

Tabelle 3: Isopropylalkohol.

Alkohol-Konzentrat.	O ₂ -Aufnahme cmm/10 ccm	Induktions- Faktor	Kettenlänge
1.5-m.	520, 516	45, 46	53
1.0-m.	647, 602	57, 53	61
0.5-m.	870, 900	77, 79	147
0.375-m.	1350, 1160	120, 103	211

Beschreibung der Versuche.

Alle Substanzen, die zur Verwendung kamen, waren reinste Präparate von Kahlbaum. Das Natriumsulfit wurde aus doppelt destilliertem Wasser umkrystallisiert. Alle Lösungen wurden mit doppelt destilliertem Wasser bereitet. Die Alkohole wurden vor dem Versuch destilliert.

Die Sauerstoff-Aufnahme wurde in einem Barcroftschen Apparat manometrisch bei 21.0° mit Brodiescher Lösung gemessen⁹⁾. Nach den Beobachtungen Bäckströms ist die Autoxydation vom Sauerstoff-Druck fast unabhängig. Die Gefäße waren mit Kippansatz versehen, so daß man die Eisen-Lösungen zu bestimmter Zeit zum Natriumsulfit und den Alkohol-Lösungen zufügen konnte. Vor jedem Versuch wurden die Gefäße mit einem heißen Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure gereinigt. Die Schüttelgeschwindigkeit war 2 Touren-Sekunden in jeder Richtung. Bei jedem Versuch wurden im ganzen 3 ccm *m*/1000-FeCl₂ zu 7 ccm Sulfit-Lösung verwendet. Um gut reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde 1 ccm der Eisen-Lösung vor der Messung zugefügt und die Sauerstoff-Aufnahme nur für die zweiten 2 ccm FeCl₂ gemessen.

Um den Umsatz bei der induzierten Reaktion zu messen, wurde der geradlinige Teil der Kurve (Fig. 2) auf die Zeit, bei der das Eisen zugefügt wurde, extrapoliert; z. B. war der Umsatz bei der induzierten Reaktion mit 2 ccm *m*/1000-FeCl₂ in 10 ccm 0.6-m. Na₂SO₃ in Gegenwart von 0.025-m. Benzylalkohol 756 cmm Sauerstoff: A B Fig. 2.

Blindversuche zeigten, daß die direkte indizierte Oxydation der Alkohole in Abwesenheit von Natriumsulfit bei pH = 8.0 mit Borat-Puffer nicht bedeutend ist.

Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. Wieland, sowie Hrn. Priv.-Doz. Dr. G. M. Schwab möchte ich auch an dieser Stelle für das Interesse an dieser Arbeit bestens danken.

**193. Richard Kuhn und Max Hoffer:
Die Konstitution der Citryliden-malonsäure¹⁾.**

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für medizin. Forschung, Heidelberg,
Institut für Chemie.]

(Eingegangen am 12. Januar 1931.)

Die Citryliden-malonsäure wurde von A. Verley²⁾ aus Citral und Malonsäure in Pyridin, von E. Knoevenagel³⁾ aus den gleichen Ausgangsprodukten mit Piperidin als Katalysator dargestellt. W. Grünhagen⁴⁾ gewann sie durch Verseifen des Citryliden-malonesters (I)

⁹⁾ Warburg, Biochem. Ztschr. **142**, 325 [1923].

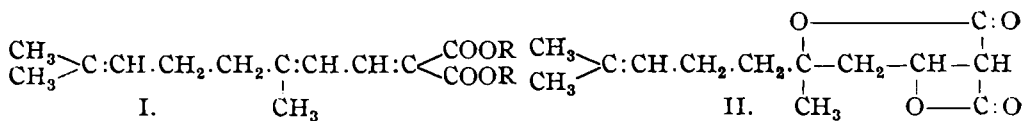
¹⁾ Diese Untersuchung ist im Anschluß an frühere Versuche über die Kondensation ungesättigter Aldehyde mit Malonsäure entstanden. R. Kuhn u. M. Hoffer, Synthese ungesättigter farbiger Fettsäuren, B. **63**, 2164 [1930].

²⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **21**, 414 [1899].

³⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 156560.

⁴⁾ Dissertation, Univ. Heidelberg 1898.

