

$\alpha$ -Chlor-crotonsäure-methylester,  $C_5H_7O_2Cl$ . Mol.-Gew. 134.5.

Sdp.<sub>762</sub> = 161.5–161.7°,  $d_4^{22.6} = 1.1587$ ,  $n_D = 1.45302$ ,  $n_D = 1.45634$ ,  
 $n_B = 1.46477$ ,  $n_\gamma = 1.47187$  bei 22.6°.

$\alpha$ -Chlor-crotonsäure-äthylester,  $C_6H_9O_2Cl$ . Mol.-Gew. 148.5.

Sdp. = 175.0–175.5°,  $d_4^{19.8} = 1.1133$ ,  $n_D = 1.45065$ ,  $n_D = 1.45378$ ,  $n_B = 1.46174$ ,  
 $n_\gamma = 1.46852$  bei 19.8°.

$\beta$ -Chlor-*iso*-crotonsäure-äthylester,  $C_6H_9O_2Cl$ . Mol.-Gew. 148.5.

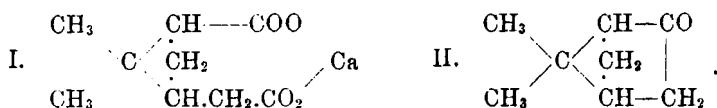
Sdp. = 159–161°,  $d_4^{18.7} = 1.0924$ ,  $n_D = 1.45065$ ,  $n_D = 1.45423$ ,  $n_B = 1.46308$ ,  
 $n_\gamma = 1.47065$  bei 18.7°.

#### 427. W. Bonsdorff: Über die Produkte der trocknen Destillation des pinsauren Calciums.

[Vorläufige Mitteilung a. d. Chem. Laborat. d. Handelshochschule in Finnland.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1911.)

In Anbetracht der Leichtigkeit, mit der manche zweibasischen Säuren durch trockne Destillation ihrer Calciumsalze cyclische Ketone bilden, und des großen Interesses, welches die ringförmigen Verbindungen in mehrerer Hinsicht beanspruchen, habe ich, durch Prof. G. Komppa angeregt, mittels trockner Destillation des Calciumsalzes der zweibasischen Pinsäure I ein bicyclisches Keton II darzustellen versucht.



Die nach Baeyers<sup>1)</sup> Vorschrift dargestellte Pinsäure wurde mit dem Doppelten der berechneten Menge Calciumhydroxyd und etwas Wasser zusammengerieben, auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand in einem Trockenschrank bei 130° getrocknet und dann in einer mit kurzem Kühler verbundenen Retorte sehr vorsichtig destilliert. Erst ging ein wenig Wasser über, dann bildeten sich weiße Nebel, welche sich in der Vorlage zu einem braunen, sehr intensiv riechenden Öl kondensierten. Das Reaktionsprodukt wurde einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. In der Vorlage bekam man auf solche Weise ein gelbes, auf dem Wasser schwim-

<sup>1)</sup> B. 29, 25 [1896].

mendes Öl. Dieses wurde in Äther aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet, der Äther durch Evakuieren entfernt und der Rückstand einer Destillation im Vakuum unterzogen.

Aus 50 ccm des durch Wasserdampfdestillation erhaltenen Öles habe ich unter einem Druck von 8 mm folgende Fraktionen bekommen:

Fraktion I:	34— 50°	ungef.	4 ccm,
»	II: 50—100°	»	30 » ,
»	III: 100—120°	»	9 » .

Um das gesuchte Keton rein zu erhalten, habe ich aus den genannten Fraktionen in üblicher Weise mit Semicarbazid-chlorhydrat und Kaliumacetat ein Semicarbazon, mit Thiosemicarbazid-chlorhydrat ein Thiosemicarbazon und mit Hydroxylamin-chlorhydrat und Alkali ein entsprechendes Oxim darzustellen versucht. Als jedoch weder ein Semicarbazon, noch ein Thiosemicarbazon oder Oxim auf diese Weise zu erhalten war, habe ich die genannten Fraktionen mit freiem Semicarbazid behandelt, wobei es mir auch gelungen ist, ein krystallisierendes Semicarbazon zu erhalten.

