

- Hr. Sack, L., Berlin N., Scharnhorststr. 34A II (durch R. Hagenbach und F. Sachs);  
 » Peter, Robert, Berlin N., Landsbergerstr. 36 (durch O. Diels und F. Sachs).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1084. A. W. Nanninga: Untersuchungen über die Bestandtheile des Theeblatts und die Veränderungen, welche diese Stoffe bei der Fabrikation erleiden. I. Theil, Batavia 1901 (Mededeelingen uit S. Land's Plantentuin XLVI).  
 1085. F. Seelheim: Aether, Körper und Schwere, Verlag von W. Eisen-drath, Amsterdam.  
 1086. Bericht über die XXI. ordentliche Haupt-Versammlung des Vereins deutscher Fabriken feuerfester Producte, Berlin 1901.

Der Vorsitzende:  
 A. Pinner.

Der Schriftführer:  
 C. Schotten.

## Mittheilungen.

### 304. Wilhelm Traube und Erich Lehmann: Ueber das Verhalten der Alkylenoxyde zu Malonester und Acetessigester.

(Aus der chem. Abtheilung des pharmakologischen Instituts zu Berlin.)

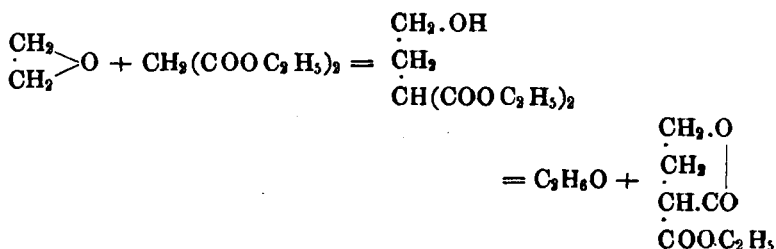
[Vorgetragen in der Sitzung am 10. Juni von Hrn. W. Traube.]

Aethylenoxyd wirkt, wie wir schon vor längerer Zeit<sup>1)</sup> mittheilten, energisch auf Natrium-Malonester ein, indem ein in Alkohol schwer lösliches Natriumsalz sich bildet. Säuren scheiden aus diesem letzteren ein fast farbloses Oel ab, welches man ohne Schwierigkeit durch wiederholte fractionirte Destillation unter vermindertem Druck reinigen kann, und welches die Zusammensetzung  $C_7H_{10}O_4$  besitzt. Die neue Substanz ist also aus Aethylenoxyd und Malonester unter Austritt eines Moleküls Alkohol entstanden.

Man kann annehmen, dass beide Verbindungen sich zunächst aneinanderlagern, unter Bildung des Oxäthylmalonesters, und dass

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 720 [1899].

dann Alkohol abgespalten und ein Lacton gebildet wird entsprechend folgender Gleichung:



Die Verbindung ist hiernach der Aethylester der von Fittig und Röder<sup>1)</sup> aus der Bromäthylmalonsäure dargestellten Carbobutyrolactonsäure.

Ammoniak wirkt schon in der Kälte auf den Lactonester ein und verwandelt ihn in das von uns bereits in unserer ersten Mittheilung über den vorliegenden Gegenstand beschriebene Diamid der Oxäthylmalonsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{CO.NH}_2)_2$ <sup>2)</sup>.

Durch Behandeln dieses letzteren mit der berechneten Menge Natronlauge wurde das Natriumsalz und aus diesem durch Fällen mit Silbernitrat das Silbersalz der Oxäthylmalonsäure gewonnen.

Fittig und Röder erhielten schon früher die Salze dieser Säure aus der Carbobutyrolactonsäure selbst.

Nachdem es durch den eben beschriebenen Versuch wahrscheinlich geworden war, dass Methylenverbindungen mit Alkylenoxyden in eigenthümlicher Weise zu reagiren im Stande seien, haben wir an Stelle des Aethylenoxyds auch das Epichlorhydrin zu unsern Versuchen benutzt und die Einwirkung desselben auf Acetessigester und Malonester untersucht.

Bringt man Epichlorhydrin in molekularem Verhältnis zu einer nicht zu verdünnten, klaren, alkoholischen Auflösung von Natrium-Acetessigester, so fängt schon nach kurzer Zeit die Flüssigkeit an, sich freiwillig zu erwärmen. Schliesslich geräth der Alkohol ins Sieden, und es scheidet sich mehr oder weniger Chlornatrium aus.