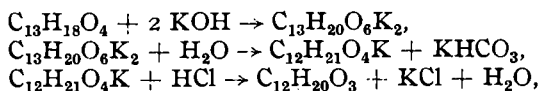
mit Barythydrat. In ihren Eigenschaften stimmt die Citryliden-malonsäure keineswegs mit den Erwartungen überein, die sich an das bisher an-



genommene⁵⁾ Formelbild analog I knüpfen. Sie besitzt nicht sauren, sondern bitteren Geschmack und ist in Soda, sowie in verd. kalter Natronlauge unlöslich. Diese Beobachtung hat W. Grünhagen zur Diskussion der Di-lacton-Formel II geführt. Danach wäre von den 3 Doppelbindungen des Esters in der „Säure“ noch eine vorhanden. Die Citryliden-malonsäure nimmt aber, wie wir gefunden haben, beim Versuch, sie katalytisch zu hydrieren, keine Spur Wasserstoff auf. Der Citryliden-malonester dagegen addiert 3 Mole Wasserstoff, wie es der Formel I entspricht. Brom lagert sich an Citryliden-malonsäure nicht an, es beginnt vielmehr nach einiger Zeit Substitution unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Diese Beobachtungen zeigen, daß die Citryliden-malonsäure tricyclisch ist. Zwei Doppelbindungen sind offenbar zur Bildung von Lactonringen, die dritte ist zur Bildung eines Kohlenstoffringes verbraucht worden.

Erwärmt man Citryliden-malonsäure mit genau 1 Mol. verd. Natronlauge, so kann nach kurzer Zeit die „Säure“ noch unverändert ausgefällt werden. Erwärmt man längere Zeit am Wasserbade, so zerfällt sie fast quantitativ nach der Gleichung: $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3 + \text{NaHCO}_3$. Die Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$ stellt ein Oxy-lacton dar (Oxy-lacton A). Die Hydroxylgruppe setzt der Veresterung großen Widerstand entgegen, sie läßt sich dafür durch Chlorwasserstoff in Eisessig schon in der Kälte glatt gegen Cl austauschen (Chlor-lacton A). Die Eigenschaften des Oxy-lactons A und die des Chlor-lactons A, das mit Silbernitrat schon in der Kälte reagiert, sprechen dafür, daß OH bzw. Cl tertiär gebunden sind.

Kocht man mit überschüssiger Lauge, so fällt nach dem Ansäuern ein isomeres Oxy-lacton B aus. Es entsteht vermutlich nach dem Schema:

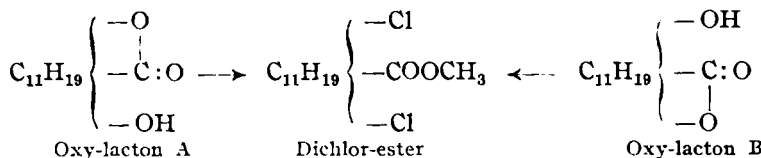


und kann auch aus dem Oxy-lacton A durch Erhitzen mit überschüssigem Alkali gewonnen werden. Im Oxy-lacton B zeigt die Hydroxylgruppe ähnliches Verhalten wie im Oxy-lacton A. Sie läßt sich nicht ohne weiteres acetylieren und benzoyleieren, aber leicht durch Chlor ersetzen (Chlor-lacton B).

Die vorliegende Isomerie beruht darauf, daß sich von den beiden Lacton-Ringen derjenige, der zuerst unter CO_2 -Abspaltung geöffnet wird, nach hydrolytischer Aufspaltung des zweiten Ringes beim Ansäuern wieder schließt. Der Beweis dafür ergibt sich aus der Tatsache, daß beide Oxy-

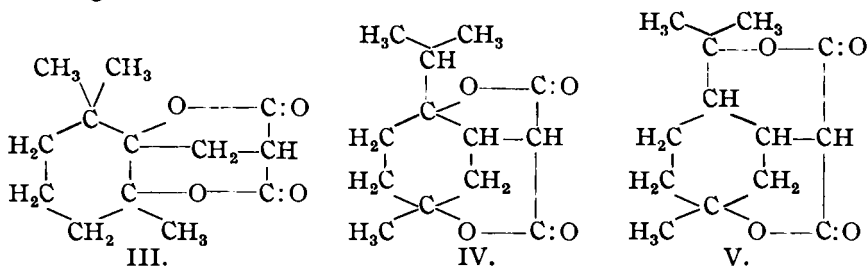
⁵⁾ Beilstein, Handbch. organ. Chem., 4. Aufl., 2. Bd., S. 809 [1920].

