

relative Chromsäuremenge, sowie deren Concentration, gegen früher stark vermehrt. Wir waren auf diese Nothwendigkeit früher nicht gekommen, weil auch bei den damaligen Mengenverhältnissen am Schluss der Reaction noch recht beträchtliche Mengen Chromsäure unverändert bleiben. Wahrscheinlich ist diese grosse Steigerung der Oxydation hier erforderlich, um einen Theil der ölichen Nebensubstanzen zu zerstören, welche sonst das hygrinsaure Kupfer an der Ausscheidung behindern. In der That wurde auch jetzt noch, neben der Hygrinsäure, eine ziemliche Menge derartiger ölicher Substanz gewonnen, welche vielleicht eine zweite Säure ist. Dieselbe krystallisiert allmählich, ist aber sehr hygrokopisch und noch nicht rein erhalten worden.

Zur Oxydation des Cuskhygrins auf Hygrinsäure wurden zweckmässig folgende Verhältnisse benutzt: 50 g reines Cuskhygrin, in 1 L Wasser gelöst, werden mit einer auf einmal zugesetzten Mischung von 230 g reiner Chromsäure und 340 g reiner Schwefelsäure in $1\frac{1}{3}$ L Wasser 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Im Uebrigen wurde wie früher (l. c. S. 580) verfahren. Das hygrinsaure Kupfer war nach dem Absaugen auf Porzellanthon sogleich hübsch krystallisiert und sehr rein. Seine Menge betrug für 50 g angewandter Base 8—9 g. Sie erreicht daher die vom Hygrin I erhältliche Ausbeute (15—16 g) nicht; da aber Cuskhygrin leichter und in reinem Zustande zugänglich ist als Hygrin I, so bietet die Darstellung von Hygrinsäure aus Cuskhygrin bisweilen Vortheile dar.

Das Cuskhygrin ist demnach wie das Hygrin ein Methylpyrrolidinderivat.

377. P. Petrenko-Kritschenko und E. Arzibascheff:
Ueber den Einfluss der Substitution auf den Gang einiger Reactionen.

(Eingegangen am 30. Juli.)

Einer von uns hat gezeigt, dass Acetondicarbonsäureester, ein Derivat des Acetons, mit Aldehyden ringsförmige Verbindungen liefert, nämlich substituierte Tetrahydropyrone¹). Der Einfluss der Substitution auf die Ringbildung bei der Condensation der Ketone mit Aldehyden wurde später auch am Diäthylketon beobachtet²). Man ist also berechtigt, den Satz für begründet zu halten, dass bei einigen Substituenten die Reaction der Ketone mit Aldehyden cyclische Verbindungen liefert.

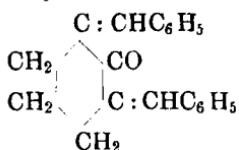
¹) Diese Berichte 29, 994.

²) Diese Berichte 29, 1352: Vorländer und Hobohm.

Um so interessanter war es, die letzte Abhandlung von Wallach¹⁾ zu lesen, in welcher der Verfasser zeigt, dass cyclische Ketone mit Aldehyden ebenso reagiren wie nicht substituirtes Aceton und Verbindungen des ungesättigten Typus geben. Diesen Unterschied unserer Versuche von denen Wallach's kann man erklären entweder durch die stereochemische Schwierigkeit, für eine cyclische Verbindung einen anderen Tetrahydropyronring zu bilden, an dem drei Kohlenstoffe des ersten Ringes theilnehmen sollen; oder es zeigt sich hier der Unterschied zwischen fetten und cyclischen Resten, wofür man in der Literatur manche Anzeichen finden kann.

Es war von Interesse, mit den von Wallach erhaltenen Producten der Condensation zweier Moleküle Aldehyd mit cyclischen Ketonen dieselben Versuche zu vollführen, mit welchen einer von uns beschäftigt ist²⁾, nämlich die Versuche, um die Abänderung zu bestimmen, die Ketonreactionen durch Substitution erleiden. Da wir mit den von Wallach beschriebenen Verbindungen nicht arbeiten konnten, so haben wir eine Verbindung von derselben Classe aus Hexamethylenketon, das wir der Freundlichkeit des Hrn. N. Zelinsky verdanken, und Benzaldehyd dargestellt.

Das mittels Natriumäthylat erhaltene Condensationsproduct



bildet gelbe, in Alkohol schwer lösliche, bei 117° schmelzende Krystalle.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}$.

Procente: C 87.6, H 6.6.

Gef. » » 87.4, » 6.8.

Ueber die Ketonreactionen dieser Verbindung werden wir später berichten.

Jetzt wollen wir zum Hauptzweck dieser Mittheilung übergehen. Dimethyl- und Diäthylacetondicarbonsäureester reagiren mit Aldehyden unter normalen Bedingungen sehr schwer oder gar nicht. Wir sättigten das Gemisch dieser Aether und Benzaldehyd mit Salzsäure und bemerkten auch bei langem Stehen keine Wasserbildung. Als nachher das Gemisch in *vacuo* destillirt wurde, haben wir fast die ganze Menge Benzaldehyd und disubstituirten Aether wieder zurückbekommen; es blieb im Rückstande nur sehr wenig der höher siedenden Producte. Nicht so überzeugend verläuft die Reaction mit Acetaldehyd; beim Destilliren in *vacuo* bleibt, nach dem Uebergange des grössten Theils der Zersetzungspoducte des Aldehyds und unveränderter disubstituirter

¹⁾ Diese Berichte 29, 1595.

