

Bei den halogenfreien und bei den monochlorierten *o*-Chinonen ist Chinhydronbildung¹⁾ nicht beobachtet worden. Hingegen gibt das Dichlor-*o*-chinon mit dem zugehörigen Brenzcatechin ein Chinhydron, das sofort auskristallisiert, wenn man die gesättigten benzolischen Lösungen der Komponenten vermischt; in ätherischer Lösung verbinden sich dieselben nicht.

Das Chinhydron bildet metallglänzende schwarze Prismen, die oft sichelförmig gebogen sind. Durch Äther wird es zerlegt; in Benzol löst es sich sehr wenig und zwar mit grünlich gelber Farbe, mit ähnlicher Farbe in Wasser. Das *o*-Chinhydron verändert sich leicht, indem seine Komponenten sich unter Entwicklung von Chlorwasserstoff kondensieren. Bei 85° zersetzt sich die Substanz, in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit smaragdgrüner Farbe.

0.1329 g und 0.1513 g Sbst. erforderten schwellige Säure entsprechend 7.20 und 8.22 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Für $C_{12}H_6O_4Cl_4$ wurden statt berechneter 2 Atome Wasserstoff verbraucht 1.93 und 1.93 Atome Wasserstoff.

0.1687 g Sbst.: 0.2518 g CO_2 , 0.0259 g H_2O .

$C_{12}H_6O_4Cl_4$. Ber. C 40.45, H 1.68.

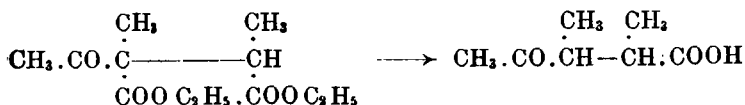
Gef. » 40.71, » 1.71.

287. Richard Willstätter und Alessandro Brossa: Über α - β -Dimethylävalinsäure.

[Mitteil. aus dem Chem. Laborat. d. Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1911.)

Für den Vergleich mit Verbindungen, die beim Abbau des Phytols entstehen, war es erforderlich, die noch nicht dargestellte α - β -Dimethylävalinsäure kennen zu lernen. Wir haben sie nach dem Vorbild anderer Alphyllävalinsäuren²⁾ durch die Ketonspaltung des entsprechenden Dimethyl-acetbernsteinsäureesters gewonnen:



¹⁾ Nur bei den perhalogenierten *o*-Chinonen liegen schon Beobachtungen über Chinhydronbildung vor, nämlich beim Tetrabrom-*o*-chinon von Th. Zincke (B. 20, 1778 [1887]), bei der Chlorverbindung von C. L. Jackson und P. W. Carleton (Am. 39, 493 [1908]).

²⁾ α - und β -Methylävalinsäure s. C. Bischoff, A. 206, 319, 331 [1881].

α - β -Dimethyl-acetbernsteinsäure-dimethylester, $C_{10}H_{16}O_4$.

In das molekulare Gemisch von α -Brom-propionsäure-methylester und Methyl-acetessigsäure-methylester wurde die Auflösung von Natrium in absolutem Alkohol allmählich in einzelnen Portionen eingetragen; nach drei Stunden langem Erwärmen gaul dem Wasserbade war die Reaktion annähernd neutral. Die angewandten Methylester sind in den Reaktionsprodukten durch die Wirkung des Natriumäthylats zum Teil in Äthylverbindungen umgeestert. Bei der Fraktionierung im Vakuum wurde ein sehr beträchtlicher Vorlauf abgetrennt. Darin war hauptsächlich α - β -Dimethylbernsteinsäureester, bei 97—108° unter 13 mm Druck siedend, enthalten. Seine Bildung beruht auf der von W. Dieckmann¹⁾ bei den Alkylacetessigestern beobachteten alkoholytischen Spaltung des Dimethylacetbernsteinsäureesters.

