

schließen ließen. Soweit in den 6 Fällen, die angesetzt wurden, Brenzcatechin beteiligt war, entstanden auch hier als »Ausweichprodukte«, die oben erwähnten Lactone.

### 376. C. A. Bischoff: Ringester aus Äthylenglykol und aus Glycerin.

[Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Die Äthylenester der Glykol- (I) und Oxalsäure (II) wurden früher <sup>1)</sup> beschrieben. Ersterer schmolz bei 31°, letzterer bei 143°. Nach den Siedepunkten wurden sie als den einfachen Molekulargewichten entsprechend aufgefaßt:



Später hat L. Henry <sup>2)</sup> durch Vergleichung der Siedepunkte mit denen analoger Körper die Ansicht ausgesprochen, die Körper entsprächen Polymeren der gezeichneten einfachen Formeln. Bei der wiederholten Untersuchung mit größeren Materialmengen wurde beobachtet, daß außer den früher beschriebenen Modifikationen noch je eine höher schmelzende existiert, doch ist es bisher nicht gelungen, jede so weit von der niedriger schmelzenden Form zu befreien, daß Molekulargewichtsbestimmungen in einwandfreier Weise hätten ausgeführt werden können. Es wurden ferner die homologen Äthylenester der Milch-,  $\alpha$ -Oxy-butter-, -isobutter- und -isovaleriansäure dargestellt, und ferner wurden die entsprechenden Lactonringe aus Glycerin hergestellt, bei denen keine Polymeren auftraten. Das der Formel I

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und P. Walden, diese Berichte **27**, 2940 [1894].

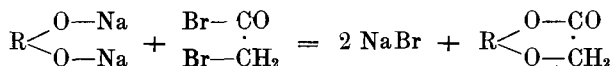
<sup>2)</sup> Bull. Acad. Roy. de Belgique **1902**, 558.

entsprechende Originalpräparat hatte sich im Laufe der Zeit in eine undurchsichtige, farblose, polymere Form vom Schmp.  $80^{\circ}$  verwandelt.

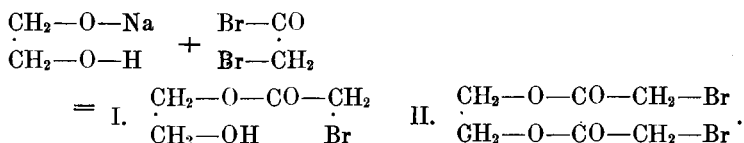
Die Versuche, diese beiden Körper in größerer Menge darzustellen und eine Verbesserung des früheren Verfahrens, das eine sehr ungenügende Ausbeute ergeben hatte, zu erzielen, waren leider nicht erfolgreich. Dagegen hat Hr. Micheles, der diese Versuche, sowie die zum Körper II führenden, vornahm, die Bedingungen festgestellt, unter denen nach Belieben die höher oder niedriger schmelzende Form des Äthylenoxalats erhalten werden kann.

Das Äthylenglykolat (I) konnte a) aus Glykolsäure und Äthylenglykol, b) aus Mononatrium-äthylenglykol und Chloressigsäureäthylester in alkoholischer Lösung oder in Benzolsuspension erhalten werden. Nur die letzte Kombination hatte früher das analysenreine Produkt ergeben. Nach den damaligen Erfahrungen ist an der geringen Ausbeute die Tendenz des Äthylenglykols schuld, Biderivate zu bilden. Die neueren, verschiedentlich abgeänderten Versuche, aus dem Chloressigester das Glykolat herzustellen, ergaben keine Vorteile gegenüber dem früheren Verfahren.

