

**Äthylester.** Analog dem Methylester dargestellt. Wasserhelles Öl.

0.1824 g Sbst.: 0.3619 g AgCl.

$C_6H_7O_2Cl_3$ . Ber. Cl 49.0. Gef. Cl 49.1.

$Sdp_{13} = 100.5^\circ$ . —  $d_4^{14.2} = 1.3375$ . —  $n_D = 1.48360$ ,  $n_D = 1.48693$ ,  $n_D = 1.49562$ ,  $n_D = 1.50303$  bei  $14.2^\circ$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_7O^2O^2Cl_3$	45.44	45.70	0.84	1.34
Gef. . . . .	46.47	46.74	0.98	1.58
EM . . . . .	+ 1.03	+ 1.04	+ 0.14	+ 0.24
E $\Sigma$ . . . . .	+ 0.47	+ 0.48	+ 17%	+ 18%

Die spezifischen Exaltationen des Crotonsäure-äthylesters sind:

$E\Sigma_\alpha = +0.54$ ,  $E\Sigma_D = +0.57$ ,  $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +20\%$ ,  $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +21\%$ .

Diese Werte stimmen mit den entsprechenden Konstanten der dreifach gechlorten Ester innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es ist dies einerseits ein weiterer Beweis dafür, daß der Gruppe  $CCl_3$  keine besondere spektrochemische Wirkung zukommt; andererseits wird dadurch die Richtigkeit der am Crotonsäureester gemachten Beobachtungen bestätigt.

Greifswald, Chemisches Institut.

### 63. K. v. Auwers: Zur Spektrochemie von Verbindungen mit einer *gem*-Dialkylgruppe.

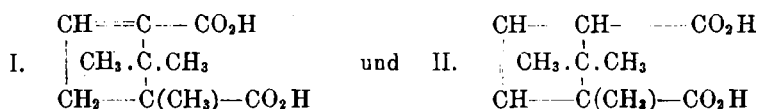
(Eingegangen am 1. Februar 1913.)

In der ersten der beiden vorausgehenden Arbeiten von M. Schmidt und mir wurde darauf hingewiesen, daß die Derivate der Camphersäure fast ausnahmslos kleine Depressionen der molekularen und spezifischen Refraktion und Dispersion aufweisen, und es wurde die Vermutung ausgesprochen, daß diese Erscheinung durch die Anwesenheit einer *gem*-Dimethylgruppe in diesen Verbindungen bedingt sei. Der gleiche Zusammenhang ist bereits früher von Eisenlohr und mir<sup>1)</sup> mehrfach bei anderen Körpern angenommen worden.

Im Anschluß hieran seien zunächst Beobachtungen an einigen der Camphersäure nahestehenden Substanzen mitgeteilt, die weiteres Material zu dieser Frage liefern.

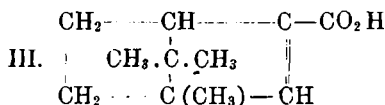
<sup>1)</sup> Vergl. z. B. J. pr. [2] 84, 17, 81, 82 [1911].

Im Laufe seiner Studien in der Camphergruppe gelang Bredt<sup>1)</sup> die Umwandlung der Camphersäure in die Dehydro-camphersäure (I) und die Iso-dehydro-camphersäure (II), für die er die Formeln



annahm. Die Richtigkeit dieser Auffassung wurde später durch die Arbeiten von Komppa<sup>2)</sup> bestätigt.

Durch die Güte von Hrn. Bredt, der mir Präparate von *d*- und *rac*-Dehydro-camphersäure und Iso-dehydro-camphersäure zur Verfügung stellte, wurde ich in die Lage gesetzt, zu prüfen, ob auch das spektrochemische Verhalten dieser kompliziert gebauten Substanzen mit den aufgestellten Formeln im Einklang stünde. Gleichzeitig konnte auch die Bornylen-carbonsäure (III)<sup>3)</sup>,



untersucht werden, die ich ebenfalls Hrn. Bredt verdanke.

Zur Untersuchung kamen die Methyl- oder Äthylester der genannten Säuren, die sämtlich aus den gut getrockneten Silbersalzen mit reinen Jodalkylen bereitet wurden<sup>4)</sup>.

