

367. Hermann Leuchs und Herta Lemcke:
Darstellung gemischter und strukturell symmetrischer
Spirane in stereoisomeren Formen. Über Spirane. V.

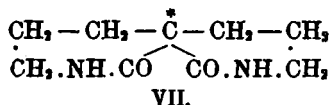
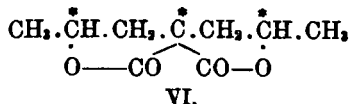
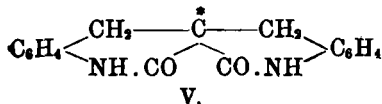
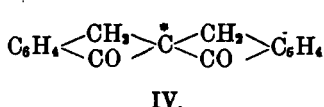
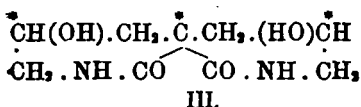
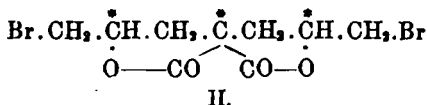
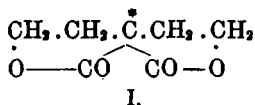
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. August 1914.)

Nach dem früher angegebenen Verfahren der Synthese von Spiranen¹⁾ führt man in Malonsäureester zwei Reste ein, die geeignete, einen zweimaligen Ringschluß zwischen ihnen und den Carboäthoxylgruppen ermöglichende Gruppen enthalten.

Die bisher so dargestellten Spirane waren aus zweimal in der gleichen Weise substituierten Malonestern erhalten worden: nämlich das Bis-butyrolacton- α, α -spiran (I) und seine drei stereoisomeren γ, γ -Brommethyl-Derivate (II), ferner die drei Bis- δ -oxy- α -piperidon- β, β -spirane (III) und das Bis-hydrindon- β, β -spiran (IV). Schon vorher waren das Bis-hydrocarbostyryl-3.3-spiran (V) von Lellmann und Schleich²⁾ und das Bis- γ -methylbutyrolacton- α, α -spiran (VI) von Fittig und Hjelt³⁾ auf ähnlichem Wege gewonnen worden, während das von den gleichen Autoren dargestellte Spiran (II) nicht einheitlich war, sondern sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch dreier Stereoisomere erwiesen hatte.

Inzwischen ist nach dem gleichen Verfahren auch das Bis- α -piperidon- β, β -spiran (VII) bereitet⁴⁾ worden.



¹⁾ H. Leuchs und D. Radulescu, B. 45, 189 [1912].

²⁾ B. 20, 437 [1887].

³⁾ A. 216, 64, 67.

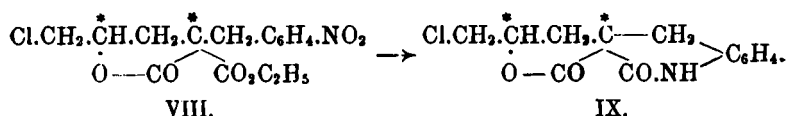
⁴⁾ E. Fischer und M. Bergmann, A. 398, 119.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns zunächst die Aufgabe gesetzt, den Malonester zweimal in verschiedener Weise zu substituieren, um durch wiederholte Ringschließung zu gemischten Spiranen zu gelangen.

Als ein geeignetes Material für solche Versuche bot sich uns der von W. Traube dargestellte δ -Chlor-valerolacton- α -carbonsäureester¹⁾ dar, in dem die erste Substitution und Ringbildung schon erfolgt ist, der aber noch vom Malonester her austauschbaren Wasserstoff enthält. In der Tat setzte sich das Natriumsalz des Traubeschen Esters mit den verschiedensten Alkylhalogeniden sehr glatt um. Wir haben für unseren Zweck zunächst die Reaktion mit *o*-Nitro-benzylchlorid und Allylbromid ausgewählt.

Das erstere lieferte ein öliges Produkt, das wohl strukturell im wesentlichen den δ -Chlor-valerolacton- α -(*o*-nitro-benzyl)- α -carbonsäureester darstellte, aber jedenfalls ein Gemisch der beiden möglichen stereoisomeren Formen war und wohl aus diesem Grunde nicht krystallisierte.

Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung lieferte der Ester unter Entstehung einer Aminogruppe und Ringbildung durch innere Amidierung das δ -Chlor-valerolacton-dihydro-carbostyryl- α, β -spiran:



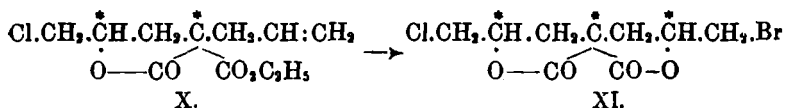
Die Formel des Spirans enthält wie die des Nitroderivates zwei asymmetrische Kohlenstoffatome; in der Tat gelang es, zwei gut krystallisierte Stereoisomere zu isolieren, die bei 193° und 236° schmelzen.