Nach dem glatten Verlauf der Lactonbildung, der in den vorhergehenden Abhandlungen erwähnt ist:



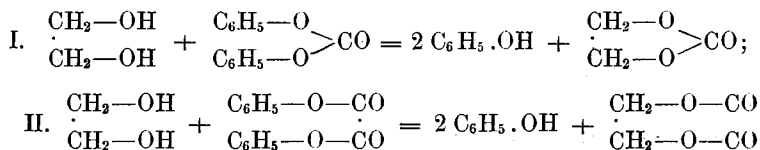
erschien die Einwirkung von Bromacetyl bromid auf Dinatrium-äthylenglykol angezeigt. Sie wurde in Xylolsuspension durchgeführt. Die Reaktion war sehr lebhaft, und, nachdem neutrale Reaktion des Bodenkörpers gegen Phenolphthalein eingetreten war, ergaben sich zufolge der Titration 85 % des berechneten Bromnatriums, aber der gesuchte Körper fand sich nicht im Xylolrückstand. Hier liegt also ein großer Unterschied gegenüber dem Brenzcatechin vor. Es wurde schließlich versucht, auf das Zwischenprodukt (I) hinzuwirken, unter Verwendung von Mononatriumglykol (aus 10 g Natrium und 29.5 g Glykol) und Bromacetyl bromid (88.5 g).



Nach dem Ergebnis der Fraktionierung und der Analyse entstand unter Bromwasserstoffentwicklung als Hauptprodukt das Disubstitut II, das in den unter 20 mm Druck zwischen  $125$  und  $130^{\circ}$  (12.6 g) und  $130$  und  $135^{\circ}$  (6.1 g) übergehenden Anteilen vorhanden war (Br ber. für I. 43.7, für II. 52.6 %; gef. 54.6).

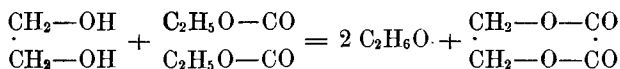
Diese Tendenz, Biderivate zu bilden, ist noch bei einer anderen Einwirkung am Äthylenglykol zutage getreten. Vom Brenzcatechin kann man das Di- und das Monobenzoylderivat erhalten, vom Äthylenglykol ist nur das Diderivat bekannt. Besondere Versuche nach Analogie der zum Monobenzoylbrenzcatechin führenden beim Äthylenglykol lieferten stets das Dibenzoylprodukt, gleichgültig, ob Kalihydrat oder Pyridin zum Binden des Chlorwasserstoffs verwendet wurde.

Das Äthylenoxalat war früher aus Glykol und saurem Oxalsäureäthylester gewonnen worden. Nachdem inzwischen die »Verdrängungsmethode«<sup>1)</sup> bei den zweiwertigen Phenolen für die Darstellung der Ringester mittels Diphenylcarbonat und Diphenyloxalat aufgefunden worden war, lag es nahe, die vergleichenden Versuche mit Äthylenglykol anzustellen:



Es fand weder die eine noch die andere Umsetzung statt, die Ingredienzien wurden wiedergewonnen; wiederum im Unterschied gegenüber dem Brenzcatechin. Möglicherweise liegt die Umsetzungstemperatur höher als der Siedepunkt des Äthylenglykols, so daß unter Druck die Prozesse durchführbar sind. Für das nach II erwartete Äthylenoxalat hat man nach einer vor Jahren von meinem Privatassistenten Hrn. Dr. Tryller gemachten Beobachtung im neutralen Oxalsäureäthylester ein sehr bequemes Ausgangsmaterial.

Erhitzt man Glykol mit überschüssigem Diäthylloxalat:



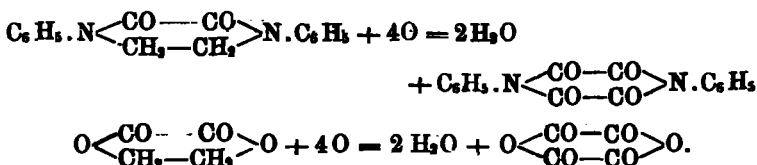
am Steigrohr, so entweicht Alkohol, und man erhält bis 95% der Theorie vom Ringkörper. Aus Oxalsäureäthylester umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 171—172°. Diese Modifikation, die in den gewöhnlichen Solvenzien schwer löslich ist, verhält sich bei der Verseifung wie die früher beschriebene niedriger schmelzende, in die sie teilweise bei der Destillation übergeht, und zwar wurden an der Luft 20%, im

<sup>1)</sup> C. A. Bischoff und A. von Hedenström, diese Berichte **35**, 3431 [1902].