lactone mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff denselben Dichlor-ester liefern:



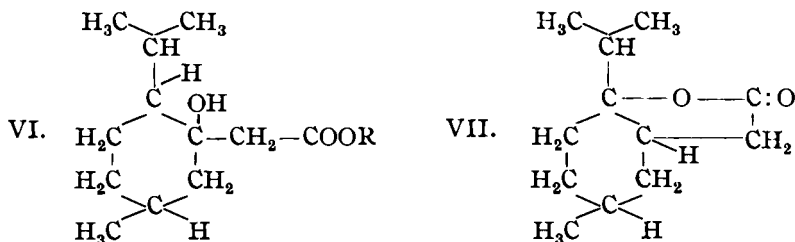
Das Chlor-lacton A spaltet beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab und liefert ein einfach ungesättigtes Lacton, das durch katalytische Hydrierung in eine Verbindung $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ übergeht.

Für die Citryliden-malonsäure kommen nach den mitgeteilten Beobachtungen vor allem die Formelbilder III–V in Betracht:



Nach III würde ein Derivat des Cyclo-citrals vorliegen, und man könnte das Auftreten von 1,1-Dimethyl-glutarsäure oder 1,1-Dimethyl-bernsteinsäure beim oxydativen Abbau erwarten. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat hat jedoch keine Säuren dieser Reihe geliefert. Dafür konnten wir bei der Oxydation mit Chromsäure Aceton als Dibenzal-aceton fassen. Die Formel III scheidet mithin aus.

Nach IV und V würde ein Derivat des Menthans vorliegen, und unter den Produkten der Decarboxylierung wären Verbindungen zu erwarten, die den von O. Wallach⁶⁾ aus Menthon und Brom-essigester synthetisch erhaltenen verwandt sind. Der von O. Wallach erhaltene Oxy-ester VI spaltet bei der Behandlung mit Kaliumbisulfat Wasser ab, wobei in der Hauptsache Menthen-essigsäure-ester neben einem gesättigten Lacton $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (VII) entsteht. Dieses Lacton stimmt in seinen Konstanten auffallend überein mit dem gesättigten Lacton $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$, das wir auf die im Schema (S. 1247) angegebene Weise aus Citryliden-malonsäure gewonnen haben. Trifft die Identität beider Lactone zu, so läßt sich auch die Formel V mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit ausschließen.



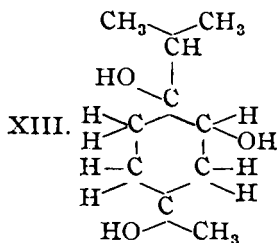
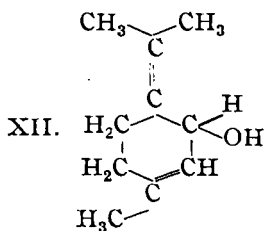
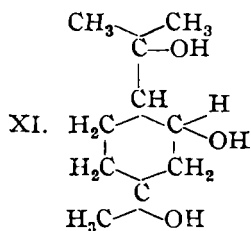
⁶⁾ A. 323, 135, u. zw. 151f. [1902]; A. 353, 284, u. zw. 313f. [1907].

Beim Vergleich des Lactons von O. Wallach mit dem von uns erhaltenen ist zu berücksichtigen, daß ersteres optisch aktiv ist, da es aus optisch aktivem Menthon gewonnen wurde, während letzteres aus der inaktiven Citryliden-malonsäure hervorgegangen ist. Zur Prüfung der Identität haben wir daher die Synthese Wallachs, von „synthetischem“ Menthol der Firma Schimmel & Co. ausgehend, wiederholt. Dieses Menthol enthielt allerdings noch einen Überschuß der linksdrehenden Komponente, der aber den Vergleich nicht wesentlich störte. Zum Vergleich benutzten wir auch die Beobachtung von O. Wallach, daß sein Lacton durch Jodwasserstoff in Eisessig in ein krystallisierendes Isomeres übergeführt wird. Die Umlagerung durch Jodwasserstoff ließ sich auch mit unserem Lacton vornehmen. Aus der folgenden Tabelle geht die Übereinstimmung der auf beiden Wegen erhaltenen Menthan-essigsäure-(3)-lactone-(4) hervor:

Nach O. Wallach aus aktivem Menthon	Aus „synthet.“ Menthon	Aus Citryliden- malonsäure
Vergleich der flüssigen Lactone C ₁₂ H ₂₀ O ₂ .		
$d_4^{22} = 1.015$ $n_D^{22} = 1.4780$ Sdp. ₇₆₀ = 300°	$d_4^{20} = 1.015$ $n_D^{20} = 1.4805$ Sdp. ₁₁ = 154—159°	$d_4^{20} = 1.015$ $n_D^{20} = 1.4820$ Sdp. ₁₁ = 156—158°
Vergleich der krystallisierten Lactone C ₁₂ H ₂₀ O ₂		
Schmp. 88—89°	Schmp. 93.5—95°	Schmp. 96.5—97.5°

Der Misch.-Schmp. der festen Lactone aus „synthetischem“ Menthol und aus Citryliden-malonsäure lag bei 95—97°.

Die sogenannte Citryliden-malonsäure ist somit⁷⁾ Menthan-malonsäure-(3)-dilacton-(1.4) (IV). Ihre Bildungsweise steht offenbar in Beziehung zur Cymol-Bildung aus Citral. Betreffend den Mechanismus dieser Reaktion stehen sich die zu gleicher Zeit veröffentlichten Ansichten von F. Tiemann⁸⁾ und von A. Verley⁹⁾ gegenüber. Nach F. Tiemann soll das Citral zunächst 2 Mol. Wasser addieren, so daß 2 tertiäre Hydroxyle entstehen, und dann in eine cyclische Verbindung etwa von der



⁷⁾ Vorausgesetzt, daß nicht nur die krystallisierten, sondern auch die flüssigen Lactone identisch sind.

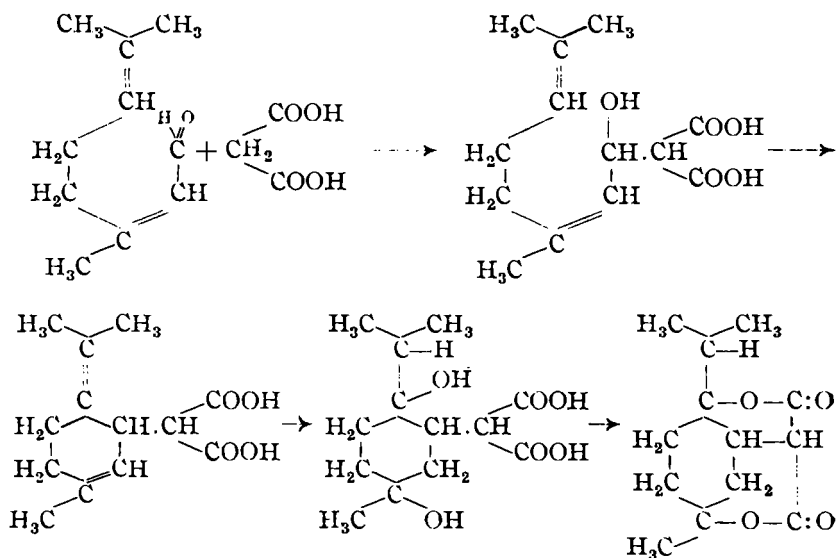
⁸⁾ B. 32, 107 [1899].

⁹⁾ Bull. Soc. chim. France [3] 21, 408 [1899].

Formel XI übergehen, die unter Verlust von 3 Mol. Wasser Cymol liefert. Nach A. Verley dagegen findet zuerst Cyclisierung statt zu einer Verbindung der Formel XII, die durch Hydratisierung zu einem 3-wertigen Alkohol (XIII) wird. Zugunsten der Auffassung von A. Verley ist anzuführen, daß die Zwischenstufe XII bei der Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf Citral unter geeigneten Bedingungen in der Tat gefaßt werden kann¹⁰⁾. Weiterhin ist die Entstehung des Cymols durch 3-fache Wasser-Abspaltung aus XIII besonders elegant erklärbar. Das Auftreten von XIII blieb allerdings hypothetisch.