Diese Stoffe sollten bei der Amidierung δ -Oxypiperidon-hydrocarbostyryl-spirane liefern.

Durch Umsetzung des Traubeschen Esters als Natriumsalz mit Allylbromid ließ sich leicht der bei 15 mm ohne Zersetzung destillierende α -Allyl- δ -chlor-valerolacton- α -carbonsäureester bereiten. Auch dieser flüssige Ester war vermutlich wie das Ausgangsmaterial im sterischen Sinne nicht einheitlich; denn bei den von uns untersuchten Synthesen, wo zu den vorhandenen zwei asymmetrischen Atomen ein drittes kam, hätten sonst nicht mehr als zwei Stereoisomere entstehen dürfen.

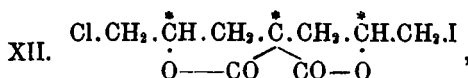
¹⁾ B. 82, 720 [1899].

Durch Anlagerung von Brom an das genannte Allylderivat, die von sofortiger Abspaltung von Bromäthyl gefolgt ist, erhielten wir γ -Chlormethyl- γ' -brommethyl-bis-butylolacton- α, α -spirane:



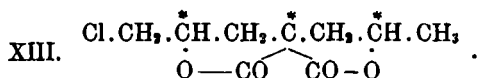
Es wurden davon drei Isomere isoliert, die sich in den Schmelzpunkten (98° , 134° und 146°), wie in den Krystallformen und Löslichkeiten deutlich von einander unterschieden. Der Theorie nach wäre wegen der Anwesenheit von drei asymmetrischen Atomen noch ein viertes zu erwarten, das jedoch nicht aufgefunden wurde.

Ebenso glatt erfolgte auch die Aufnahme von Jod durch den Allylrest, als man die Reaktion bei 100° im Rohr vornahm. Das folgender Formel entsprechende Produkt,



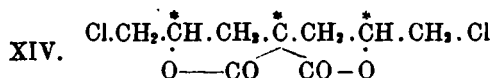
erwies sich gleichfalls als ein Gemisch von mindestens zwei stereoisomeren γ -Chlormethyl- γ' -jodmethyl-bis-butylolacton- α, α -spiranen. Es gelang jedoch nur, eine bei 147° schmelzende Form rein herauszuarbeiten.

Die Umsetzung des α -Allyl- δ -chlor-valerolacton- α -carbonsäureesters mit wäßriger Bromwasserstoffsäure bei 20° lieferte in guter Ausbeute γ -Chlormethyl- γ' -methyl-bis-butylolacton- α, α -spirane:



Von den vier möglichen Isomeren wurden zwei in einheitlicher Form als bei 68° und 84° schmelzende, schön krystallisierte Stoffe isoliert.

Während die bisher behandelten Reaktionen zu gemischten Spiranen führen, entstehen bei der Anlagerung von Chlor an den allylierten Ester und der folgenden Lactonbildung strukturell symmetrische Körper, die Bis- γ -chlormethyl-butylolacton- α, α -spirane. Ihre Formel



weist neben zwei wirklich asymmetrischen noch ein Spiran-Kohlenstoffatom auf, das hier nach der früheren Ableitung¹⁾ gleichfalls räum-

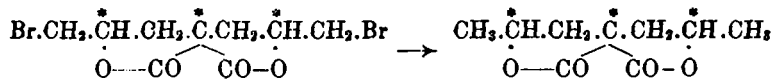
¹⁾ H. Leuchs und E. Gieselcr, B. 45, 2114 [1912].

liche Asymmetrie bewirken muß. Dies spricht sich in einer Erhöhung der Zahl stereoisomerer Formen (inaktiver Gemenge) auf drei aus. In der Tat ist der darauf beruhende Nachweis der besonderen Asymmetrie des Spiran-Kohlenstoffatoms bei den Bis- γ -brommethyl-butyro-lacton-spiranen (Formel II) und den Bis- δ -oxypiperidon-spiranen (Formel III) geführt¹⁾ worden.

Zu diesen beiden Fällen tritt nun als neuer der vorliegende; denn auch bei den Bis- γ -chlormethyl-butyro-lacton- α, α -spiranen gibt es drei in ihren Eigenschaften scharf unterschiedene Stereoisomere, die bei 99°, 114° und 135° schmelzen. Die gleichen Stoffe erhielten wir übrigens auch aus Diallyl-malonsäureester mit Chlor in derselben Weise, wie die entsprechenden Dibrom-nono-dilactone²⁾ daraus gewonnen wurden.