Vakuum 33% der letzteren erhalten. Dabei ist zu bemerken, daß das an der Luft Destillierte frei ist vom hochschmelzenden Ester, das im Vakuum erhaltene aber nicht immer. Ob die niedriger schmelzende Form ganz einheitlich ist, konnte nicht festgestellt werden. Es wurde durch Umkrystallisieren aus Oxalsäurediäthylester der Schmelzpunkt auf 149—150° hinaufgetrieben. Eine erneute Untersuchung eines Präparates, das nach der früheren Methode erhalten war und bei 143° schmolz, ergab ein Gemisch, aus dem die höher schmelzende Modifikation, ferner Anteile, die zwischen 110—120° schmelzen, isoliert werden konnten. Auch hier scheinen also mit der Zeit freiwillige Polymerisationen (und Entpolymerisierungen?) einzutreten. Die Form vom Schmp. 149—150° kann auch direkt erhalten werden aus Glykol und Diäthylloxalat, wenn man nämlich ersteres im Überschuß nimmt. Nach Beendigung der Alkoholabspaltung (Ölbad 210—220°, Masse 180—190°) wird das überschüssige Glykol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand, der bei 145° schmilzt, aus Oxalester umkrystallisiert. Diese Form scheint labil zu sein; so war z. B. der Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig auf 155—159° gestiegen. Aus diesen Gründen wurde von Molekulargewichtsbestimmungen vorläufig abgesehen.

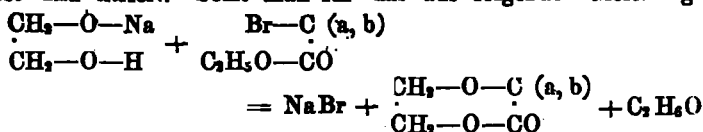
Die Äthylenoxalate werden ungeschmolzen von Brom nicht angegriffen (auch nicht in Tetrachlorkohlenstoffsuspension), von Bromwasser unter Bildung von Oxalsäure zerstört. In konzentrierter Schwefelsäure sind beide löslich, namentlich beim gelinden Erwärmen. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von Kohlenoxyd, wobei das hochschmelzende sich schwärzt, das niedrigschmelzende sich nur wenig bräunt. Es gelingt nicht, aus der Lösung die Körper wieder abzuscheiden. Salpetersäure von 1.54 spez. Gewicht scheint in der schwefelsauren Lösung keine Veränderung zu bewirken. Ebenso verhielt sich das früher beschriebene isomere »Glykolid«. Löst man die Oxalate direkt in Salpetersäure von 1.54 spez. Gewicht, so findet anscheinend auch keine Reaktion statt. In der Hitze tritt Oxydation ein. Setzt man zur Lösung in Salpetersäure Essigsäureanhydrid und erwärmt bis zum Sieden, so treten reichlich rote Dämpfe auf. Aus den erkalteten Lösungen ließen sich durch Tetrachlorkohlenstoff die verwendeten Formen mit nur wenig veränderten Schmelzpunkten (165° bzw. 145°) wieder ausfällen. Diese relative Beständigkeit des Ringes läßt es nicht aussichtslos erscheinen, analog wie früher die Diacipiperazine in die Tetracikörper übergeführt wurden, durch Ausfindigmachen eines geeigneten Oxydationsmittels das noch fehlende Kohlenstoffsquioxid als bi-

meres Oxalsäureanhydrid darzustellen, falls man für die Bindung des Wassers sorgt:



Die folgenden, auf die Darstellung der homologen Äthylenester der  $\alpha$ -Oxyfettsäuren abzielenden Versuche hat Hr. A. Kwiatkowski ausgeführt. Es wurde Natriumstaub nach Brühl in Xylol dargestellt, mit Äthylenglykol versetzt und nach der durch Erwärmen herbeigeführten Beendigung der Wasserstoffentwicklung der  $\alpha$ -Bromfettsäureester zugesetzt. Daß hier wirklich Mononatriumäthylenglykol entsteht und nicht etwa die Dinatriumverbindung, geht daraus hervor, daß in Proben, die von Xylol durch Abdestillieren im Vakuum befreit waren, die Titrationen mit  $\frac{1}{10}$ -Säure unter Verwendung von Methylorange als Indicator Werte gaben, die mit 30% dem für  $\text{NaO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{OH}$  berechneten (27.4%) viel näher kamen als dem für  $\text{Na}_2(\text{OCH}_2)_2$  verlangten (43.4%).