Ich stelle im Folgenden die gefundenen Exaltationen der  $E\Sigma$ -Werte für diese Verbindungen zusammen und füge zum Vergleich die entsprechenden Werte für je einen Ester der *d*- und der *l*-Camphersäure bei.

Tabelle 1.

	$\Sigma_\alpha$	Exaltation für		
		$\Sigma_{\text{I}}$	$\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
<i>d</i> -cis-Camphersäure-diäthylester . . .	-0.17	-0.18	- 2 ‰	- 4 ‰
<i>l</i> -trans-Camphersäure-diäthylester . .	-0.17	-0.17	- 2 »	- 6 »
Iso-dehydro-camphersäure-dimethylester	-0.15	-0.15	- 2 »	- 3 »
<i>d</i> -Dehydro-camphersäure-dimethylester .	+0.04	+0.04	+ 8 »	+ 9 »
<i>rac</i> -Dehydro-camphersäure diäthylester	+0.07	+0.08	+ 8 »	+ 7 »
Bornylen-carbonsäure-äthylester . . .	+0.33	+0.35	+14 »	+12 »

<sup>1)</sup> Bredt, Houben und Levy, B. **35**, 1286 [1902].

<sup>2)</sup> B. **36**, 4332 [1903]; A. **370**, 209 [1909].

<sup>3)</sup> Bredt, A. **366**, 31 [1909].

<sup>4)</sup> Hrn. Dr. W. Murawski danke ich bestens für seine bewährte Unterstützung.

Lägen von diesen Beobachtungen etwa nur die Bestimmungen der Molrefraktion eines oder mehrerer Dehydro-camphersäureester vor — ein Fall, wie er ähnlich in Wirklichkeit recht häufig vorkommt —, so könnte leicht der Eindruck entstehen, daß hier zwischen Formel und optischem Verhalten ein Widerspruch bestehe, denn von einer Exaltation, die als Folge der im Molekül vorhandenen Konjugation zu erwarten wäre, ist nichts zu merken. Trotzdem wäre es falsch, auf Grund dieser Bestimmungen an der Richtigkeit der Formel zu zweifeln, oder umgekehrt den Schluß zu ziehen, daß die spektrochemische Methode in diesem Falle versage. Das Bild ändert sich schon, wenn man sich nicht auf die Bestimmung der Refraktion beschränkt, sondern auch, was immer zu empfehlen ist, die Dispersion ermittelt, da diese gegen deprimierende Einflüsse aller Art, wie oft betont, weniger empfindlich ist als die Refraktion. So ist auch bei den fraglichen Körpern eine Exaltation der Dispersion nicht zu verkennen, wenn sie auch nur gering ist.

Ganz klar werden die Verhältnisse, wenn man strukturverwandte Verbindungen zum Vergleich heranzieht und die quantitative Seite in der Weise berücksichtigt, wie es die neuere Spektrochemie tut. Nach dem bis jetzt vorliegenden — allerdings noch recht spärlichen — Material beträgt bei Estern mit der Atomgruppierung  $\begin{matrix} \text{C:C:C:O} \\ | \quad | \\ \text{R} \quad \text{OR}' \end{matrix}$  der Wert von  $E_D$  durchschnittlich nur etwa  $+0.50$ , wenn R ein Alkyl oder ein Ringglied, d. h.  $\text{CH}_2$  oder  $\text{CH}$ , ist<sup>1)</sup>. Daß diese geringe Exaltation dadurch zum Verschwinden gebracht werden kann, daß das verzweigte Radikal  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3$  als störender Substituent in die Konjugation eintritt, ist durchaus verständlich, wenn es auch nach den bisherigen Beobachtungen nicht unbedingt zu erwarten war.

Die Dispersion jener Ester mit doppelt gestörter Konjugation pflegt durchschnittlich um etwa 20 % erhöht zu sein; von dieser Exaltation bleibt, wie bemerkt, auch beim Eintritt des *gem.*-Dimethyls ein Rest erhalten.

Etwas anders liegen die Dinge beim Bornylen-carbonsäureester. In seinem Molekül spielt die *gem.*-Gruppe nicht die Rolle des störenden Substituenten, sondern sie befindet sich außerhalb der Konjugation. Daher ist auch ihre deprimierende Wirkung geringer, nämlich nur etwa ebenso groß wie in den Estern der Camphersäuren und der Iso-dehydro-camphersäure. Denn zieht man von dem angeführten »Normalwert«  $+0.50$  die bei jenen Estern tatsächlich beobachtete Depression von  $-0.17$  im Mittel ab, so kommt man auf  $+0.33$ , d. h.