Da auch bei dem von Fittig und Hjelt entdeckten Bis- γ -methyl-butyro-lacton- α, α -spiran (Formel VI) (Nono-dilacton) die gleichen räumlichen Verhältnisse gegeben sind, wie in den drei angeführten Fällen, haben wir auch die Reaktion, bei der es entsteht, die Umsetzung von Diallyl-malonsäureester mit wäßrigem Bromwasserstoff, eingehend untersucht. Es zeigte sich, daß das beschriebene Nono-dilacton, Schmp. 106 $\frac{1}{2}$ °, einheitlich ist. Aber die Reaktion verläuft doch nicht nur in einem Sinne; denn es gelang uns, aus dem festen Produkt etwa 1% eines zweiten Isomeren vom Schmp. 110—111° abzuscheiden. Auffallend gegenüber den Verhältnissen bei der Halogenanlagerung ist immerhin diese fast völlige Zurückdrängung der Bildung von Stereoisomeren.

Bevor wir diese Versuche über die Nono-dilactone anstellten, suchten wir die Eigenschaften der drei stereoisomeren Formen kennen zu lernen, und bemühten uns deshalb, sie aus den bekannten drei Dibrom-nono-dilactonen durch Ersatz der Halogenatome gegen Wasserstoff darzustellen, also durch eine Reaktion, bei der an der räumlichen Anordnung offenbar nichts geändert wird:

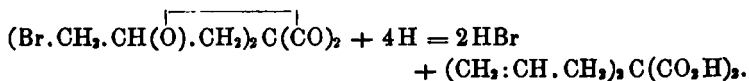


Es zeigte sich, daß eine Entfernung des Halogens mit Essigsäure und Aluminium bei 100° leicht gelingt; denn es wurde z. B. aus Dibrom-nono-dilacton I in guter Ausbeute ein kristallisierter Stoff von der erwarteten Zusammensetzung erhalten. Seine Eigenschaften, besonders seine stark saure Natur waren jedoch nicht im Einklang mit

¹⁾ vgl. Fußnote 1, S. 2575.

²⁾ Bezeichnung von Fittig und Hjelt für das Spiran der Formel II.

der angenommenen Strukturformel. Die nähere Untersuchung ergab denn auch, daß die isomere, nach folgender Gleichung entstandene Diallyl-malonsäure vorlag:



In Übereinstimmung damit wurde aus allen drei Stereoisomeren das gleiche Produkt, eben diese Säure, erhalten.

Analoge Beobachtungen bei acylierten Bromhydrinen sind wohl schon öfters gemacht worden. Vielleicht gehört zu diesen Fällen auch die Bildung des Triacetyl-glucals von Emil Fischer aus Acetobromglucose¹⁾, wobei durch Zink und Essigsäure ein Atom Brom und ein $\text{CH}_2.\text{CO}_2$ -Rest entfernt wird und ein ungesättigter Stoff entsteht.

Ähnliche Beeinflussungen der Reaktionsfähigkeit von sauerstoffhaltigen Gruppen durch benachbartes Halogen sind auch sonst bekannt. So gibt Chlor-acetal, $\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, mit Natrium bei 130—140° (nach eigener Beobachtung in Ätherlösung auch bei 0—20°, Leuchs) primär Chlornatrium, Natriumäthylat und den Vinyläther²⁾ $\text{CH}_2:\text{CH}.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$. Ähnlich reagiert es mit Magnesium bei 120°³⁾. Auch aus Jod-phenetol⁴⁾ und Natrium entsteht kein Äther des Butylenglycols, sondern Jodnatrium, Natriumphenolat und Äthylen.

δ -Chlor-valerolacton- α -(*o*-nitro-benzyl)- α -carbonsäure-ester (Formel VIII).

10.3 g Ester von Traube ($\frac{1}{20}$ Mol.) wurden durch Zugabe einer Auflösung von 1.15 g Natrium ($\frac{1}{20}$ At.) in 50 ccm absolutem Alkohol in das Salz verwandelt. Dann fügte man 9 g (statt 8.6 g ber.) festes *o*-Nitro-benzylchlorid zu und ließ unter öfterem Umschütteln einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dieser Zeit war das Alkali etwa zu 95% verbraucht, wie sich beim Ansäuern zeigte. Man versetzte mit Wasser, trennte das ausgeschiedene dunkelgelbe Öl ab und schüttelte den Rest mit Chloroform aus. Das Öl war in Wasser und Petroläther nicht löslich, in den anderen organischen Mitteln leicht. Es war nicht zur Krystallisation zu bringen, vielleicht weil es ein Gemisch Stereoisomerer ist. Die Destillation ließ sich auch im Hochvakuum nicht ausführen.