Während des Erhitzens der Ingredienzien (Ölbad 160°) zeigte die Reaktionsmasse fast konstant die Temperatur 80°, es fand also Alkoholabspaltung statt. Nachdem der Bodenkörper gegen Phenolphthalein neutral geworden war, wurde abfiltriert, das Bromnatrium in Wasser gelöst und titriert. Setzt man für das aus folgender Gleichung



berechnete Bromnatrium 100, so wurden an Umsetzungszahlen gefunden für

Propionyl (a = H; b = CH <sub>3</sub> ) . . .	83%	nach 2 Stdn.
Butyryl (a = H; b = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) . . .	92	» 2 »
Isobutyryl (a = b = CH <sub>3</sub> ) . . .	93	» 8 $\frac{1}{2}$ »
Isovaleryl (a = H; b = CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) .	89	» 8 $\frac{3}{4}$ »

Aus dem Filtrat wurde das Xylol im Vakuum auf dem Wasserbad abdestilliert und das hinterbleibende Öl zweimal der fraktionierten Destillation im Vakuum unterworfen. Die analysenreinen Präparate waren dick olartige Flüssigkeiten, die schwach gelb gefärbt waren, keinen besonders charakteristischen Geruch besaßen und im allgemeinen in Mengen von etwa 20% der theoretischen herausfraktioniert werden konnten.

- A)  $\alpha$ -Oxypropionsäure-äthylenester, Sdp. 119—120 bei 30 mm.  
 0.1621 g Sbst.: 0.3073 g CO<sub>2</sub>, 0.1000 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 51.72, H 6.90.  
 Gef. » 51.92, » 6.90.
- B)  $\alpha$ -Oxybuttersäure-äthylenester, Sdp. 104—106° bei 20 mm.  
 0.1124 g Sbst.: 0.2280 g CO<sub>2</sub>, 0.0773 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 55.40, H 7.70.  
 Gef. » 55.33, » 7.69.
- C)  $\alpha$ -Oxyisobuttersäure-äthylenester, Sdp. 105° bei 20 mm.  
 0.1258 g Sbst.: 0.2561 g CO<sub>2</sub>, 0.0840 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 55.40, H 7.70.  
 Gef. » 55.51, » 7.47.
- D)  $\alpha$ -Oxyisovaleriansäure-äthylenester, Sdp. 120—125° bei 17 mm.  
 0.1340 g Sbst.: 0.2865 g CO<sub>2</sub>, 0.1009 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 58.34, H 8.34.  
 Gef. » 58.33, » 8.42.

Die den reinen Fraktionen unmittelbar vorangehenden enthielten Spuren Brom. Das Zahlenverhältnis der oberhalb 100° im Vakuum bei 20—23 mm Druck aufgefangenen Anteile war bei der ersten Destillation das folgende:

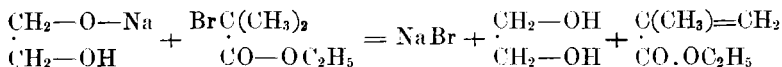
	100—110°	110—120°	120—130°	130—140°	140—150°
A)	0.9	2.9	10.2 <sup>1)</sup>	4.3	3.4
B)	1.3	7.9	5.9	4.4	1.3
C)	11.2	6.7	0.4	0.3	0.1
D)	4.0	5.7	3.7	2.9	1.6
	150—160°	160—170°	Rückstand		
A)	2.7	—	22.0		
B)	1.4	6.8	22.7		
C)	8.9	—	8.8		
D)	4.2 <sup>2)</sup>	7.4 <sup>2)</sup>	20.3		