Äthylester, $C_{10}H_{18}O_4$.	Ber. C 59.35,	H 8.99.
Methylester, $C_8H_{14}O_4$.	» » 55.12,	» 8.11.
	Gef. » 58.56, 58.15,	» 8.87, 8.85.

Die Verseifung dieses Vorlaufs lieferte die zwei stereoisomeren symm. Dimethylbernsteinsäuren.

Die Hauptfraktion destillierte unter 10 mm Druck bei 137—140°; sie bestand aus einem Gemisch von Methyl- und Äthylester der Dimethylacetbernsteinsäure. Die Ausbeute betrug ein Drittel der Theorie.

0.1833 g Sbst.: 0.3910 g CO_2 , 0.1838 g H_2O .

Äthylester, $C_{12}H_{20}O_5$. Ber. C 58.98, H 8.26.

Methylester, $C_{10}H_{16}O_5$. » » 55.55, » 7.46.

Gef. » 58.18, » 8.16.

Der reine Methylester entstand aus den gleichen Komponenten mit Hilfe von Natriummethylat in viel schlechterer Ausbeute. $D_4^0 = 1.157$.

0.1670 g Sbst.: 0.3417 g CO_2 , 0.1130 g H_2O .

$C_{10}H_{16}O_5$. Ber. C 55.55, H 7.46.

Gef. » 55.80, » 7.57.

α - β -Dimethyl-lävulinsäure, $C_7H_{12}O_3$.

Die Spaltung des Acetylbernsteinsäureesters mit Salzsäure, welche nach Bischoff für die Gewinnung der Methylävulinsäuren den Vorzug verdient, ist ungeeignet bei der Dimethylverbindung, da diese viel leichter, nämlich schon beim Kochen in saurer Lösung, zum großen Teile in ihr Anhydrid übergeht. Hingegen wird α - β -Dimethyl-

¹⁾ B. 33, 2670 [1900]; W. Dieckmann und A. Kron, B. 41, 1260 [1908].

lävulinsäure gut erhalten durch Kochen des Acetylbernsteinsäureesters mit dem doppelten Gewicht $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in Form von 8-prozentiger Lösung. Die Kohlensäureabspaltung fanden wir schon nach einigen Stunden beendigt, während Bischoff acht Tage mit Baryt erhitzt hat. Durch die Nebenreaktion der Säurespaltung entstand etwas Dimethylbernsteinsäure, von der die Lävulinsäure schwierig vollkommen zu befreien ist. Bei langem Stehen der Chloroformlösung des isolierten Reaktionsproduktes in der Kälte krystallisierte die Parasäure zum großen Teile aus, noch etwas mehr Dimethylbernsteinsäure blieb bei sorgfältigem Fraktionieren im Vakuum im Kolben zurück. Dabei wurde die Anhydrierung der Lävulinsäure nur vermieden, wenn man die Destillation unter niedrigem Druck vornahm, z. B. unter 3 bis 5 mm.

Die Dimethyl-lävulinsäure ging unter 5 mm Druck bei langsamer Destillation schon bei 120° über, sie siedet unter 12 mm Druck bei 145° als ein farbloses, dickflüssiges, sauer reagierendes Öl. Mit Wasser, Alkohol, Äther und Benzol in jedem Verhältnis mischbar, in Petroläther sehr schwer löslich. $D_4^0 = 1.112$.

Die Analyse und namentlich die Titration mehrerer Darstellungen gab keine scharfen Zahlen, wie auch für die zwei Methylävulinsäuren nur unbefriedigende Analysen veröffentlicht worden sind. Das zu niedrig gefundene Äquivalentgewicht läßt vermuten, daß die Dimethyl-lävulinsäure noch eine Beimischung der Dimethyl-bernsteinsäure enthält.