¹⁾ B. 47, 196 [1914]; C. 1913, I, 1668. Vergl. auch die analogen Derivate des Lactals und Cellobials. B. 47, 209, 2047, 2057 [1914].

²⁾ J. Wislicenus, A. 192, 106; Freundler und Ledru, Bl. [4] 1, 71.

³⁾ Hamonet, C. r. 136, 96 [1903].

δ -Chlor-valerolacton-hydrocarbostyryl- α, β -spirane
(Formel IX).

Das nach obiger Vorschrift gewonnene Nitroderivat ($1/30$ Mol.) wurde in alkoholisch-wäßriger Lösung bei etwa 40° mit Salzsäure und Zink reduziert. Man verdünnte nach einigen Stunden mit Wasser, extrahierte öfters mit Chloroform und nahm dessen Abdampfrückstand in wenig Alkohol auf. Aus diesem krystallisierten 3.6 g Substanz von unscharfem Schmelzpunkt aus. Zur Trennung des vorliegenden Gemenges nahm man in ziemlich viel Alkohol auf und ließ fraktioniert krystallisieren. Man erhielt zunächst etwa 2 g einer gegen 230° schmelzenden Substanz und durch Einengen des Filtrats 1 g einer bei 190° sich verflüssigenden.

Das Produkt I wurde zur Analyse noch einmal aus der nötigen Menge, 170 Raumteilen, absoluten Alkohols umgelöst. Die so gewonnenen farblosen, länglichen, sechsseitigen Blättchen änderten bei 100° ihr Gewicht nicht. Sie enthielten Chlor.

$C_{13}H_{11}O_3NCl$ (265.5). Ber. C 58.76, H 4.51, N 5.27.
Gef. » 59.07, » 4.60, » 4.98.

Das Spiran I schmilzt bei $234-236^\circ$. Es ist in Äther und heißem Wasser sehr schwer löslich, in warmem Chloroform wenig, in heißem Eisessig ziemlich leicht löslich.

Auch Alkali nimmt es in ziemlicher Menge auf.

Das Spiran II wurde einige Male aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt glänzende farblose Nadeln oder lange Prismen vom Schmp. $192-193^\circ$, die für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

$C_{13}H_{12}O_3NCl$ (265.5). Ber. C 58.76, H 4.51, N 5.27, Cl 12.99.
Gef. » 58.67, » 4.56, » 5.02, » 12.38.

Das Präparat löst sich in etwa 30 Raumteilen absolutem Alkohol von 78° . Es ist in Aceton, heißem Eisessig leicht löslich, ziemlich schwer in Chloroform, Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in heißem Wasser.

Es löst sich nicht in verdünnter Salzsäure, aber ziemlich leicht in Alkali.

α -Allyl- δ -chlor-valerolacton- α -carbonsäureester (Formel X).

Durch Vermischen einer Auflösung von 2.3 g Natrium ($1/10$ At.) in 100 ccm absolutem Alkohol mit 20.8 g Traubeschem Ester ($1/10$ Mol.) wurde dieser in das schwer lösliche Salz verwandelt. Nach Zufügung von 12.1 g Allylbromid ($1/10$ Mol.) verschwand es allmählich unter schwacher Erwärmung, während Bromnatrium an seine Stelle trat. Nach dem Stehen über Nacht war die alkalische Reaktion auf Curcuma

verschwunden. Man verdünnte mit schwach saurem Wasser und schüttelte mit Äther aus, den man mit Natriumsulfat trocknete und verdampfte. Das bleibende Öl wurde im Vakuum destilliert. Man erhielt nur einen geringen Vorlauf und Zersetzungsrückstand im Kolben. Die Hauptmenge (21 g) ging unter 18 mm konstant bei 186—188° über. Die Ausbeute entspricht etwa 85% der Theorie.

Für die Analyse wurde das erhaltene farblose, schwere Öl (spez. Gewicht > 1) noch einmal im Vakuum sorgfältig destilliert.

$C_{11}H_{15}O_4Cl$ (246.5). Ber. C 53.55, H 6.09, Cl 14.41.

Gef. » 53.37, » 6.07, » 14.60.

Der Ester löst sich nicht in Wasser, aber leicht in organischen Mitteln mit Ausnahme von Petroläther. Er reagiert mit Permanganat in Acetonlösung zum Unterschied vom Ausgangsmaterial sofort. Auch entfärbt er Brom ohne Entwicklung von Bromwasserstoff.

γ -Chlormethyl- γ' -brommethyl-bis-butylolacton- α,α -spirane
(Formel XI).