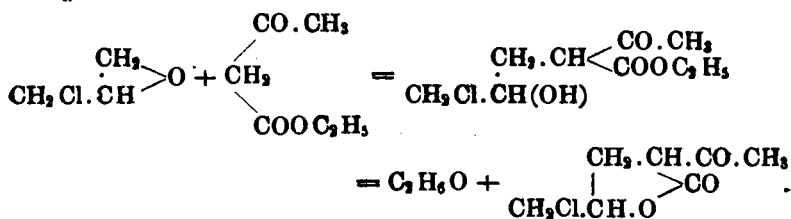
Lässt man die Lösung jedoch sich nicht bis zum Siedepunkte des Alkohols erhitzen, sondern nur bis etwa 50°, so bleibt sie völlig klar, und die Vereinigung des Natrium-Acetessigesters mit dem Epichlorhydrin erfolgt, ohne dass Natriumchlorid sich bildet.

Die Reaction ist die gleiche wie die oben beschriebene zwischen Aethylenoxyd und Malonester; es wird Alkohol abgespalten und ein Lacton, das Acetyl-chlor-γ-valerolacton gebildet, wobei als

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 227, 19.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 721 [1899].

Zwischenproduct die Entstehung des  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-propyl-Acet-essigesters anzunehmen ist:



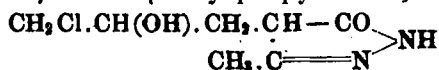
Man gewinnt das Lacton durch Eindampfen der alkoholischen Flüssigkeit im Vacuum und Zersetzen des syrupösen Rückstandes mit verdünnter Schwefelsäure als ein schweres, bei stark vermindertem Druck unzersetzt siedendes Liquidum.

Die Entstehung des Acetyl-chlor-valerolactons aus Epichlorhydrin und Acetessigester steht in Uebereinstimmung mit den von M. Haller<sup>1)</sup> beim Studium der Einwirkung des Epichlorhydrins auf Benzoylessigester gewonnenen Resultaten. Haller, der gleichzeitig mit uns das Verhalten des Epichlorhydrins zu Methylenverbindungen untersuchte, fand, dass dieses Alkylenoxyd auf Benzoylessigester unter Bildung des krystallisirenden, dem obigen Acetyl-chlor-valerolacton entsprechenden Benzoyl-chlor-valerolactons reagirt.

Das Verhalten des Epichlorhydrins bei diesen Reactionen und der gleich weiterhin zu erwähnenden zwischen Epichlorhydrin und Natrium-Malonester erscheint auffallend.

Während sonst das Chlor des Epichlorhydrins sehr leicht durch organische Radicale ersetzbar ist und andererseits die Natriumsalze der Methylenverbindungen im Allgemeinen leicht mit aliphatischen Chlorverbindungen reagiren, treten hier diese beiden Tendenzen zurück, und es überwiegt die Neigung zur Eingehung einer Additionsreaction. Denn als eine solche ist jedenfalls der hier in Rede stehende Vorgang aufzufassen. Wie schon hervorgehoben wurde, dürfte zweifellos der Bildung der Lactone stets diejenige eines  $\gamma$ -Oxysäureesters vorangehen, so dass sich die Reaction als die Wanderung eines Methylenwasserstoffatoms an das Brückensauerstoffatom des Alkylenoxyds darstellt, unter gleichzeitiger Kohlenstoffsynthese.

Das Acetyl-chlor-valerolacton liefert beim Behandeln mit Ammoniak kein krystallisirendes Amid, wohl aber bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat einen gut charakterisirten Körper, der als Pyrazolonderivat, als  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-propyl-Methyl-Pyrazolon,



aufzufassen ist.

<sup>1)</sup> Bulletin de la société chim. (3) 21 S. 564 [1899].

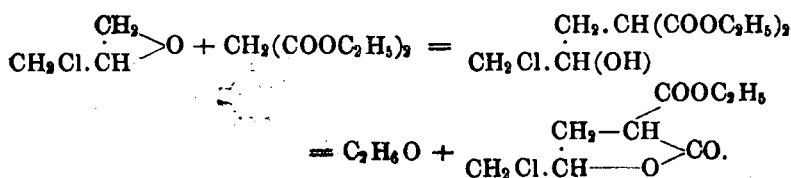
Behandelt man das Acetyl-chlor-valerolacton mit Alkalien, am besten mit Pottaschelösung, in der Wärme, so wird nicht nur das Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht, sondern es erfolgt gleichzeitig Sprengung des Lactonringes und die Ketonspaltung der hierbei intermediär gebildeten Dioxyp-propyl-acetessigsäure. Es resultirt ein Dioxyceton, das  $\gamma, \delta$ -Dioxy-butyl-Methyl-Keton,  $\text{CH}_3(\text{OH}).\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3$ , als ein mit Wasser mischbarer, in Aether schwer löslicher Syrup, der unter vermindertem Druck unzersetzt siedet.

