

oder Leinölsäure enthalten. Denn nach den genannten Autoren ergeben sich folgende Schmelzpunkte der genannten Mischungen von Tripalmitin, Tristearin und Triolein.

Binäres System:		
Tristearin	Triolein	Schmelzpunkt
0 %	100 %	— 7°
4.8 »	95.2 »	+ 28°
14.7 »	85.3 »	+ 44°
100 »	0 »	56°
Tripalmitin	Triolein	Schmelzpunkt
6.1 %	93.9 %	+ 25°
21.5 »	78.5 »	+ 48.2°
100 »	0 »	62.6°

Ternäres System:			
Tristearin	Tripalmitin	Triolein	Schmelzpunkt
10.5 %	10.5 %	79 %	42.8°
4.5 »	4.5 »	91 »	31.7°
0 »	0 »	100 »	— 7°.

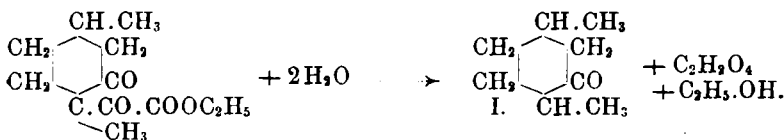
Aus Vorstehendem ergibt sich also mit Sicherheit, daß bereits die Gegenwart von 4.8 % Tristearin oder von 6 % Tripalmitin im Triolein Schmelzpunkte der Mischung von über 25° und die gleichzeitige Gegenwart von je 4.5 % Tristearin und Tripalmitin im Olein einen Schmelzpunkt von 31.7° der Mischung ergibt, so daß also bei Gegenwart entsprechender Mengen fester Säuren in bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Fetten die festen Säuren nicht als Tripalmitin oder Tristearin, sondern nur als gemischte Glyceride in dem oben erläuterten Sinne vorhanden sein können.

486. A. Kötze, K. Blendermann und J. Meyer:

Über die Kondensation cyclischer Ketone mit Oxalester¹⁾.

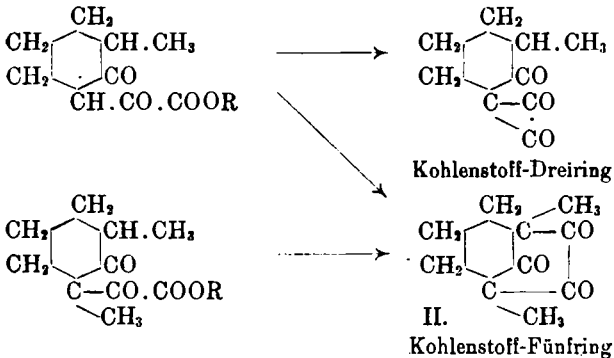
[Aus dem Allgemeinen chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 29. November 1912.)

Blendermann stellte fest, daß sich aus optisch-aktivem *m*-Methylcyclohexanon, Oxalester, Natriumäthylat und Jodmethyl über den Dimethyl-(1.4)-cyclohexanon-(2)-oxalester-(1) durch Hydrolyse das Dimethyl-(1.4)-cyclohexanon-(2) gewinnen läßt:

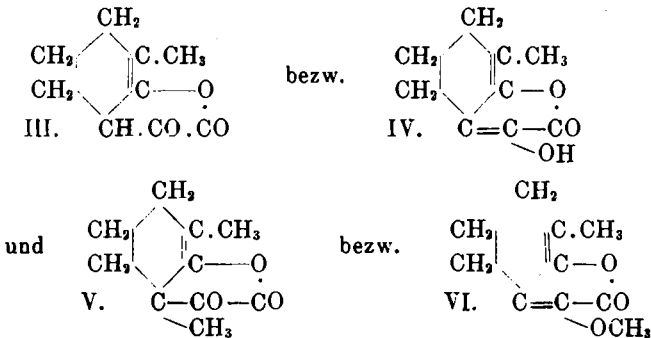


¹⁾ Kötze, A. 342, 314 [1905]; 318, 113 [1906].

Versuche J. Meyers ergaben, daß der aus inaktivem *O*-Methylcyclohexanon, Oxalester und Natriumäthylat entstehende Methyl-(3)-natrium-(1)-cyclohexanon-(2)-oxalester-(1) sich unter Austritt von Alkohol zu einer Verbindung $C_9H_{10}O_3$ kondensiert, und daß der beim Zufügen von Jodmethyl sich bildende Dimethyl-(1.3)-cyclohexanon-(2)-oxalester-(1) eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_3$ gibt. Die Kondensation ist nicht nach den Formelbildern verlaufen:



sondern führte zu Lactonen:



Die isocyclischen Kohlenstoff-3- und -5-Ringe sind ausgeschlossen, da nach Claisen und Anderen eine Carboxäthylgruppe nicht Methin-, sondern nur Methylen- und Methylgruppen, die von Carbonylgruppen induziert sind, angreift, und da die Kondensationsprodukte mit Hydroxylamin und Semicarbazid keine Ketonreaktion geben.