Die Anlagerung von Brom an das Allylderivat des Traubesehen Esters wurde in Chloroformlösung und mit dem reinen Ester ausgeführt. Letzteres Verfahren scheint etwas bessere Ausbeuten zu geben: es soll deshalb allein beschrieben werden.

49.3 g Ester ($\frac{1}{5}$ Mol.) wurden unter guter Kühlung und Rühren im Laufe einer Stunde mit 32 + 3 g Brom versetzt, das schnell fast völlig verbraucht wurde. Die Masse erstarrte schließlich; sie wurde nach dem Anreiben mit Äther abgesaugt. Die Ausbeute an festem Produkt war 51.8 g oder 87% der Theorie. Das Filtrat enthielt noch 3 g Öl.

Die Analyse des aus Alkohol umgelösten, uneinheitlichen Stoffes ergab:

$C_9H_{10}O_4ClBr$ (297.5). Ber. C 36.30, H 3.32, HlgAg 111.4.

Gef. » 36.23, » 3.28, » 112.5.

Zur Trennung der Isomeren nahm man die ganze Menge in 300 ccm heißem absolutem Alkohol auf. Beim Abkühlen erschienen zuerst grobe Tafeln. Die davon abgesaugte Lösung gab eingengt noch mehr davon: Lacton I.

Später schieden sich silberglänzende Blättchen ab (Lacton II), denen sich allmählich auch Drusen langer Nadeln beimengten: Lacton III. Diese beiden Formen wurden durch Auslesen von einander getrennt. Die letzten Mutterlaugen enthielten noch die drei Isomeren, vielleicht auch ein viertes, das theoretisch zu erwarten, dessen Isolierung aber nicht gelungen ist.

Das Lacton I wurde zur Reinigung aus heißem Alkohol und aus Benzol umkrystallisiert. Man erhielt vier- oder auch sechsseitige massive Tafeln vom Schmp. 97—98°, die in Chloroform und Aceton sehr leicht, in Äther sehr schwer löslich waren.

$C_9H_{10}O_4ClBr$. Ber. C 36.32, H 3.36.
Gef. » 35.99, » 3.54.

Das Lacton II wurde ebenfalls aus heißem Alkohol umgelöst. Es bildete sechsseitige Blättchen vom Schmp. 133—134°, die ähnliche Löslichkeiten besitzen wie Lacton I.

Ber. C 36.32, H 3.36.
Gef. » 36.09, » 3.25.

Das Lacton III stellte, aus Alkohol umkrystallisiert, lange feine Nadeln oder dünne Prismen dar, die bei 145—146° schmolzen.

Ber. C 36.32, H 3.36.
Gef. » 36.13, » 3.81.

Die entstandene Menge Lacton I war etwa 45% des Rohproduktes, von II 40%, von III 7%.

γ -Chlormethyl- γ' -jodmethyl-bis-butylolacton- α, α -spirane
(Formel XII).

4:92 g Allylchlor-valerolacton-carbonsäureester ($\frac{1}{10}$ Mol.) wurden mit etwas mehr als 5.08 g Jod eine Stunde im verschlossenen Rohr auf 100° erhitzt. Das Halogen verschwand dabei fast völlig und die braune Flüssigkeit erstarrte in Eis zu einem dicken Brei von Krystallen. Man spülte sie mit Chloroform heraus, verdampfte und nahm in wenig Alkohol auf. Aus diesem fielen in einigen Fraktionen 5.8 g gelbliche Krystalle (ber. 6.9 g), deren Analyse folgende Werte gab:

$C_9H_{10}O_4ClI$ (344.5). Ber. C 31.34, H 2.90.
Gef. » 31.09, » 3.04.

Das Produkt, das unscharf um 100° schmolz, stellte jedoch ein Gemisch dar, zu dessen Zerlegung die ganze Menge zunächst mit 100 ccm Äther ausgekocht wurde.

Das Ungelöste (Schmp. 118°) zog man zuerst mit 5 Raumteilen Alkohol von 60° aus und krystallisierte den Rückstand einige Male aus heißem Alkohol um, bis der Schmelzpunkt bei 146°—147° unveränderlich blieb.

0.1118 g Sbst. gaben 0.1226 g Halogensilber, während für $C_9H_{10}O_4ClI$ 0.1228 g berechnet sind.

Das Lacton I krystallisiert aus Alkohol in glänzenden, sechsseitigen Blättchen. Es ist in Äther schwer löslich, in heißem Chloroform und Eisessig ziemlich leicht.

Die Ausbeute an reinem Lacton betrug nur etwa 25% des Rohproduktes. Der Rest ist offenbar ein Gemisch der verschiedenen Isomeren, dessen Zerlegung uns jedoch nicht möglich gewesen ist.

γ -Chlormethyl- γ' -methyl-bis-butylolacton- α, α -spirane
(Formel XIII).