Der Körper fixirt als Dihydroxylverbindung zwei Moleküle Phenylcyanat unter Bildung eines gut krystallisirenden Phenylcarbaminsäureesters.

Natriumamalgam wirkt auf das Keton ein und führt es in den zugehörigen dreierwerthigen Alkohol über, welcher ebenfalls unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig ist.

Wir haben weiter die Einwirkung des Epichlorhydrins auf Natrium-Methyl- und Natrium-Aethyl-Acetessigester untersucht, welche, wie gefunden wurde, unter Abscheidung alles im Epichlorhydrin enthaltenen Chlors als Natriumchlorid erfolgt. Dieser Verlauf der Reaction kann nicht auffallen, auch wenn man annimmt, dass dieselbe in Analogie der zwischen Epichlorhydrin und Natrium-Acetessigester stattfindenden zunächst zum Acetyl-chlor-Methyl- resp. -Aethyl-Valerolacton führt. In diesem Falle müsste nämlich, da nunmehr beide Wasserstoffatome der Methylengruppe des Acetessigesters durch organische Reste ersetzt sind, Natriumäthylat entstehen, welches leicht weiter auf das Chlor des Lactons unter Abscheidung von Natriumchlorid und Einführung der Aethoxylgruppe an Stelle des Halogens einwirken könnte. Die von den fraglichen Reactionsproducten ausgeführten Analysen stimmen jedoch, was den Wasserstoff anbetrifft, nicht ganz scharf mit den von der Theorie für die Formeln eines Acetyl-äthoxy-Methyl- bzw. -Aethyl-Valerolactons geforderten Werthen überein, so dass deren Existenz noch nicht völlig sicher gestellt erscheint.

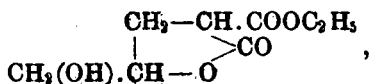
Die Einwirkung des Epichlorhydrins auf den Natrium-Malonester erfolgt wieder, falls man nur die Temperatur der alkoholischen Lösung nicht zu hoch steigen lässt, ohne dass Chlornatrium sich bildet. Es entsteht vielmehr ein in kaltem Alkohol schwer lösliches, chlorhaltiges Natriumsalz der Zusammensetzung  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{ClNa}$ . Säuren setzen aus diesem ein farbloses im Vacuum unzersetzt siedendes Oel, den Chlor- $\gamma$ -valerolacton-carbonester,  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Cl}$ , in Freiheit. Die Reaction zwischen Epichlorhydrin und Malonester erfolgt also, ganz entsprechend der zwischen Malonester und Äthylenoxyd sich abspielenden, unter Alkoholabspaltung, indem als Zwischenproduct wahrscheinlich der  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-propyl-Malonester entsteht:



Durch Einwirkung von Ammoniak geht der Chlor-valerolacton-carbonester in das von uns schon früher kurz beschriebene Diamid der  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-propyl-malonsäure über, während durch Hydrazinhydrat lediglich der Lactonring aufgespalten und das Monohydrazid des  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-propyl-Malonesters gebildet wird.

Chlor führt den Lactonester in den schön krystallisirenden Dichlor-valerolacton-carbonester über. Auch Brom wirkt auf den Ersteren substituierend ein, es bildet sich der ölige Chlor-brom-valerolacton-carbonester. Bei der Entstehung dieser letzteren Producte ist anzunehmen, dass das Halogen an das schon mit Chlor verbundene Kohlenstoffatom des Lactonesters tritt.

Erwärmt man den Chlor-valerolacton-carbonester mit genau drei Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in verdünnter wässriger Lösung, so wird er allmählich gelöst, und man erhält durch Eindampfen der Lösung einen Rückstand, der neben der alles Chlor des ursprünglichen Esters enthaltenden Menge Chlornatrium ein anderes, vom Kochsalz nicht zu trennendes Natriumsalz enthält. Es wurde nun das Gemenge der Natriumsalze in absoluten Alkohol gebracht und dieser mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Hierdurch wurde alles Natrium in das in Alkohol unlösliche Chlornatrium verwandelt, während die vorher an Natrium gebundene organische Säure in den Alkohol ging und dort weiter verändert wurde. Man erhielt durch Eindampfen der vom Kochsalz getrennten Lösung und nach Entfernung der letzten Spuren Salzsäure einen dicken, farblosen Syrup, der sich als völlig frei von Chlor erwies, und der sich beim Destilliren selbst unter stark vermindertem Druck zersetzte. Die an dem Körper direct ausgeführten Analysen stimmten unter einander überein und ergaben, dass in dem Körper der Oxy-valerolacton-carbonester,



vorliegt.