Deutlich ist ersichtlich, daß bei den beiden Isoestern (C und D) viel mehr Vorläufe auftreten, ein Verhältnis, das auch die im folgenden gegebenen Vergleichstabellen der Glycerinderivate erkennen lassen. In diesen Vorläufen sind außer den Ingredienzien (Glykol bzw. Glycerin und die nicht in Reaktion getretenen Bromfettsäure-

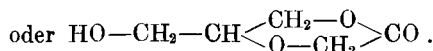
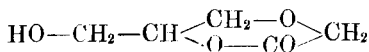
<sup>1)</sup> Nach jahrelangem Stehen hatten sich in dieser Fraktion farblose Prismen, Schmp. 189—190°, ausgeschieden. Zur Analyse reichten sie nicht.

<sup>2)</sup> Die nach Jahren ausgeschiedenen Krystalle, Schmelzintervall 150—180°, reichten nicht zur Analyse. Möglicherweise handelt es sich um Polymerisationen.

ester) nach anderweitigen Erfahrungen die Ester der Methacryl- und Dimethacrylsäure zu suchen:



Glycerinoxyessigsäurelacton (von Hrn. Kljarfeld dargestellt),



mononatriumglycerat wurde aus Glycerin und Natriumäthylat hergestellt und im Vakuum bei 35 mm auf 170° zur Entfernung der letzten Reste Alkohol erhitzt. Die Titration des weißen, sehr hygroskopischen Pulvers mit Phenolphthalein als Indicator ergab einen Gehalt von 100 %.

50 g wurden allmählich mit 73 g Bromessigsäureäthylester versetzt, wobei stets eine heftige Reaktion eintrat. Die Temperatur stieg auf 40°; zuletzt wurde im Wasserbad bis zum Eintritt neutraler Reaktion gekocht. Nach Zusatz von 37.5 ccm Chloroform wurde filtriert. Rückstand 48.2 g (für Bromnatrium ber. 45 g). Der Chloroformrückstand (63 g) wurde rektifiziert (b = 9 mm).

11 g (—100°): 1.6 g (100—110°); 2.0 g (110—120°); 0.9 g (120—130°); 22.0 g (130—212°). Rückstand: 15.0 g.

Die beiden ersten Fraktionen enthielten reichlich Brom, die dritte weniger, die beiden letzten nur noch Spuren. Es war also ein Teil des Bromesters nicht in Reaktion gegangen. Bei der Rektifikation wurden schließlich folgende Fraktionen, die nur noch ganz geringe Spuren von Brom enthielten, gewonnen: (b = 5 mm). 2.0 g (130—170°); 4.8 g (170—175°); 4.0 g (175—185°); 4.1 g (185—195°). — Das Siedeintervall 170—175° erwies sich konstant. Der Körper ist ein dickes, gelbliches Öl.

0.2322 g Sbst.: 0.4178 g CO<sub>2</sub>, 0.1316 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 45.45, H 6.06.

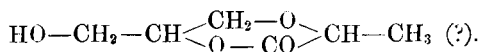
Gef. » 45.25, » 6.55.

Auch aus Chloressigsäureäthylester kann der Körper gewonnen werden. Rein wird er aber erst erhalten, wenn man aus den Fraktionen das in ihnen enthaltene Glycerin durch Fällen mit Chloroform entfernt. Eine bei 18 mm zwischen 180—190° aufgefangene Fraktion besaß den Sdp. 183—185° und war analysenrein.

0.1851 g Sbst.: 0.3059 g CO<sub>2</sub>, 0.1117 g H<sub>2</sub>O. — 0.2095 g Sbst.: 0.3497 g CO<sub>2</sub>, 0.1250 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 45.45, H 6.06.

Gef. » 45.07, 45.61, » 6.70, 6.63.

Glycerin- $\alpha$ -oxypropionsäurelacton,

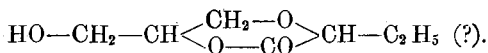
Die von Hrn. Chasan wie oben durchgeführte Umsetzung von Mononatriumglycerat mit  $\alpha$ -Brompropionsäureäthylester (190 g) war nach anderthalbstündigem Erwärmen im Wasserbad vollendet. Der Chloroformrückstand ergab bei der zweiten Rektifikation folgendes Bild: (b = 10 mm).