²⁾ Ann. d. Chem. 289, 52.

Aether, eine mehr bemerkbare Quantität der höher siedenden Producte. Jedenfalls aber bleibt der scharfe Unterschied zwischen der Reactionsfähigkeit der disubstituirten Acetondicarbonsäureester und der nicht substituirten ganz klar ausgedrückt, da die letzteren unter denselben Bedingungen ziemlich gute Ausbeute an Condensationsproducten geben.

Dass hier die Ursache nicht an dem grösseren Molekulargewichte liegt, geht aus dem Vergleiche mit dem Isobutyläther der Acetondicarbonsäure hervor. Diesen Isobutyläther haben wir durch Sättigen eines Gemisches der Componenten mit Salzsäure erhalten. Er siedet bei 220° bei 120 mm.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{22}O_5$.

Procente: C 60.4, H 8.5.

Gef. » » 59.2, » 8.5.

Das Molekulargewicht dieses Aethers ist dem des Diäthylacetondicarbonsäureäthylesters gleich und grösser als das des Dimethylacetondicarbonsäureesters, und doch reagirt er leicht mit Aldehyden.

Wird ein Gemisch des Aethers und Benzaldehyd mit Salzsäure gesättigt, so geht die Reaction leicht unter Wasserabspaltung vor sich. Etwas näher ist die Reaction mit Acetaldehyd untersucht. Ein Gemisch von 2 Mol. Acetaldehyd und Isobutyläther wurde mit Salzsäure gesättigt und 12 Stunden stehen gelassen. Das dicke Oel wurde mit Wasser und Soda gewaschen und nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Es geht ein Product mit dem Sdp. $218-223^{\circ}$ bei 60 mm über, das mit Eisenchlorid eine tiefrothe Färbung giebt.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{28}O_6$.

Procente: C 62.2, H 8.5.

Gef. » » 62.5, » 8.5.

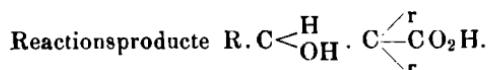
Die Analyse macht für den Körper die Formel:



am wahrscheinlichsten und wir schlagen diese vorläufig vor.

Wenn wir das eben bewiesene Fehlen der Reaction zwischen Aldehyden und disubstituirten Acetondicarbonsäureestern mit dem früher gezeigten Aldolgange dieser Reaction zusammenstellen, so ist es klar, dass man die Erklärung dieser Thatsachen nur in den stereochemischen Einflüssen suchen kann, mit deren Erforschung jetzt Bischoff, V. Meyer u. A. beschäftigt sind. Auf diese stereochemischen Einflüsse muss man auch die analogen Thatsachen in der Ketongruppe zurückführen. So constatirt u. A. Wallach, dass cyclische Ketone nur dann mit Aldehyden reagiren, wenn sie eine der Carbonylgruppe benachbarte Methylengruppe besitzen, und doch ist der Aldoltypus dieser Reaction ausser Zweifel. Zu Gunsten der stereochemischen Erklärung spricht der Umstand, dass im Gegensatz zu Aldehyden das Aceton sich mit cyclischen Ketonen sehr langsam und unvollständig condensirt. Die fetten Säuren

verhalten sich anders, indem mit Aldehyden nicht nur primäre, sondern auch secundäre Säuren reagiren. Dieser Unterschied zwischen Ketonen und Säuren erklärt sich durch den schwächeren Einfluss der Carboxyle auf das benachbarte Kohlenstoffatom, doch gibt sich der stereochemische Einfluss auch hier und in minderer Stabilität der



Der oben beschriebene Isobutylacetondicarbonsäureester ist mit dem Aethyläther der Tetramethylacetondicarbonsäure isomer, von dem es bewiesen ist, dass einige seiner Ketonreactionen gedämpft sind. Es war von Interesse, diese Reactionen auch hier zu verfolgen.

Der Isobutyläther reagirt mit Phenylhydrazin ebenso leicht, wie der nicht substituirte Acetondicarbonsäureäthylester. Beim Vermischen der Reagentien erwärmt sich das Gemisch beträchtlich (bis 40°) und wird Wasser abgespalten.

Ebenso leicht reagirt Isobutyläther mit Phosphorpentachlorid. Schon in der Kälte geht die Reaction heftig vor sich unter Entwicklung von Salzsäure; auf dem Wasserbade ist die Reaction in einigen Minuten beendet. Die Analyse des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Oels ergab 17.2 pCt. Chlor, was einem Gemisch von Mono- und Dichlorproduct entspricht.

Der Chloräther wird leicht durch Salzsäure verseift; die saure Lösung krystallisiert beim Abdampfen zu nadelförmigen Krystallen der β -Chlorglutaconsäure.

Damit ist wieder einmal bewiesen, dass die schwache Reactionsfähigkeit der tetrasubstituirten Acetondicarbonsäureester nur durch den hohen Grad der Substitution zu erklären ist — also durch den stereochemischen Einfluss.

Odessa, Universität.

378. M. Scholtz: Ueber Bebirin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 31. Juli.)

Im Jahre 1843 untersuchte Maclagan¹⁾ die Rinde eines im britischen Guyana heimischen Baumes, *Nectandra Rodici*, welche als Heilmittel gegen die intermittirenden Fieber dieser Colonie in Gebrauch sein sollte. Maclagan fand in derselben zwei Körper basischer Natur, von denen er den einen, Sepeerin, nur als braunen, harzartigen

¹⁾ Ann. d. Chem. 48, 106.