Wir glauben nun in der „Citryliden-malonsäure“ die hypothetische Reaktionsstufe XIII gewissermaßen abgefangen zu haben, indem die Hydroxyle in 1- und 4-Stellung durch Lactonisierung festgelegt worden sind. Nach der Auffassung von A. Verley läßt sich jedenfalls die Konstitution der Citryliden-malonsäure aus ihrer Bildungsweise zwanglos erklären. Würde man die Ansicht von F. Tiemann auf die Bildung der Citryliden-malonsäure übertragen, so wäre für diese nicht Formel IV, sondern V zu erwarten.

Die Bildung der Citryliden-malonsäure dürfte sich im Sinne von A. Verley folgendermaßen darstellen lassen:



Beschreibung der Versuche.

Menthan-malonsäure-(3)-dilacton-(I.4), „Citryliden-malonsäure“ (IV).

Die Citryliden malonsäure stellten wir nach A. Verley (Ausbeute 40% d. Th.) und nach E. Knoevenagel (Ausbeute nach 5-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade 95% d. Th.) dar. Sie krystallisiert aus Essigester, Alkohol oder viel Wasser in farblosen, dünnen Prismen. In Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff ist sie sehr schlecht, in

¹⁰⁾ A. Verley, a. a. O.

Chloroform sehr leicht löslich. Schmp. in Übereinstimmung mit E. Knoevenagel 186° (korr., Berl-Block; A. Verley: 191°).

Die zum Sieden erhitzte wäßrige Lösung, mit Phenol-phthalein versetzt, wird durch den ersten Tropfen $n/_{10}$ -Lauge gerötet. Die Geschwindigkeit der Hydrolyse bei 36° durch etwas mehr als 3 Mole NaOH zeigen folgende Zahlen:

3.116 g Citryliden-malonsäure in 400 ccm 50 proz. Alkohol (gegen Phenol-phthalein neutral) gelöst, mit 41 ccm $n/_{10}$ -Natronlauge und Wasser auf 500 ccm gebracht. Je 50 ccm mit $n/_{10}$ -Essigsäure zurücktitriert.

Zeit (Min.)	Verbrauch ccm $n/_{10}$ -NaOH	Verbrauch Mole NaOH	Zeit (Min.)	Verbrauch ccm $n/_{10}$ -NaOH	Verbrauch Mole NaOH
3	7.7	0.59	52	13.2	1.01
12	11.5	0.89	120	13.2	1.01
22	12.4	0.96	310	13.4	1.03

Man erkennt, daß die Hydrolyse in erster Stufe rasch, die Öffnung des zweiten Lacton-Ringes sehr viel langsamer verläuft. Zur Bestimmung der Citryliden-malonsäure kann man die verd. alkohol. Lösung mit einem Überschuß an $n/_{10}$ -Lauge 1 $\frac{1}{2}$ –2 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen lassen und zurücktitrieren.

0.2585 g Sbst. in 60 ccm 50-proz. Alkohol mit 20.25 ccm $n/_{10}$ -NaOH 100 Min. stehen gelassen. Rücktiter: 9.55 ccm $n/_{10}$ -Essigsäure.

$C_{13}H_{18}O_4$. Ber. Äquiv.-Gew. 236. Gef. Äquiv.-Gew. 241.

Menthanol-(1)-essigsäure-(3)-lacton-(4), Oxy-lacton A (VIII).

24 g Citryliden-malonsäure ($\frac{1}{10}$ Mol.) werden mit 70 ccm Wasser und 20 ccm 5-n. Natronlauge ($\frac{1}{10}$ Mol.) in einer Porzellanschale 2 Stdn. am Wasserbade erwärmt. Unter Kohlensäure-Entwicklung scheidet sich ein Öl ab, das später zu einer Krystallkruste erstarrt. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, getrocknet und in Chloroform aufgenommen. Man filtriert, verdampft und krystallisiert aus Benzol-Petroläther, Äther oder viel Wasser um. Ausbeute 17.5–18.5 g, aus der wäßrigen Mutterlauge durch Verdampfen und Extrahieren mit Chloroform weitere 2 g, insgesamt 92–97% der Theorie.

Das Oxy-lacton A krystallisiert in derben, kurzen Prismen, die konstant bei 123–123.5° (korr., Berl-Block) schmelzen. Die Lösungen neigen stark zu Übersättigungs-, die Schmelzen zu Unterkühlungs-Erscheinungen. Dies haben wir, in verstärktem Maße, noch bei anderen Lactonen dieser Reihe beobachtet, insbesondere beim Chlor-lacton B.