• 21 g (150–165°); 13 g (165–180°); 13.5 g (180–190°); 9 g (190–200°); 4.5 g (200–210°); 10 g (210–225°). In der ersten Fraktion erschienen nach kurzer Zeit Krystalle: Blättchen, in Äther schwer löslich, Schmp. 112°. Auch bei den Rektifikationen zeigten sich in den Vorlaufsfractionen bei 170° (b = 13 mm) Krystalle, die sich aber bald im Öl wieder auflösten. Vielleicht lag hier Lactid vor (Schmp. 124.5°, Sdp. 255° bei 757 mm). Durch nochmalige fraktionierte Destillation gelang es, die bromhaltigen Vorläufe (–190°) von den bromfreien, höchstsiedenden Anteilen zu trennen. Die Mittelfractionen von 190–210° (b = 13 mm) enthielten noch Spuren von Brom. Als analysenrein erwies sich die Fraktion 200–210°, von der 7.5 g erhalten wurden, außerdem wurden erhalten 3.5 g (200–220°) und 3.5 g (220–230°).

0.3247 g Sbst.: 0.5892 g CO<sub>2</sub>, 0.2102 g H<sub>2</sub>O. — 0.2702 g Sbst.: 0.4859 g CO<sub>2</sub>, 0.1740 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.32, H 6.85  
Gef. » 49.50, 49.05, » 7.19, 7.16

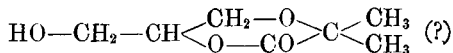
Das Lacton ist in Schwefelkohlenstoff sowohl in der Kälte, als in der Hitze unlöslich, ferner in kaltem Ligroin schwer löslich. Die übrigen organischen Solventien mischen sich damit.

Glycerin- $\alpha$ -oxybuttersäurelacton,

Darstellung und Eigenschaften entsprechen den im vorstehenden geschilderten. Analysenrein erschien die Fraktion 200–215° bei 10 mm.

0.2190 g Sbst.: 0.4223 g CO<sub>2</sub>, 0.1495 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 52.50, H 7.50.  
Gef. » 52.59, » 7.58.

Glycerin- $\alpha$ -oxyisobuttersäurelacton,

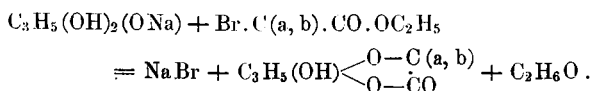
Verschiedentliche Versuche führten nicht zu einer analysenreinen Fraktion. Die besten Zahlen (C 50.7, H 7.5 statt 52.5 und 7.5) ergab ein nach mehrfacher Destillation (b = 8 mm) von 185–195° aufgefangener Anteil. Aus dem Vorlauf konnte Bromisobuttersäureäthylester (Ber. Br 41.0. Gef. Br 41.0)



isoliert werden. Über das Verhältnis der Zwischenfraktion geben die unten folgenden Tabellen Aufschluß.

Das Glycerin- $\alpha$ -oxyisovaleriansäurelacton wurde gleichfalls nicht analysenrein gewonnen. Aus den folgenden Verhältniszahlen, den Analysenwerten der reziproken Fraktionen, ist aber zu ersehen, daß die beiden zuletzt genannten Lactone sich bilden.

Hr. Budrewicz führte die vergleichende quantitative Untersuchung durch. Je 50 g Mononatriumglycerat wurden mit 80 g  $\alpha$ -Brompropion-, 86 g  $\alpha$ -Brombutter- und  $\alpha$ -Bromisobutter- und 92 g  $\alpha$ -Bromisovaleriansäureester bis zu neutraler Reaktion des Bodenkörpers im Ölbad am Kühler erhitzt. Die Dampftemperatur blieb 80°, obwohl das Ölbad bis 160° erhitzt wurde. Es spaltete sich also Alkohol ab. Die Berechnung der Umsetzung und der Ausbeuten erfolgte auf Grund folgender Gleichung:



Hiernach waren bei vollständiger Umsetzung 45 g Bromnatrium zu erwarten. Die Salzmasse wurde mittels Chloroform vom Lacton getrennt, getrocknet, gewogen, ein aliquoter Teil in Wasser gelöst und nach Volhard titriert. Hieraus ergaben sich die Gramme Natriumbromid und die Umsetzungsprozente. Die berechneten Lacton-Gramme beziehen sich auf 100% Umsetzung, die Differenz rührt davon her, daß ein Teil des Natriumglycerats verseifend gewirkt hatte, folglich Bromfettsäureester übrig blieb, der sich durch den Geruch der Vorläufe, sowie durch den Bromgehalt fast aller Fraktionen kenntlich machte und teilweise mit den Chloroformdämpfen flüchtig war.

	Salz g	NaBr g	Proz. Umsetzung	Vorlauf 80—100°	Rückstand (Lacton)	Lacton berechnet
Propion . . .	47.3	42.2	93	13.5	80.0	64
Butter . . .	43.0	40.8	89	6.1	87.0	70.6
Isobutter . . .	44.6	39.2	87	9.1	62.5	70.6
Isovaler . . .	41.0	37.0	82	11.3	100.0	76.3

Die Rektifikation der Rückstände bei 20 mm ergab folgendes Bild:

	Vor- lauf -100°	100- 110°	110- 120°	120- 130°	130- 140°	140- 150°	150- 160°	160- 170°	170- 180°	180- 190°	190- 200°	200- 203°	Rück- stand
Propion	33.4	0.3	0.4	0.4	1.6	4.7	1.3	1.9	2.1	11.0	5.1	6.0	11.3
Butter	42.9	1.5	1.4	1.4	1.6	3.0	0.6	2.9	4.0	23.0	—	—	4.7
Isobutter	29.1	0.6	1.8	0.8	1.2	1.0	1.5	2.3	4.0	8.0	—	—	11.2
Isovaler	38.3	3.0	0.3	0.4	0.7	2.0	2.2	1.5	1.7	3.6	14.0	16.2	16.1

Bei einer Wiederholung des Versuchs betrugen die den fettgedruckten Fraktionsmengen entsprechenden Anteile bei Propion 22 g (gegen 21.1 oben), Butter 24.2 (gegen 23.0), Isobutter 20.0 (gegen 12), Isovaler 34.4 (gegen

35.5 g). Es ist also nur bei Isobutter eine größere Differenz. Die weitere Rektifikation der vereinigten Anteile ergab bei 16–18 mm Fraktionsbilder, die auf das Vorhandensein von Bromfettsäureestern deuteten:

	g	115°	115–155°	155–160°	160–165°	165–170°	170–175°	175–180°	180–185°	185–195°	195–230°	Rückstand
Propion .	39.2	3.1	2.3	1.6	3.9	4.6	5.9	9.9	1.7	2.5	—	1.2
Butter .	45.5	2.0	3.4	3.8	3.0	3.8	4.7	7.7	5.5	2.6	6.2	1.2
Isobutter .	31.0	3.1	5.7	4.8	5.3	4.1	7.1	—	—	—	—	0.2
Isovaler .	69	9.2	27.3	5.9	4.3	9.0	3.4	2.6	—	—	—	4.0

Die Analysen der fettgedruckten Fraktionen ergaben Werte, die von der Formel der Lactone um 2–3 % abwichen. Der Bromgehalt war gering; er betrug bei Propion 0.5, bei Butter 0.4 %, bei Isobutter und Isovaler nur Spuren. Dagegen ließ sich beim Behandeln mit Äther noch Glycerin in den Fraktionen in geringer Menge als unlöslich nachweisen. Dieses siedet bei 16 mm bei 182° und verlangt 39.1 % Kohlenstoff und 8.7 % Wasserstoff. Die Anwesenheit von Glycerin erklärt sowohl die Analysendifferenzen als auch die Differenzen in den Siedeintervallen gegenüber den oben beschriebenen reinen Körpern.

Glycerinoxypropiolacton, Fraktion 175–180° bei 18 mm.