0.1835 g Sbst.: 0.3885 g CO_2 , 0.1350 g H_2O . — 0.2095 g Sbst.: 0.4425 g CO_2 , 0.1542 g H_2O . — 0.2445 g Sbst.: 0.5153 g CO_2 , 0.1810 g H_2O . — 0.1995 g Sbst.: 0.4205 g CO_2 , 0.1465 g H_2O .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 58.29,

H 8.41,

Gef. » 57.74, 57.60, 57.48, 57.49, » 8.23, 8.23, 8.28, 8.21.

0.1130 g, 0.1457 g, 0.1422 g Sbst. erforderten 8.25, 10.85, 10.36 ccm $\frac{1}{10}\text{-Ba}(\text{OH})_2$ anstatt ber. 7.85, 10.12, 9.86 ccm.

Das Bariumsalz der Dimethylävulinsäure ist sirupös; die neutralisierte Lösung der Säure gibt mit Silbernitrat in geringer Ausbeute einen flockigen Niederschlag, dessen Silbergehalt viel höher ist als nach der Theorie für das Silbersalz.

Mit Semicarbazid in essigsaurer Lösung liefert die Säure eine ölige Fällung. Von Essigsäureanhydrid wird die Lävulinsäure beim Stehen in der Kälte in ein öliges, in Wasser unlösliches Acetylderivat verwandelt.

Äthylester. Durch Einwirkung von 5-proz. alkoholischer Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt. Dünflüssig, in Wasser unlöslich. Sdp. unter 9 mm Druck 90° . $D_4^0 = 0.999$.

0.1825 g Sbst.: 0.4195 g CO₂, 0.1537 g H₂O.

C₉H₁₆O₃. Ber. C 62.79, H 9.30.

Gef. » 62.69, » 9.42.

p-Nitrophenylhydrazon der Säure. Läßt sich aus Toluol, worin es warm leicht, kalt schwer löslich ist, gut umkrystallisieren und bildet gelbe, gerundet rhombenförmige Täfelchen, die nach vorhergehendem Sintern unscharf bei 121—123° unter beginnender Zersetzung schmelzen. In Alkohol und Äther leicht löslich.

0.1910 g Sbst.: 26.4 ccm N (19°, 722 mm).

C₁₃H₁₇O₄N₂. Ber. N 15.08. Gef. N 15.01.

Anhydrid der α - β -Dimethyl-lävulinsäure (Dimethylangelicalacton), C₇H₁₀O₂.

Die Säure anhydriert sich sehr leicht schon beim Erhitzen mit Mineralsäure und auch bei der Destillation. Das Lacton, durch Waschen mit Sodalösung gereinigt, ist eine leichtbewegliche, neutral reagierende Flüssigkeit, in Wasser sehr schwer löslich, mit Alkohol und Äther mischbar. Gegen Permanganat ist es unbeständig, aber es entfärbt nicht Brom in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Sdp. 114° unter ca. 16 mm, 235—237° unter 727 mm Druck. $D_4^0 = 1.084$.

0.1580 g Sbst.: 0.3850 g CO₂, 0.1195 g H₂O. — 0.1935 g Sbst.: 0.4702 g CO₂, 0.1400 g H₂O.

C₇H₁₀O₂. Ber. C 66.67, H 7.92.

Gef. » 66.27, 66.41, » 8.10, 8.31.

288. H. Staudinger und O. Kupfer:

Versuche zur Darstellung von Methylenderivaten.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Bekanntlich sind bisher nur solche Derivate des Methylens erhalten worden, deren zweiwertiges Kohlenstoffatom mit einem anderen Element, oder auch mit einem Kohlenstoffatom doppelt gebunden ist; so Kohlenoxyd, Blausäure, die Isonitrile und Knallsäure¹⁾; endlich die Acetyliden-Derivate²⁾. Dagegen waren trotz vieler Versuche bisher keine Körper isoliert, deren zweiwertiges Kohlenstoffatom mit zwei anderen Elementen, oder auch mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden

¹⁾ Nef, A. 270, 267 und folgende Arbeiten.

²⁾ Nef, A. 298, 202; ferner C. 1907, I, 232.