Daß der Körper $C_{10}H_{12}O_3$ hauptsächlich in der Formel VI als *O*-alkyliertes Lacton vorlag, dafür spricht das eigentümliche Verhalten bei der Verseifung und bei der Wasserstoffaufnahme nach dem Paalschen Verfahren. Die Hydrolyse ergab nämlich anstatt des erwarteten Dimethylcyclohexanons das Monomethylcyclohexanon,

und bei den Hydrierungsversuchen nach Paal wurden anstatt der einen zwei doppelte Bindungen reduziert.

Daß Lactone obiger Art sich bei der Kondensation von Ketonen mit Oxalester bilden können, geht aus der Arbeit Claisens¹⁾ hervor über die Isomerisation des Oxalyl-dibenzyl-ketons, das aus Dibenzylketon und Oxalester mittels Natriumäthylat erhalten wurde und sich beim Erwärmen über den Schmelzpunkt in das Oxolacton umlagert.

Darstellung des Dimethyl-(1,4)-cyclohexanons-(2).
(Blendermann.) (Formel I.)

Zu einer stark gekühlten Mischung von 125 g oxalsaurem Äthyl und 100 g *m*-Methylhexanon wird eine ebenfalls unter 0° gekühlte Lösung von 20 g Natrium in 400 ccm Alkohol langsam hinzugegeben. Nach einigem Stehen wird unter vermindertem Druck in einer Wasserstoff-Atmosphäre die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert und auf die feste Natriumverbindung 130 g Jodmethyl in der Wärme bis zur neutralen Reaktion einwirken gelassen. Durch ein- bis zweistündiges Kochen mit 15 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Wasser wurde der Oxalester verseift. Das Dimethyl-hexanon wurde mit Wasserdampf übergeblasen, ausgeäthert und fraktioniert. Sdp. = 10 mm 51°.

0.1571 g Sbst.: 0.4395 g CO₂, 0.1561 g H₂O.

C₈H₁₄O. Ber. C 76.19, H 11.11.

Gef. » 76.30, » 11.38.

Oxim Schmp. 97—98°.

0.1646 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 745 mm).

C₈H₁₅ON. Ber. N 9.93. Gef. N 10.13.

Darstellung des Methyl-cyclohexenol-oxalsäure-lactons.
(Meyer.) (Formel III bzw. IV.)

50 g *O*-Methylhexanon wurden durch 10 g Natrium, die in 200 ccm Alkohol gelöst waren, mit 70 g Oxalester kondensiert. Nach 1½-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde auf dem Sandbade zur Trockne eingedampft. Darauf wurde es mit einer eisgekühlten Mischung von 25 g konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser angesäuert. Bei der Wasserdampfdestillation geht etwas Öl über, im Kolben scheidet sich das gewünschte Produkt als feste, braune Masse und in farblosen Krystallen beim Abkühlen aus. Durch Verreiben mit wenig Äther wurden die Schmierer entfernt. Der Körper wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert und hatte dann den Schmp. 141°.

¹⁾ Claisen, A. 284, 245 [1894].

0.1389 g Sbst.: 0.3316 CO₂, 0.0774 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 65.1, H 6.0.

Gef. » 65.11, » 6.23.

Darstellung des Dimethyl-cyclohexenol-oxalsäure-lactons.
(Meyer.) (Formel V bzw. VI).

Die Kondensation wurde genau nach der von Blendermann angegebenen Vorschrift für das *m*-Methylhexanon vorgenommen. Bei der Wasserdampfdestillation ging zunächst Öl und dann ein farbloser, fester Körper über. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 87°.

0.1921 g Sbst.: 0.4687 g CO₂, 0.1126 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. C 66.7, H 6.7.

Gef. » 66.54, » 6.56.

Molekulargewicht: 0.214 g in 19.7 g Benzol ergaben: Depression 0.27°.
0.387 g in 19.7 g Benzol ergaben: Depression 0.49°.

C₁₀H₁₂O₃. Ber. 180. Gef. 204, 205.

Reduktion nach Paal: 0.5 g nahmen, mit kolloidalem Palladium versetzt, 121 ccm Wasserstoff auf. Berechnet waren für zwei Doppelbindungen C₁₀H₁₂O₃ → C₁₀H₁₆O₃: 123.5 ccm.

Verseifung: Der Siedepunkt des gewonnenen Ketons stimmte mit dem des *O*-Methyl-cyclohexanons überein. Das Oxim schmolz bei 44°.

Oxim von C₇H₁₂O. Schmp. 44°. Oxim von C₈H₁₄O. Schmp. 112°.

487. H. Thoms und E. Baetcke: Die Konstitution des Bergaptens.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. November 1912.)

Das Bergapten ist ein Phenoläther, welcher zuerst im Bergamottöl von Mulder¹⁾ 1839 aufgefunden wurde. Pomeranz²⁾ hat dem Bergapten die Formel C₁₂H₈O₄ beigelegt und diese durch die Analysen einer größeren Reihe von Derivaten gestützt.

Auf Grund seiner Arbeiten kommt Pomeranz zu der Auffassung, daß in dem Bergapten ein Cumarin-Cumaron-Derivat vorliege,

¹⁾ A. 31, 70 [1839].

²⁾ M. 12, 379 [1891] und 14, 28 [1893]