16 g α -Allyl- δ -chlor-valerolacton- α -carbonsäureester wurden bei -10° von 100 g Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.78) klar aufgelöst. Beim Stehen des zugeschmolzenen Gefäßes bei 20° schied sich über Nacht ein Öl ab, das auch nach 4 Tagen nicht wieder verschwunden war. Das mit Wasser verdünnte Gemisch wurde mit Chloroform ausgezogen, dessen Abdampfrückstand, in wenig eiskaltem Alkohol aufgenommen, in einigen Fraktionen 11 g kristallisierte Substanz lieferte. Dies sind gegen 80 % der Theorie.

Die ganze, um 60° schmelzende Menge wurde dreimal mit je 50 ccm Äther ausgekocht. Das Ungelöste, etwa die Hälfte, kristallisierte man weiter einige Male aus ziemlich wenig heißem Alkohol um.

Man erhielt seidenglänzende, sehr dünne, schief abgeschnittene Prismen, deren Schmelzpunkt bei 68° lag. Sie gaben über Schwefelsäure getrocknet folgende Zahlen:

0.1526 g Sbst.: 0.2782 g CO_2 , 0.0714 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$ (218.5). Ber. C 49.43, H 5.02.

Gef. \rightarrow 49.72, 49.36, \rightarrow 5.20, 5.31.

Dieses Lacton I ist in Wasser und heißem Petroläther sehr schwer, in Äther und eiskaltem Alkohol ziemlich schwer löslich; von sonstigen organischen Mitteln wird es sehr leicht aufgenommen.

Ein zweites Lacton wurde aus der oben erwähnten ätherischen Auskochung durch Abkühlen auf etwa 15° , wenn nötig, nach dem Einengen gewonnen. Es schieden sich dabei kreidig aussehende, sehr feine Nadeln ab, die über 70° schmolzen. Sie wurden zur Reinigung zunächst zweimal aus warmem Äther umgelöst, weiter noch aus heißem Alkohol. Sie stellten dann immer noch sehr leichte, seidenglänzende Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei $83-84^\circ$ lag. Das Präparat wurde über Schwefelsäure getrocknet.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$ (218.5). Ber. C 49.43, H 5.02.

Gef. \bullet 49.95, 49.17, \rightarrow 5.20, 4.95.

Das Lacton II hat ähnliche Löslichkeiten wie I. In Äther ist es schwerer löslich. Die Mengen der beiden Isomeren dürften sich etwa wie 4:1 verhalten. Für die Anwesenheit weiterer Isomeren, von denen nach der Theorie noch zwei möglich sind, haben wir bisher keinen Anhalt gefunden.

Bis- γ -chlormethyl-butylolacton- α, α -spirane (Formel XIV).

In eine Lösung von 24.6 g Allyl-chlor-valerolacton-carbonsäureester ($1/10$ Mol.) in 100 ccm Chloroform wurde unter Kühlung mit

Wasser so lange Chlor eingeleitet, bis eine Probe nicht mehr mit Brom reagierte. Dies war nach 1–2 Stunden der Fall. Das Chloroform wurde verdampft und der ölige Rückstand in wenig Äther aufgenommen, aus dem im Eisschrank zwei Krystallisationen von 9 und $5\frac{1}{2}$ g erhalten wurden. Die Mutterlauge enthielt 8 g dickes, nicht festwerdendes Öl. Die Ausbeute an Rohprodukt entspricht 57 % der Theorie. Es schmolz um 75° .

$C_9H_{10}O_4Cl_2$ (253). Ber. C 42.69, H 3.95, Cl 28.06.
Gef. \triangleright 42.45, \triangleright 4.02, \triangleright 27.49.

Zur Trennung der Isomeren wurde das Produkt in heißem Benzol gelöst. Beim Erkalten schieden sich große, vierseitige, einheitliche Tafeln ab. Diese waren aber noch unrein, denn bei mehrfachem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol wurden über massiven Krystallen immer wieder leichtere Blättchen erhalten. Man trennte davon durch Abschlämmen und löste die Tafeln für sich um. Mit fortschreitender Reinigung verwandelte sich ihre Form in die kurzer Prismen, deren Schmelzpunkt bei 98 – 99° lag. Sie wurden über Schwefelsäure getrocknet:

$C_9H_{10}O_4Cl_2$. Ber. Cl 28.06. Gef. Cl 28.25.

Das Lacton I ist in Chloroform und warmem Äther ziemlich löslich, in Aceton und Essigester sehr leicht; ebenso in heißem Alkohol und Benzol, in diesen beiden Mitteln in der Kälte schwer, wenig in heißem Wasser.