Seine Entstehung aus dem chlorhaltigen Körper ist einfach zu deuten. Es entsteht zunächst aus diesem beim Behandeln mit Alkali neben Chlornatrium das Dinatriumsalz der  $\beta,\gamma$ -Dioxy-propyl-malonsäure und durch Einwirkung der alkoholischen Salzsäure aus dem letzteren das Oxylacton, indem die eine Carboxylgruppe verestert

wird und die andere mit der in  $\gamma$ -Stellung befindlichen Hydroxylgruppe unter Lactonbildung reagiert.

Läset man auf das Oxylacton alkoholisches Ammoniak einwirken, so entsteht, wie auch aus den übrigen hier erwähnten Lactoncarbonestern, ein gut krystallisirendes Diamid einer substituirtten Malonsäure, hier der  $\beta, \gamma$ -Dioxy-propyl-Malonsäure,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{NH}_2)_2$ .

#### Carbobutyrolactonsäureester.

10 g Natrium werden in soviel absolutem Alkohol gelöst, dass auch in der Kälte keine Ausscheidung von Natriumäthylat stattfindet, und zu der Lösung 72 g Malonester zugefügt. Das Gemisch wird gekühlt, bis sich der Natriummalonester vollkommen ausgeschieden hat, und dann 20 g Aethylenoxyd, das etwa in der dreifachen Menge Alkohol gelöst ist, langsam und unter Umschütteln dazu gebracht. Nach wenigen Minuten tritt lebhafte Erwärmung ein. Erhält man durch Kühlen die Temperatur auf  $40-50^\circ$ , so geht der Natriummalonester allmählich in Lösung und es scheidet sich an seiner Stelle nach einiger Zeit ein neuer Körper ab, das Natriumsalz des Carbobutyrolactonsäureesters. Bei nicht genügender Kühlung führt die Reaction bis zum Sieden des Alkohols, wobei die Bildung von Nebenproducten eintritt.

Beim Einhalten der angegebenen Versuchsbedingungen scheidet sich die Hauptmenge des Natriumsalzes in weissen Blättchen aus. Ein Theil bleibt jedoch im Alkohol gelöst und kann nach dem Abfiltriren der Hauptmenge durch Eindampfen des Filtrates im Vakuum gewonnen werden. Das zuerst ausgefallene Salz gab, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse folgende Zahlen:

0.2009 g Sbst.: 0.0793 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{Na}$ . Ber. Na 12.78. Gef. Na 12.79.

Zur Darstellung des Carbobutyrolactonesters wird das im Verlaufe der Reaction abgeschiedene Natriumsalz zusammen mit dem nach dem Eindampfen des Filtrates erhaltenen Rückstand durch einen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es scheidet sich hierbei ein in der Säure untersinkendes Oel ab, welches ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum fractionirt wird. Nach dem Fractioniren ist es farb- und geruchlos und verändert sich, wenn es vollkommen rein war, auch bei längerem Stehen nicht.

Der Siedepunkt des reinen Esters liegt unter 25 mm Druck bei  $175^\circ$ .

0.1720 g Sbst: 0.8352 g  $\text{CO}_2$ , 0.1022 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$ . Ber. C 53.16, H 6.33.

Gef. • 53.15, • 6.60.

Beim Versetzen des Esters mit einem grossen Ueberschuss alkoholischen Ammoniaks erstarrt das Gemisch nach einiger Zeit zu einem Brei farbloser Nadeln, dem von uns früher schon beschriebenen Diamid der Oxäthylmalonsäure.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde das Amid in der für zwei Moleküle berechneten Menge wässrigen Natriumhydrats gelöst und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Das zurückbleibende Natriumsalz wurde darauf mit Wasser aufgenommen und aus der Lösung das Silbersalz mit Silbernitratlösung gefällt. Für die Analyse wurde es aus heissem Wasser umkrystallisirt.

0.1590 g Sbst.: 0.0969 g  $\text{CO}_2$ , 0.0286 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1304 g Sbst.: 0.0772 g Ag.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{Ag}$ . Ber. C 16.58, H 1.66, Ag 59.66.

Gef. » 16.62, » 2.00, » 59.21.

### Chlor- $\gamma$ -valerolacton-carbonester.

Die Einwirkung von Epichlorhydrin auf Malonester geht genau in derselben Weise vor sich, wie die des Aethylenoxydes. Es wurden wieder äquimolekulare Mengen Natriummalonester, in Alkohol suspendirt, und Epichlorhydrin, in Alkohol gelöst, zusammengebracht. Die Reaction ist noch heftiger als beim Aethylenoxyd und muss durch Kühlen gemildert werden, da sonst eine theilweise Abspaltung von Chlornatrium stattfindet.