4.292 mg Sbst. (2-mal aus Wasser, 1-mal aus Äther, bei 75° getr.): 10.63 mg CO₂, 3.54 mg H₂O. — 4.177 mg Sbst.: 10.38 mg CO₂, 3.41 mg H₂O. — 3.901 mg Sbst. (3-mal aus Benzol-Petroläther, im Vak. über Paraffin getr.): 9.75 mg CO₂, 3.19 mg H₂O.

$C_{12}H_{20}O_3$ (212.16). Ber. C 67.87,

H 9.52.

Gef. „, 67.54, 67.81, 68.16, „, 9.22, 9.14, 9.15.

Menthanol-(4)-essigsäure-(3)-lacton-(1), Oxy-lacton B (IX).

24 g Citryliden-malonsäure werden mit einer Lösung von 12–15 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser 1–2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit 5-n. Schwefelsäure angesäuert, 3-mal mit Chloro-

form ausgeschüttelt, eingeengt und durch Zusatz von Petroläther zur Krystallisation gebracht. Aus Benzol-Petroläther erhält man herrliche Stäbchen (18 g, 85% d. Th.), die bei 118—119° (korr., Berl-Block) konstant schmelzen. Der Misch-Schmp. mit dem Oxy-lacton A liegt 25—30° tiefer.

Die Substanz ist gut löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und heißem Wasser. Aus Tetrachlorkohlenstoff erhält man feine, verfilzte Nadeln.

5 g Oxy-lacton A, mit 4 g Kaliumhydroxyd und 20 ccm Wasser, wie oben erhitzt und weiter verarbeitet, lieferten 4.5 g Oxy-lacton B.

Zur Analyse wurde 3-mal aus Tetrachlorkohlenstoff, 2-mal aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert und bei 75° getrocknet. 4.191 mg Sbst.: 10.44 mg CO₂, 3.425 mg H₂O — 4.095 mg Sbst.: 10.145 mg CO₂, 3.355 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₃ (212.16). Ber. C 67.87, H 9.52. Gef. C 67.94, 67.53, H 9.11, 9.17.

1-Chlor-menthan-essigsäure-(3)-lacton-(4), Chlor-lacton A.

10.6 g Oxy-lacton A werden in 50 ccm Eisessig gelöst und trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 4—5-stdg. Stehen wird der Eisessig im Vakuum vorsichtig abdestilliert, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und nach dem Einengen mit Petroläther zur Krystallisation gebracht. Die Krystallmasse wird abgesaugt und aus Äther mehrmals umkrystallisiert. Ausbeute 10.3 g = 88% d. Th. Schöne, farblose, längliche Prismen, unlöslich in Wasser, Petroläther, ziemlich löslich in Äther, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Chloroform. Schmp. 89—90°.

4.356 mg Sbst.: 10.01 mg CO₂, 3.22 mg H₂O. — 4.410 mg Sbst.: 10.135 mg CO₂, 3.31 mg H₂O.

C₁₂H₁₉O₃Cl (230.64). Ber. C 62.45, H 8.30. Gef. C 62.67, 62.66, H 8.27, 8.39.

0.1390 g Sbst., mit methylalkohol. Silberlösung gelinde erwärmt, gaben 0.0861 g AgCl.

Ber. Cl 15.38. Gef. Cl 15.32.

4-Chlor-menthan-essigsäure-(3)-lacton-(1), Chlor-lacton B.

Es ist aus dem Oxy-lacton B auf die gleiche Weise wie das Chlor-lacton A erhältlich. Da die neue Verbindung außerordentlich schwer krystallisiert, ist es zweckmäßig, etwas sorgfältiger aufzuarbeiten. Nach dem Abdampfen des Eisessigs wird mit Chloroform aufgenommen, mehrmals mit Wasser und schließlich mit Soda-Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Abdampfen des Chloroforms im Vakuum gießt man in eine Krystallierschale, überschichtet mit Petroläther und läßt mehrere Tage an einem möglichst kalten Ort stehen. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird auf eine kalt gehaltene Tonplatte gestrichen und schließlich aus Äther-Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute etwa 50% d. Th. Farblose Prismen vom Schmp. 59.3—60.5°, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Petroläther, löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig.

4.420 mg Sbst.: 10.09 mg CO₂, 3.09 mg H₂O. — 3.966 mg Sbst.: 9.065 mg CO₂, 2.78 mg H₂O. — 0.2281 g Sbst.: 0.1403 g AgCl.