Semicarbazon. Zu den oben genannten Fraktionen wurden freies, nach Bouveault dargestelltes Semicarbazid in Wasserlösung und einige Tropfen Eisessig zugesetzt. Das Probierröhrchen, in welchem sich das Gemisch befand, wurde zugeschmolzen und der Inhalt kräftig durchgeschüttelt. Aus der Fraktion II wurde beinahe sofort eine gelbliche Masse ausgeschieden, aus der Fraktion III nur wenig und aus der Fraktion I gar nichts. Nachdem das Reaktionsgemisch über einen Tag in zugeschmolzenen Probierröhrchen gestanden hatte, wurde es wieder kräftig geschüttelt und gelinde erwärmt. Die ausgeschiedene, erst gut mit Wasser und dann mit Äther gewaschene Masse bildete nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus warmem Methylalkohol weiße, leichte Krystallschüppchen, welche bei 159—161° schmolzen. Das Semicarbazon ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol. Die Ausbeute an reinem Semicarbazon aus der Fraktion II beträgt etwa 30 %.

0.1384 g Subst.: 28.9 ccm N (19.5°, 749 mm).

$C_9H_{15}ON_3$ . Ber. N 23.24. Gef. N 23.48.

Spaltung des Semicarbazons. Das reine Semicarbazon wurde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Wasserdampf destilliert. Das erhaltene, auf dem Wasser schwimmende Öl wurde in Äther aufgenommen, mit wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet, der Äther durch Evakuieren entfernt und der Rückstand einer Destillation im Vakuum unterworfen. Nach zweimaliger Destillation ergab sich eine wasserklare Flüssigkeit, welche bei 8 mm Druck bei 69—71° siedete.

0.1390 g Sbst.: 0.3928 g CO<sub>2</sub>, 0.1231 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 77.42, H 9.68.  
 Gef. » 77.07, » 9.84.

Da die gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte mit den berechneten nicht ganz gut übereinstimmten, habe ich aus dem reinen Keton wieder ein Semicarbazon dargestellt. Dieses hatte jedoch ganz denselben Schmelzpunkt wie das aus der Fraktion II erhaltene Keton und ergab die folgenden Werte:

0.1830 g Sbst.: 0.4004 g CO<sub>2</sub>, 0.1342 g H<sub>2</sub>O. — 0.0767 g Sbst.: 15.5 ccm N (18.5°, 767 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 59.59, H 8.34, N 23.24.  
 Gef. » 59.67, » 8.21, » 23.39.

Das spez. Gewicht und die optischen Konstanten des Ketons sind:

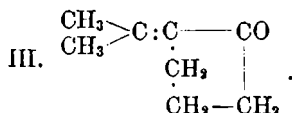
$$D_4^{20} = 0.9355.$$

$n_\alpha = 1.46359$ ,  $n_D = 1.46660$ ,  $n_\beta = 1.47383$ ,  $n_\gamma = 1.47994$  bei 20°.

Für die oben genannte Konstitutionsformel II berechnet sich:

Mol.-Refr. Ber. 34.755,  $M_\beta - M_\alpha = 0.533$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 0.874$ .  
 Gef. 36.788, » = 0.694, » = 1.104.

Sowohl die gefundenen Mol.-Refraktionen als die gefundenen Mol.-Dispersionen unterscheiden sich also sehr von den berechneten Werten. Es ist deshalb ziemlich ausgeschlossen, daß sich ein Keton von der oben genannten Konstitutionsformel II gebildet hat; es ist vielmehr anzunehmen, daß der Vierring gespalten und ein ungesättigtes Keton, (1)-Isopropylen-(2)-keto-pentamethylen, von der Formel III entstanden ist.



Für diesen Körper betragen die berechneten und gefundenen Werte für die Mol.-Refraktionen und -Dispersionen:

Mol.-Refr. Ber. 36.488,  $M_\beta - M_\alpha = 0.671$ ,  $M_\gamma - M_\alpha = 1.074$ .  
 Gef. 36.778, » = 0.694, » = 1.104.

Beide stimmen also ganz gut miteinander überein. Daß das Keton eine ungesättigte Verbindung ist, scheint auch daraus hervorzugehen, daß das Keton eine verdünnte Kaliumpermanganatlösung sofort entfärbt.

Allem Anschein nach ist also bei dieser Reaktion ein ungesättigtes Keton, (1)-Isopropylen-(2)-keto-pentamethylen, entstanden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.