.

Die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes fand sich in der ersten, mit Eis gekühlten Vorlage, unterschichtet von verdünntem Alkohol, nur ein kleiner Teil in dem zweiten, mit Eis-Kochsalz-Gemisch beschickten Kühler.

Der Inhalt der beiden Vorlagen wurde vereinigt und mit Wasser versetzt. Die Kohlenwasserstoffschicht maß 16 ccm und wog nach mehrmaligem Ausschütteln mit Wasser und Trocknen mit Kaliumcarbonat 11 g = 83.5% der theoretisch möglichen Menge. Sie wurde bei 752 mm Barometerstand destilliert. Der erste Tropfen destillierte bei 89° (Faden im Dampf), der letzte bei 90.5°. Das Destillat (10 g) wurde analysiert.

0.1559 g Sbst.: 0.4808 g CO<sub>2</sub>, 0.2217 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>. Ber. C 84.00, H 16.00.

Gef. » 84.11, » 15.91.

Um die Einheitlichkeit des Destillates näher zu prüfen, haben wir es mit 10 ccm wasserfreier Schwefelsäure auf der Schüttelmaschine 1 Stunde lang geschüttelt, wodurch sich die Säure hell gelbbraun färbte und kräftiger Geruch nach Schwefeldioxyd trat. Der Kohlenwasserstoff blieb farblos. Er wurde mit Wasser, dann mit Natronlauge gewaschen und durch Erhitzen mit Natrium getrocknet. Bei erneuter Destillation ging nun der erste Tropfen bei 89.1°, der letzte bei 89.6° über; weit-aus das meiste zwischen 89.3° und 89.4 (Barometerbestand 748 mm, Faden im Dampf).

Das Isoheptan ist zuerst von Wurtz<sup>1)</sup>, später von Schorlemmer<sup>2)</sup> und von Grimshaw<sup>3)</sup> aus Amylalkohol durch Überführen in das Jodid bzw. Bromid und Behandlung des letzteren mit Äthylhalogenid und Natrium gewonnen worden. Die betreffenden Präparate waren zweifellos nicht ganz einheitlich, weil von nicht einheitlichem Amylalkohol ausgegangen worden war. Schorlemmer fand den Sdp. 90.5°, Thorpe<sup>4)</sup> an einem von Grimshaw stammenden Präparate bei 762 mm zu 90.5–91°, er gibt ihn korrigiert zu 90.3° an. Diese Siedepunkte sind irrtümlicherweise in Beilsteins Handbuch, II. Auflage für das reine Präparat aufgenommen. Purdie<sup>5)</sup> hat als erster das reine Isoheptan aus Isobutylacetessigester durch Verseifung zum Keton, Überführen desselben in das Carbinol und Jodid und Reduktion des letzteren mit Zink und Salzsäure dargestellt. Der rohe Kohlenwasserstoff wurde mehrmals mit Schwefelsäure und dann mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure geschüttelt, bis dieses sich nicht mehr färbte.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **96**, 370 [1855]. <sup>2)</sup> *ibid.* **136**, 257 [1865].

<sup>3)</sup> *ibid.* **146**, 163 [1872]. <sup>4)</sup> Journ. Chem. Soc. **37**, 216.

<sup>5)</sup> Journ. Chem. Soc. **39**, 464.

Purdie erhielt so ein Produkt, welches nach zweimaliger Destillation nicht ganz konstant siedete und aus dem erst durch fortgesetzte Fraktionierung ein Präparat gewonnen wurde, welches bis zum letzten Tropfen zwischen 89° und 90°, zumeist bei 89.5° [745 mm] siedete. Diese Beobachtungen stimmen also gut mit den meinigen überein. Über die Ausbeute macht Purdie keine Angaben.

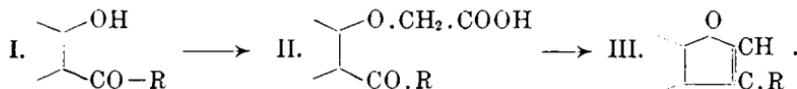
Ich beabsichtige, die elektrolytische Reduktion von Ketonen und ebenso die von Acetessigestern zur Darstellung einer größeren Anzahl reiner Kohlenwasserstoffe zu benutzen, und werde die Versuche auch auf andere Ketonsäureester ausdehnen. Ich bitte daher die Herren Fachgenossen, mir einige Zeit diese Reaktionen zu überlassen.

Bei der vorstehenden Untersuchung hat mich Hr. Dr. Konrad Schübel in dankenswerter Weise unterstützt.

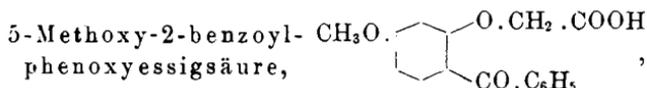
#### 462. Sigmund Motylewski: Über einige Methoxy-2-Phenylcumarone.

(Eingegangen am 7. August 1909).

Vor kurzem haben Kostanecki und Tambor<sup>1)</sup> gezeigt, daß sich *o*-Oxyketone (I) durch Einwirkung von Brom-essigsäure-äthylester leicht in die entsprechenden Phenoxy-essigsäuren (II) überführen lassen, welche dann beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in 2-substituierte Cumarone (III) übergehen.



Da bisher rein aromatische *o*-Oxyketone dieser Reaktion nicht unterworfen wurden, so habe ich zunächst den Benzoresorcinmonomethyläther nach der Vorschrift von König und Kostanecki<sup>2)</sup> dargestellt und ihn auf folgende Weise in



verwandelt.

In eine alkoholische Lösung von 1.6 g Natrium wurden 8 g Benzoresorcinmonomethyläther und 12 g Brom-essigsäureäthylester eingetragen. Nach 12-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade habe ich den

<sup>1)</sup> Diese Berichte 42, 901 [1909].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 39, 4028 [1906].