C₁₂H₁₉O₃Cl (230.64). Ber. C 62.45, H 8.30, Cl 15.38.
Gef. „ 62.26, 62.34, „ 7.82, 7.85, „ 15.21.

Beide Chlor-lactone lassen sich wie die Oxy-lactone in den Dichlor-ester überführen.

1.4-Dichlor-menthan-(3)-essigsäure-methylester (X).

In eine Lösung von 21 g Oxy-lacton A (oder B) in 50 ccm Methanol wird unter Eiskühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einigen Stunden beginnt der Ester, in feinen Nadeln auszukristallisieren. Man läßt 1–2 Tage stehen, saugt ab, wäscht mit etwas kaltem Methanol, hierauf mit Wasser und kristallisiert aus Methanol um. Man erhält schöne, farblose, schmale Prismen vom Schmp. 123.5–124° (korr., Berl-Block). Ausbeute 19 g (68% d. Th.).

4.332 mg Sbst.: 8.605 mg CO₂, 2.99 mg H₂O. — 4.298 mg Sbst.: 8.775 mg CO₂, 3.01 mg H₂O. — 0.1797 g Sbst.: 0.1825 g AgCl.

C₁₃H₂₂O₂Cl₂ (281.08). Ber. C 55.50, H 7.88, Cl 25.23.

Gef. „ 55.43, 55.68, „ 7.72, 7.84, „ 25.12.

Bei der Einwirkung alkohol. Kalilauge spaltet der Dichlor-ester 1 Mol. HCl ab. Daneben findet Hydrolyse der Estergruppe statt, so daß insgesamt 2 Mol. Alkali verbraucht werden. Es entsteht ein dickes, farbloses, chlor-haltiges Öl von sauren Eigenschaften, das sich im Vakuum nicht unzersetzt destillieren ließ.

0.1510 g Sbst. in absol. Alkohol verbrauchten 10.73 ccm n₁₀-KOH, entspr. 1.995 Mol. Alkali. Das auskristallisierte Kaliumchlorid wog 0.0349 g, ber. für 1 KCl 0.0367 g.

Menthen-essigsäure-(3)-lacton-(4).

8 g Chlor-lacton A wurden unter Rückfluß zunächst auf 200°, dann auf 290° (Badtemp.) 1/2 Stde. erhitzt, wobei viel Chlorwasserstoff entwich. Bei der anschließenden Destillation ging die Hauptmenge bei 287–290° über, beim Rektifizieren unter 11 mm bei 160–162° (5 g, 74% d. Th.). Das farblose Öl ist chlor-frei und besitzt eigenartigen Geruch, der etwas an Sorbinöl erinnert. Es löst sich beim Kochen in Natronlauge und fällt beim Ansäuern unverändert aus. Durch methylalkohol. Salzsäure läßt es sich zu etwa 50% in den Dichlor-ester überführen.

5.388 mg Sbst.: 14.635 mg CO₂, 4.47 mg H₂O. — 4.169 mg Sbst.: 11.35 mg CO₂, 3.44 mg H₂O.

C₁₂H₁₈O₂ (194.15). Ber. C 74.18, H 9.34. Gef. C 74.08, 74.25, H 9.29, 9.23.

d₄¹⁹ = 1.041; n_D¹⁹ = 1.4974. M.-R. = 54.64, ber. für C₁₂H₁₈O₂ $\overline{1}$ 54.37; Exaltation: 0.27.

Menthan-essigsäure-(3)-lacton-(4) (VII).

7.413 g ungesättigtes Lacton wurden in 20 ccm Alkohol mit 60 mg Platinoxid hydriert. Nach 170 Min. waren 852 ccm H₂ (0°, 760 mm) aufgenommen (ber. für 1 Doppelbindung 856 ccm), ohne daß die Reaktion völlig zum Stillstand gekommen war. Das langsame Fortschreiten der Wasserstoff-Aufnahme nach dieser Zeit wird durch teilweise Öffnung des Lacton-Ringes¹⁰⁾ bedingt, wie die Bildung einer gesättigten Säure lehrt, die man durch Soda-Lösung vom gesättigten Lacton trennt. Das hydrierte Lacton stellt ein farbloses Öl von terpen-artigem Geruch dar. Sdp.₁₁ = 156–158°. Ausbeute 5.2 g (73% d. Th.), neben 1 g der erwähnten Säure.