Die zuvor erwähnten Blättchen wurden einige Male aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bis sie unveränderlich bei 114° schmolzen:

Ber. C 42.69, H 3.95, Cl 28.06.
Gef. \triangleright 42.55, \triangleright 3.98, \triangleright 28.63.

Das Lacton II bildet glänzende, dünne, sechsseitige Blättchen, die auch aus Eisessig, Chloroform oder Benzol gut umkrystallisiert werden können.

Das Lacton III befand sich im wesentlichen in dem Benzolfiltrat, das bei der ersten Reinigung abfiel. Dieses wurde verdampft und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. Bei ruhiger Krystallisation schieden sich in kleiner Menge massive, lange Nadeln ab; daneben in sehr geringer Blättchen, die mit denen des Lactons II identisch waren. Man trennte durch Auslesen und löste die Nadeln zwei- bis dreimal aus Alkohol um, wobei man dünne, glänzende, schiefe, abgeschnittene oder sechsseitige Prismen erhielt.

$C_9H_{10}O_4Cl_2$. Ber. Cl 28.06. Gef. Cl 27.79.

Das Lacton III schmilzt bei 134 – 135° . Es ist in Äther schwer löslich, ziemlich leicht in warmem Eisessig und Chloroform. Das Verhältnis der drei Lactone ist etwa 10 : 2 : 1.

Anlagerung von Chlor an Diallyl-malonsäureester.

Eine Lösung von 24 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) des Esters in 72 ccm Chloroform wurde bei 20–30° mit Chlor behandelt, bis es unverbraucht blieb. Das Chloroform wurde dann verdampft, und der Rückstand gab in 50 ccm Äther aufgenommen bei 0° 12.7 g Krystalle. Das sind 50 % der berechneten Menge.

Das bleibende Öl wurde im Vakuum aus dem 260° heißen Bad destilliert. Die erhaltenen 12 g Öl gaben aber keine Krystalle mehr.

Die Trennung des bei 75–80° schmelzenden Rohprodukts lieferte in ähnlicher Weise wie zuvor die drei Dichlor-nono-dilactone von den Schmp. 99°, 144° und 135°, von diesen wieder das erstere in überwiegender Menge.

Einwirkung von Bromwasserstoff auf Diallyl-malonsäure und deren Ester nach R. Fittig und Hjelt¹⁾. Isolierung eines isomeren Bis- γ -methyl-butylolacton- α, α -spirans oder Nono-dilactons (Formel VI).

Die Reaktion verlief bei der Säure, abgesehen von der besseren Ausbeute an Nono-dilactonen, ebenso wie bei dem Ester, aus dem sich nur $\frac{3}{4}$ der berechneten Menge bildeten. Wir beschreiben deshalb nur die Versuche mit letzterem, der leichter zugänglich ist.

20 g reiner Diallyl-malonsäureester wurden mit 100 g Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.78) eingeschmolzen und unter öfterem Umschütteln 7 Tage bei etwa 20° aufbewahrt. Anfangs war der Ester völlig gelöst, aber schon nach kurzer Zeit schied sich wieder ein Öl ab, das auch später nicht mehr verschwand und zum größten Teil aus Bromäthyl bestand. Man verdünnte zur Aufarbeitung mit Wasser und schüttelte erschöpfend mit Chloroform aus, dessen Rückstand man in 80 ccm Äther aufnahm. Aus diesem krystallisierten 8.1 g Lacton aus. Eine zweite Fraktion von 1.8 g wurde durch Einengen gewonnen und eine dritte von 1.4 g durch Fällen mit Petroläther. Der bleibende Abdampfrückstand gab nach dem Erhitzen im Vakuum auf 190°, wobei ein Öl fortging, und nach dem Kochen mit Tierkohle in Wasser weitere 0.3 g Krystalle. Die Ausbeute betrug demnach 11.6 g oder $\frac{3}{4}$ der berechneten.

Das neue Isomere befand sich hauptsächlich in der zweiten und dritten Fraktion. Es wurde daraus isoliert, indem man diese in Äther löste, den man langsam verdunsten ließ. Zuerst schieden sich die massiven Tafeln des bekannten Lactons vom Schmp. 106° ab, von denen man die Lösung von Zeit zu Zeit abgoß. Später erschienen daneben lange Nadeln oder auch dünne Blättchen. Nach dem völligen Eintrocknen trennte man die Krystalle möglichst durch Auslesen, nahm sie wieder in Äther auf und verfuhr wie zuvor. Es wurde so

¹⁾ A. 216, 64.

etwa 1% des Rohlactons an einheitlichen Nadeln gewonnen, die aus heißem Alkohol umgelöst den unveränderlichen Schmp. 110—111° zeigten. Sie wurden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.1172 g Sbst.: 0.2518 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₉H₁₂O₄ (184). Ber. C 58.70, H 6.52.