Die besten Ausbeuten wurden auch hier wieder erhalten, wenn eine Temperatur von ca.  $50^\circ$  nicht überschritten wurde. Nachdem bei der Reaction der Natriummalonester in Lösung gegangen ist, erstarrt beim Erkalten die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von weissen Blättchen, die aus dem Natriumsalze des Chlorvalerolactoncarbonesters bestehen.

Das getrocknete und aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Salz schmilzt bei  $172^\circ$  unter Zersetzung.

0.1798 g Sbst.: 0.0552 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . — 0.1571 g Sbst.: 0.1003 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NaCl}$ . Ber. Na 10.07, Cl 15.50.

Gef. » 9.95, » 15.76.

Der freie Ester wurde durch Eintragen des von der Mutterlauge befreiten Natriumsalzes in einen Ueberschuss verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Man verwendet hierzu entweder das Natriumsalz, welches bei der Reaction direct auskrystallisirt, oder aber, man dampft nach Ablauf der Reaction die ganze Masse im Vacuum ein und zersetzt den Rückstand. Der hierbei frei werdende Lactonester wird mit Aether aufgenommen und bleibt nach dem Verdunsten desselben als kaum gefärbtes, schwach riechendes Liquidum zurück, dessen Hauptmenge unter einem Druck von 12 mm bei  $180-182^\circ$  übergeht.

Zur Gewinnung analysenreinen Materials erwies sich zweimaliges Fractioniren nöthig, wobei die bei  $181^\circ$  destillirende Fraction auf-

gefangen wurde. Für die Darstellung der im Folgenden beschriebenen Derivate genügte das einmal destillierte Product.

Die Ausbeute an letzterem betrug 65 g aus 100 g Malonester und 58 g Epichlorhydrin, was ungefähr 50 pCt. der theoretisch möglichen entspricht. Das specifische Gewicht des reinen Esters beträgt 1.274 bei 15°.

0.2938 g Sbst.: 0.5027 g CO<sub>2</sub>, 0.1455 g H<sub>2</sub>O. — 0.1958 g Sbst.: 0.3338 g CO<sub>2</sub>, 0.0959 g H<sub>2</sub>O. — 0.1864 g Sbst.: 0.1279 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>Cl. Ber. C 46.51, H 5.33, Cl 17.15.  
Gef. » 46.66, 46.50, » 5.50, 5.44, » 16.94.

Ueber das aus dem Ester bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak entstehende, bei 117—118° schmelzende Diamid der  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy-propyl-Malonsäure haben wir schon früher berichtet.

Der Hydrazidoester entsteht aus dem Chlor-valerolacton-carbonester durch Behandeln mit Hydrazinhydrat. Man verwendet ungefähr drei Molekulargewichte desselben auf ein Molekulargewicht des Lactonesters. Das Gemenge beider Substanzen erstarrt nach mehrstündigem Stehen zu einer festen Masse nadelförmiger Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 129° schmelzen.

0.1573 g Sbst.: 0.2317 g CO<sub>2</sub>, 0.0892 g H<sub>2</sub>O. — 0.1134 g Sbst.: 11.2 ccm N (16°, 762 mm). — 0.1853 g Sbst.: 0.1138 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 40.26, H 6.29, N 11.74, Cl 14.85.  
Gef. » 40.17, » 6.30, » 11.55, » 15.16.

#### Oxy- $\gamma$ -valerolacton-carbonester.

Da das Chloratom sich nicht direct aus dem Chlor-valerolacton-carbonester herauschaffen liess, ohne dass gleichzeitig eine theilweise Verseifung der Carboxäthylgruppe stattfand, wurde derselbe zuerst vollkommen verseift und dann wieder esterificirt. Zu diesem Zwecke wurde er mit drei Molekülen alkoholischer Natronlauge versetzt, wobei unter freiwilliger Erwärmung ein weisses Salz ausfiel. Die Flüssigkeit wurde nun mit soviel Wasser vermischt, bis jenes wieder in Lösung gegangen war und darauf etwa zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht.

Die Lösung wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit alkoholischer Salzsäure versetzt und einige Minuten unter Umrühren erwärmt. Es scheidet sich hierbei pulverförmiges Chlornatrium aus, während die gleichzeitig entstandene organische Säure in den Alkohol übergeht. Das Chlornatrium wird schliesslich abfiltrirt, das Filtrat zur Esterificirung der gelösten Säure in der Kälte mit gasförmiger Salzsäure gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Nach mehrmaligem Eindampfen unter Erneuerung des



Alkohols bis zur vollkommenen Entfernung der Salzsäure bleibt schliesslich ein gelbliches Oel zurück, das sich beim Destilliren im Vacuum ungefähr bei  $200^{\circ}$  zersetzt. Es wird deshalb durch Lösen in Alkohol, Aufkochen mit Thierkohle, Abfiltriren, Eindampfen und Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk gereinigt. Man erhält so einen fast farblosen, geruchlosen, säuerlich-bitter schmeckenden, zähflüssigen Syrup.