0.1764 g Sbst.: 0.3034 g CO<sub>2</sub>, 0.1176 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 49.32, H 6.85.

Gef. » 47.06, » 7.41.

Glycerinoxymethylolacton, Fraktion 175–180° bei 17 mm.

0.1660 g Sbst.: 0.3006 g CO<sub>2</sub>, 0.1124 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 49.38, » 7.52.

Glycerinoxymethylolacton, Fraktion 170–175° bei 18 mm.

0.1642 g Sbst.: 0.3024 g CO<sub>2</sub>, 0.1178 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 52.50, H 7.50.

Gef. » 50.22, » 7.97.

Glycerinoxymethylolacton, Fraktion 165–170° bei 16 mm.

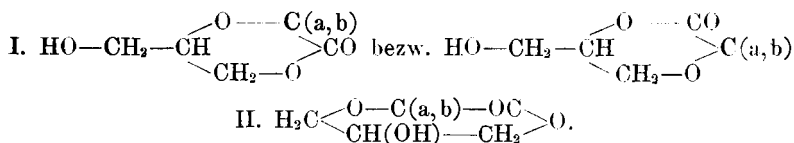
0.2076 g Sbst.: 0.3024 g CO<sub>2</sub>, 0.1522 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 55.17, H 8.04.

Gef. » 53.13, » 8.14.

Aus dem Vergleiche der obigen Tabellenzahlen mit den analog für die Glykolderivate gewonnenen geht eine große Übereinstimmung zwischen Glykol und Glycerin hervor. Insbesondere verdient noch hervorgehoben zu werden, daß von dem letzteren Alkohol bei allen vier Bromfettsäureestern je eine dem Lacton entsprechende Hauptfraktion gewonnen wurde. Unentschieden bleibt die Frage, ob sie

einheitlich waren, oder ob Gemische der theoretisch möglichen beiden strukturisomeren Formen der sechs- (I) und der siebengliedrigen (II) Ringsysteme vorlagen:



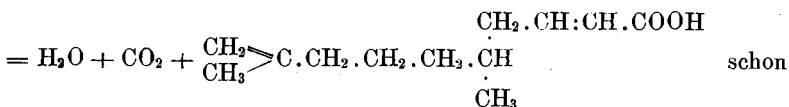
### 377. H. Rupe, S. Pfeiffer und J. Splittgerber: Über Kondensationen mit Citronellal.

[2. Mitteilung.]

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

#### I. Über Citronelliden-essigsäure von S. Pfeiffer.

Vor einiger Zeit haben Rupe und Lotz<sup>1)</sup> die Citronelliden-essigsäure beschrieben; sie war dargestellt worden durch Kondensation von Citronellal mit Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin. Die Reaktion verlief nach der Gleichung:  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} + \text{CH}_2 \begin{array}{l} \nearrow \text{COOH} \\ \searrow \text{COOH} \end{array}$



bei der Temperatur des Wasserbades; die Ausbeute betrug etwa 70–80 % der Theorie. Die Säure war flüssig und kochte unter 14 mm bei 175.5–177.5°. Hr. Prof. Knövenagel hatte später die große Freundlichkeit, uns mitzuteilen, die Citronelliden-essigsäure sei auch in seinem Laboratorium schon dargestellt worden von seinem Schüler Colmar Grünhagen<sup>2)</sup> durch Kondensation von Malonsäure und Citronellal mit Piperidin. Sie habe aber andere Eigenschaften als die unsere, sie sei fest und schmelze bei 51–52°. Nachdem wir von Hrn. Knövenagel ein Exemplar der Dissertation Grünhagens erhalten hatten, überzeugten wir uns von der Richtigkeit der Angaben über die Säure; da nun unsere Säure genau stimmende Analysenzahlen ergeben hatte (es ist von Rupe und Lotz auch ein Methyl-ester dargestellt und analysiert worden), so mußte diese letztere aus einem Gemisch von isomeren Säuren bestehen. Denn schon damals

<sup>1)</sup> Rupe und Lotz, diese Berichte **36**, 2796 [1903].

<sup>2)</sup> Colmar Grünhagen, Dissertation 1898.