Gef. » 58.59, » 6.58.

Das Lacton ist in Chloroform leicht, in kaltem Äther und Alkohol schwer löslich. Von letzterem wird es in der Hitze leicht aufgenommen und krystallisiert daraus in dünnen, glänzenden, vier- oder sechsseitigen Prismen. Aus kochendem Wasser, worin es mäßig leicht mit neutraler Reaktion löslich ist, scheiden sich ähnliche Krystalle ab.

Behandlung des Dibrom-nono-dilactons I mit Aluminium und Essigsäure.

3 g reines Lacton (Schmp. 158°) wurden in 300 ccm 50-prozentiger Essigsäure mit 15 g Aluminiumfeile 1½ Std. im Wasserbad erwärmt, wobei ionisiertes Brom entstand. Dann goß man die trüb gewordene Flüssigkeit vom unverbrauchten Metall ab, versetzte sie mit 100 ccm 5-n. Schwefelsäure und schüttelte sie öfters mit Chloroform aus. Dieses und die aufgenommene Essigsäure wurden verdampft, zuletzt mit Hilfe des Vakuums. Es blieb ein dicker Syrup, der bald, besonders beim Anreiben mit Benzol, krystallisierte. Die Menge des so gewonnenen Stoffs war 0.8 g oder 50% der berechneten.

Er wurde für die Analyse zweimal aus heißem Benzol umgelöst und an der Luft getrocknet. Bei 100° blieb sein Gewicht konstant.

C₉H₁₂O₄. Ber. C 58.70, H 6.52. Molgew. in Eisessig 184.

Gef. » 58.85, » 6.42. • » » 182.

Der Körper schmilzt bei 135—137°. Er ist in Petroläther kaum löslich, in kaltem Benzol sehr wenig, in heißem ziemlich leicht, in Chloroform schwer. Er krystallisiert aus diesen Mitteln in rechtwinkligen oder sechsseitigen Prismen. In den sonstigen organischen Mitteln, besonders Äther, löst er sich sehr leicht, ebenso wie im Wasser. Diese Lösung reagiert stark sauer und macht aus Soda Kohlendioxyd frei. Der Körper scheidet aus Soda-Permanganat sofort Braunstein ab und reagiert mit Brom unter Bromwasserstoffentwicklung. Auf etwa 180° erhitzt, verliert er Kohlensäure unter Bildung eines sauren, öligen Stoffes. Nach allen diesen Eigenschaften liegt Diallyl-malonsäure vor, für die als Schmp. 133° angegeben ist.

Reduktion der Dibrom-nono-dilactone II und III.

In der gleichen Weise wurden aus 2 g des bei 110° schmelzenden Lactons II 0.55 g (oder 50% der Theorie) der Säure vom Schmp. 137°

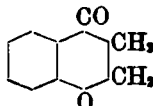
erhalten (Mischprobe, Krystallform, Löslichkeiten). Für die Reduktion des Lactons III (Schmp. 154 $\frac{1}{2}$ °) standen nur 0.03 g zur Verfügung. Auch hier konnte die Bildung der Diallyl-malonsäure festgestellt werden.

Das Nono-dilacton I (Schmp. 106 $\frac{1}{2}$ °) blieb bei der Behandlung mit Aluminium und Essigsäure unverändert.

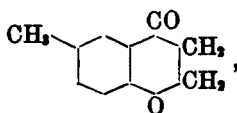
368. K. v. Auwers und F. Krollpfeiffer: Über 6-Methyl-chromanon.

(Eingegangen am 13. August 1914.)

Im Laufe einer spektrochemischen Untersuchung über heterocyclische Verbindungen trat der Wunsch auf, auch die Verbindung



oder ein einfaches Homologes von ihr mit heranzuziehen. Wie eine Durchsicht der Literatur ergab, sind derartige Verbindungen, die man nach bekannten Analogien als »Chromanone« bezeichnen kann¹⁾, noch nicht bekannt. Wir haben daher einen Vertreter dieser Körpergruppe, das 6-Methyl-chromanon²⁾,



dargestellt und beschreiben es im Folgenden samt einigen Derivaten und Umwandlungsprodukten. Über die spektrochemischen Bestimmungen wird später im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen berichtet werden.

¹⁾ Andere Bezeichnungen wären »Dihydro-chromone« oder »4-Keto-dihydro-chromane«. — Daß im Flavan der sauerstoffhaltige Ring ungesättigt, im Flavanon aber gesättigt ist, kann leicht zu Irrtümern Anlaß geben.

²⁾ Für die Bezifferung gilt das Schema ; vergl. Beilstein,