Zu den nachstehenden beiden Analysen wurden zwei von verschiedenen Darstellungen herrührende Präparate verwendet.

0.1722 g Sbst.: 0.3200 g  $\text{CO}_2$ , 0.1057 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2291 g Sbst.: 0.4263 g  $\text{CO}_2$ , 0.1344 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ . Ber. C 51.06, H 6.39.  
Gef. » 50.68, 50.75, » 6.82, 6.51.

Durch Behandeln des Oxy- $\gamma$ -valerolactoncarbonesters mit alkoholischem Ammoniak in der Kälte entsteht das Diamid der Dioxypropylmalonsäure, das zum Theil direct, zum Theil beim Verdunsten des Alkohols im Vacuum ankrystallisirt. Es lässt sich umkrystallisiren, indem man es mit absolutem Alkohol erhitzt und dann Wasser gerade bis zur Lösung zufügt. Beim darauf folgenden Erkalten scheidet es sich in Krystallen aus, deren Schmelzpunkt bei  $140.5^{\circ}$  liegt.

0.2051 g Sbst.: 0.3060 g  $\text{CO}_2$ , 0.1238 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1702 g Sbst.: 23.8 ccm N ( $18^{\circ}$ , 754.5 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 40.91, H 6.82, N 15.91.  
Gef. » 40.69, » 6.68, » 16.03.

Leitet man Chlor in den Chlorvalerolactoncarbonester ein, so färbt er sich durch gelöstes Halogen gelbgrün. Erst nach einiger Zeit tritt Entfärbung und Entwicklung von Salzsäuredämpfen ein. Man leitet so lange Chlor ein, bis etwa ein Mol.-Gew. desselben von der Flüssigkeit aufgenommen ist und gießt dann die Flüssigkeit in Wasser.

Das mit dem Wasser sich nicht mischende Reactionsproduct wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Schicht mehrmals mit ganz schwach alkalischem Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt der Rückstand theilweise zu langen Krystallnadeln, welche von dem anhaftenden Oel befreit und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält sie so völlig farblos vom Schmp.  $55^{\circ}$ .

0.1748 g Sbst.: 0.2568 g  $\text{CO}_2$ , 0.0674 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2018 g Sbst.: 0.2441 g AgCl.

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2$ . Ber. C 39.88, H 4.15, Cl 29.46.  
Gef. » 40.06, » 4.28, » 29.90.

Das von den Krystallen getrennte Oel ging unter 12 mm Druck bei 193° unersetzt über. Es dürfte ein Isomeres des krystallisirten Productes sein.

Bringt man Brom in molekularem Verhältniss zum Chlorvalerolactoncarbonester, so findet zunächst ebenfalls keine Einwirkung statt, bis plötzlich die Reaction unter stürmischer Bromwasserstoffentwicklung einsetzt. Man erhitzt schliesslich die Flüssigkeit unter Durchleiten von getrocknetem Kohlendioxyd auf 120°, bis aller Bromwasserstoff und etwa vorhandenes überschüssiges Brom entfernt ist und giesst sie dann in Wasser.

Das mehrere Male mit Wasser gewaschene und dann über Chlorcalcium getrocknete Oel destillirt bei einem Druck von 12 mm fast vollständig bei 180° über.

0.2012 g Stbst.: 0.2514 g CO<sub>2</sub>, 0.0687 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>ClBr. Ber. C 33.63, H 3.50.

Gef. » 34.08, » 3.73.

0.1945 g des Körpers gaben ausserdem 0.2263 g eines Gemenges von Chlor- und Bromsilber, während der Theorie nach 0.2258 g hätten erhalten werden müssen.

#### Acetyl-chlor-γ-valerolacton.

Beim Zufügen des mit Alkohol verdünnten Epichlorhydrins zu einer alkoholischen Lösung des Natriumacetessigesters tritt die Reaction noch schneller und energischer ein, als bei den oben beschriebenen Versuchen, bei denen ein Theil der Reactionswärme zuerst zum Lösen des im Alkohol suspendirten Natriummalonesters verbraucht wurde, während der Natriumacetessigester wegen seiner grösseren Löslichkeit von vornherein in alkoholischer Lösung zur Verwendung kommen konnte. Bei richtig geleitetem Versuche tritt auch hier während des Verlaufs der Reaction keine Ausscheidung von Chlornatrium ein, während, wenn in ihrem Verlaufe nicht genügend gekühlt wird und die Temperatur über ca. 50° steigt, eine mehr oder weniger erhebliche Chlornatriumabscheidung stattfindet.