4.133 mg Sbst.: 11.12 mg CO₂, 3.74 mg H₂O. — 3.797 mg Sbst.: 10.25 mg CO₂, 3.42 mg H₂O.

C₁₂H₂₀O₂ (196.16). Ber. C 73.42, H 10.28. Gef. C 73.38, 73.62, H 10.13, 10.08.

d₄²⁰ = 1.015; n_D²⁰ = 1.4820; M.-R. = 55.09, ber. für C₁₂H₂₀O₂ 54.84; Exaltation: 0.25.

¹⁰⁾ W. A. Jacobs u. A. B. Scott, Journ. biol. Chem. 87, 601 [1930].

Synthese aus Menthon: Als Ausgangsmaterial diene „synthetisches Menthol“ von Schimmel & Co., dessen Drehungsvermögen in Alkohol $[\alpha]_D^{20} = (-3.1 \times 100) : (2 \times 10.85) = -14.7^\circ$ betrug. Da reines Menthol $[\alpha]_D^{20} = -50^\circ$ besitzt, berechnet sich ein Gehalt an linksdrehender Komponente von 29%. Durch Oxydation mit Beckmannschem Chromsäure-Gemisch gewannen wir das entsprechende Menthon (38 g aus 45 g Menthol).

20 g Menthon, 22 g Brom-essigsäure-methylester und 40 g Benzol wurden zum Sieden erhitzt und ohne weitere Erwärmung 8.6 g Zink-Schnitzel in kleinen Anteilen zugegeben. Wir erhielten 18 g Menthol-essigester (62% d. Th.), der unter 12 mm bei 138–139° überging. Der optisch aktive Ester von O. Wallach zeigte den Schmp. 31–32°.

15 g „inaktiver“ Menthol-essigester wurden mit 30 g frisch entwässertem, fein gepulvertem Kaliumbisulfat unter Rückfluß 1 Stde. auf 150–160° erhitzt. Nach dem Aufnehmen in Äther wurde fraktioniert, wobei bis 146° (11 mm) 10 g Menthan-essigester, verunreinigt durch unveränderten Menthol-essigester, übergingen. Die bis 160° (11 mm) übergehende Fraktion (4 g) enthielt das gesättigte Lacton. Durch wiederholte Fraktionierung konnten daraus 2 g Menthan-essigsäure-(3)-lacton-(4) von den im theoretischen Teil mitgeteilten Konstanten erhalten werden.

Zur Gewinnung der kristallisierten Isomeren wurden je 0.5 g Lacton aus Citryliden-malonsäure und aus Menthol mit 3 ccm Eisessig, 0.5 g rotem Phosphor und 1 ccm Jodwasserstoff ($d = 1.7$) 3 Stdn. gekocht, mit Wasserdampf abgeblasen, gekühlt, auf Ton abgepreßt und mehrmals aus Petroläther umkristallisiert. Die auf beiden Wegen gewonnenen Präparate kristallisieren in langen, prächtigen Spießen, die sich parallel zu Bündeln vereinigen und im Gemisch keine Schmelzpunkts-Erniedrigung zeigen.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft sprechen wir für die Überlassung von Apparaten unseren besten Dank aus.

194. Yasuhiko Asahina und Juntaro Asano: Über die Konstitution von Hydrangenol und Phylodulcin, IV. Mitteil. : Synthese des Phylodulcin-dimethyläthers.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 19. März 1931.)

Wir haben dieselbe Methode, die beim Hydrangenol¹⁾ angewendet worden ist, auf die Synthese des Phylodulcin-dimethyläthers übertragen. Das 7.3'.4'-Trimethoxy-benzal-phthalid (I), das durch Zusammenschmelzen von 3-Methoxy-phthalsäure-anhydrid und Homoveratrumssäure entsteht, wird zu 7.3'.4'-Trimethoxy-benzylphthalid (II) reduziert, welches ein Isomeres des Phylodulcin-dimethyläthers ist. Verseift man dasselbe (II) mit methylalkohol. Kali und erhitzt das Kaliumsalz mit Glycerin in Gegenwart von Ätzkali auf 180°, so entsteht 3.3'.4'-Trimethoxy-stilben-2-carbonsäure (III). Löst man dann die letztere in

¹⁾ B. 63, 2059 [1930].