Die schliesslich erhaltene Lösung wird im Vacuum eingedampft und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das hierbei sich ausscheidende Oel sinkt zu Boden und kann, wenn die Operation in einem Scheidetrichter vorgenommen wurde, direct abgelassen werden. Seine Menge beträgt etwa 80 pCt. vom Gewicht des angewandten Acetessigesters.

Das Oel wird durch Erhitzen auf 100° getrocknet und sodann unter vermindertem Druck fraktionirt. Es geht unter 12 mm Druck fast vollständig innerhalb weniger Grade über. Zur völligen Reindarstellung genügt eine zweite Destillation, wobei man die unter einem Druck von 12 mm bei 163° übergehende Flüssigkeit auffängt.

0.2244 g Sbst.: 0.3899 g CO<sub>2</sub>, 0.1093 g H<sub>2</sub>O. — 0.1320 g Sbst.: 0.2313 g CO<sub>2</sub>, 0.0719 g H<sub>2</sub>O. — 0.1807 g Sbst.: 0.1434 g AgCl. — 0.1811 g Sbst.: 0.1429 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>Cl. Ber. C 47.62, H 5.16, Cl 20.06.  
Gef. » 47.39, 47.79, » 5.41, 6.05, » 19.63, 19.48.

### γ-Chlor-β-oxy-propyl-Methyl-Pyrazolon.

Der reine Ester wird ebenso, wie vorhin bei dem Malonesterderivat beschrieben, mit ungefähr dem dreifachen der berechneten Menge Hydrazinhydrat versetzt.

Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich beim Verdunsten des Alkohols im Vacuum Krystalle ab, die, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, Nadelchen bilden und bei 150.5° schmelzen.

0.1731 g Sbst.: 0.2803 g CO<sub>2</sub>, 0.0916 g H<sub>2</sub>O. — 0.1669 g Sbst.: 20.60 ccm N (14°, 768.0 mm). — 0.1609 g Sbst.: 0.1225 g AgCl.

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl. Ber. C 44.11, H 5.78, N 14.71, Cl 18.60.  
Gef. » 44.16, » 5.88, » 14.66, » 18.79.

### γ-δ-Dioxybutyl-Methyl-Keton.

Zur Ueberführung in das Dioxy-butyl-Methyl-Keton wurde ein Molekül Acetyl-chlor-valerolacton mit einem halben Molekulargewicht trocknen Kaliumcarbonats in wässriger Lösung erwärmt.

Das zuerst in der Kaliumcarbonatlösung suspendirte Oel geht beim Kochen unter starker Gasentwicklung in Lösung. Die wässrige Lösung wird eingedampft und das zurückbleibende Oel aus dem entstandenen Kaliumchlorid mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dessen Verdampfen bleibt ein gelblicher, dicker, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbarer Syrup, der beim Fractioniren unter 20 mm Druck bei 189—190° farblos und geruchlos übergeht.

Mit Alkohol ist der Körper ebenfalls mischbar, aber nicht mit Aether, der ihn ziemlich schwer löst. Leichter wird das Keton von Chloroform aufgenommen.

0.1962 g Sbst.: 0.3937 g CO<sub>2</sub>, 0.1588 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 54.54, H 9.09.  
Gef. » 54.72, » 8.99.

Um die Anzahl der Hydroxylgruppen des Körpers genau festzustellen, haben wir ihn mit einem grossen Ueberschuss von Phenylcyanat etwa eine Stunde lang bei Abschluss der Luftfeuchtigkeit auf 100° erwärmt.

Die beiden anfangs getrennten Flüssigkeiten mischten sich allmählich, und es schieden sich nach dem Erkalten Nadelchen aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 136.0° schmolzen.

0.1322 g Sbst.: 0.3128 g  $\text{CO}_2$ , 0.0723 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1712 g Sbst.: 0.4084 g  $\text{CO}_2$ , 0.0979 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1806 g Sbst.: 11.65 ccm N (11.0°, 742 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$ . Ber. C 64.86, H 5.95, N 7.57.

Gef. » 64.54, 65.06, » 6.08, 6.35, » 7.52.

Die Analyse zeigt, dass zwei Moleküle Phenylcyanat in das Molekül des Ketons eingetreten sind.

Das  $\gamma$ - $\delta$ -Dioxybutyl-Methyl-Keton lässt sich in wässriger wie in Chloroformlösung chloriren, und zwar nimmt es in wässriger Lösung im Maximum zwei Atome Chlor auf. Auch Bromsubstitutionsproducte lassen sich gewinnen, doch konnten alle diese halogenhaltigen Körper nicht rein erhalten werden, da sie einerseits nicht krystallisiren, andererseits nicht unzersetzt destillirbar sind.

Zur Ueberführung in das 1.2.5-Hexantriol wurden 10 g des Dioxybutyl-Methyl-Ketons in etwa 80 ccm Wasser gelöst und unter Kühlung mit einem Ueberschuss  $2\frac{1}{2}$  procentigen Natriumamalgams geschüttelt. Die Flüssigkeit wurde sodann vom Quecksilber getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und vorsichtig eingedampft. Das hierbei verbleibende Natriumsulfat wurde mit absolutem Alkohol ausgelaugt, und das nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibende dicke Liquidum, dessen Gewicht ebensoviel betrug als dasjenige des zum Versuche verwendeten Dioxyketons, unter vermindertem Druck fractionirt.

Die Hauptmenge ging unter 12 mm Druck bei 178° völlig unzersetzt über.

0.2042 g Sbst.: 0.4019 g  $\text{CO}_2$ , 0.1859 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$ . Ber. C 53.73, H 10.44.

Gef. » 53.68, » 10.12.

Der neue dreiwerthige Alkohol ist bei gewöhnlicher Temperatur ein dicker Syrup, der süß schmeckt und beim Erwärmen dünnflüssiger wird. Er ist mit Wasser mischbar.

#### Ueber die Einwirkung des Epichlorhydrins auf Natrium-Methylacetessigester und Natrium-Aethylacetessigester.

Bringt man ein Molekulargewicht Epichlorhydrin zu einer alkoholischen Auflösung eines Molekulargewichtes Natrium-Methylacetessigester, so fängt die Flüssigkeit ebenfalls bald an, sich freiwillig zu erwärmen und es scheidet sich im Verlaufe kurzer Zeit die ganze im Epichlorhydrin enthaltene Chlormenge als Chlornatrium aus.

Die von dem letzteren getrennte Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, das zurückbleibende Oel mit sehr verdünnter Säure gewaschen und dann unter vermindertem Druck fractionirt. Die Hauptmenge des Productes geht nach zweimaligem Fractioniren bei 202° unter einem Druck von 25 mm constant über.

Die Analysen des Esters geben, wie in der Einleitung schon erwähnt wurde, nicht ganz scharf für die Formel eines Acetyl-äthoxy-methyl- $\gamma$ -valerolactons stimmende Werthe.

0.1515 g Sbst.: 0.3335 g  $\text{CO}_2$ , 0.1261 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2021 g Sbst.: 0.4414 g  $\text{CO}_2$ , 0.1602 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1990 g Sbst.: 0.4363 g  $\text{CO}_2$ , 0.1585 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Ber. C 60.00, H 8.00.  
Gef. » 60.03, 59.57, 59.80, » 9.24, 8.81, 8.85.

Das entsprechende aus Aethylacetessigester und Epichlorhydrin entstehende Product siedet seiner Hauptmenge nach bei  $210^\circ$  unter 25 mm Druck.

Die bei der Analyse des Körpers erhaltenen Zahlen stimmen annähernd mit den von der Theorie für das Acetyl-äthoxy-äthyl- $\gamma$ -valerolacton geforderten überein.

0.2066 g Sbst.: 0.4684 g  $\text{CO}_2$ , 0.1758 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2413 g Sbst.: 0.5452 g  $\text{CO}_2$ , 0.2028 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ . Ber. C 61.68, H 8.41.  
Gef. » 61.83, 61.62, » 9.45, 9.34.

### 305. Theodor Rapoport: 1. Ueber einige Pyrimidine und Kyanidine aus dem Paranitrobenzamidin.

#### 2. Versuch zur Darstellung des Orthonitrobenzimidooäthers.

(Eingegangen am 15. Juni 1901.)

#### I.

In weiterer Ergänzung der von Pinner und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> bereits so zahlreich dargestellten Pyrimidin- und Kyanidin-Verbindungen studirte ich die aus der Reaction zwischen Paranitrobenzamidin und einigen  $\beta$ -Ketonsäureestern resp. Essigsäureanhydrid entstehenden Körper.

Diese Verbindungen sind fast durchgängig gefärbt und besitzen in Folge der in ihnen enthaltenen Nitrogruppe — entgegen den ihnen entsprechenden, nicht nitrierten Verbindungen — keine basischen Eigenschaften mehr.

Bemerkenswerth ist, dass die durch Reduction der Nitroverbindungen entstehenden Amidokörper sowohl basische als saure Eigenschaften besitzen; daraus geht deutlich hervor, dass die Acidität der Pyrimidine die Basicität derselben überwiegt.

Zur Darstellung des Paranitrobenzamidins, das ich als Ausgangsmaterial verwendet habe, bediente ich mich des Paranitro-

<sup>1)</sup> Pinner, Imidoäther.