<sup>1)</sup> Vergl. Auwers und Eisenlohr, J. pr. [2] 84, 29, 36 [1911].

zufällig fast genau den Wert für  $E\sum_D$ , den die Beobachtung ergeben hat. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Dispersion des Bornylen-carbonsäureesters kräftiger erhöht als die der Dehydro-camphersäureester.

So stehen alle Zahlen der Tabelle im richtigen Verhältnis zu einander und bilden in ihrer Gesamtheit einerseits Belege für den hier besprochenen spektrochemischen Einfluß von *gem.*-Dialkylgruppen, andererseits bestätigen sie, daß entsprechend den aufgestellten Formeln Dehydro-camphersäure und Bornylen-carbonsäure  $\alpha$ -ungesättigte Säuren sind, die Isodehydro-camphersäure aber eine Verbindung ohne Konjugation.

Würde sich der hier angenommene Zusammenhang zwischen Konstitution und spektrochemischem Verhalten regelmäßig nachweisen lassen, so könnte hieraus unter Umständen die Verteilung von Alkylen in den Molekülen mehrfach alkylierter Verbindungen ermittelt werden. Versuche, die in dieser Richtung namentlich an cyclischen Substanzen angestellt wurden und demnächst mitgeteilt werden sollen, ergaben jedoch, daß eine sichere Regel sich vorläufig nicht aufstellen läßt, denn in zahlreichen Fällen erwiesen sich die Molrefractionen von Körpern mit einer *gem.*-Dimethylgruppe als praktisch vollkommen normal. Nach Beobachtungen von Brühl<sup>1)</sup> soll sogar der Dimethyl-acetessigsäure-methylester ein etwas erhöhtes Brechungsvermögen besitzen, so daß in diesem Fall jene Gruppe gerade die entgegengesetzte Wirkung ausüben würde.

An sich unmöglich erscheint dies keineswegs, so lange wir den tieferen Grund der bisher festgestellten spektrochemischen Erscheinungen nicht kennen und uns daher zunächst damit begnügen müssen, die verwickelten Beziehungen zwischen Struktur und optischem Verhalten empirisch möglichst vollständig zu ermitteln. Aber da jene Beobachtung meines Wissens ganz vereinzelt dasteht, schien es wünschenswert, ihre Richtigkeit nachzuprüfen, um so mehr, als der anscheinende Gegensatz in der Spektrochemie des Dimethyl-acetessigsäure-methylesters und des Diäthyl-acetessigsäure-äthylesters bei den Erörterungen über die Natur des Acetessigesters eine Rolle gespielt hat<sup>2)</sup> und auch von Eisenlohr in seinem jüngst erschienenen Werk<sup>3)</sup> als auffallende Erscheinung besprochen wird.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 50, 162 f. [1894].

<sup>2)</sup> Vergl. B. 43, 3064 f. [1910]; 44, 3527 [1911]; 45, 560 ff., 968 ff., 1743 f. [1912].

<sup>3)</sup> Spektrochemie organischer Verbindungen, S. 160, 171, 211 [1912].

Gemeinsam mit Hrn. M. Schmidt habe ich daher eine Anzahl mono- und di-alkylierter Acetessigsäure-ester im Zustand möglicher Reinheit dargestellt und optisch untersucht. Das Ergebnis findet seinen klarsten und knappsten Ausdruck in der folgenden Tabelle, in der die spezifischen Exaltationen dieser Körper zusammengestellt sind. Zum Vergleich sind auch die Konstanten der beiden Stammsubstanzen aufgenommen.

Tabelle II.

		$\Sigma_{\alpha}$	$\Sigma_D$	Exaltation für $\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
Acetessigsäures Äthyl		+0.29	+0.33	+8 ‰	+9 ‰
Methyl-Äthyl-	} acetessig-säures Äthyl	+0.22	+0.20	+5 »	+4 »
Dimethyl-		+0.11	+0.11	+5 »	+6 »
Methyl-äthyl- <sup>1)</sup>		$\pm 0.00$	-0.01	-2 »	-1 »
Äthyl-methyl- <sup>1)</sup>		-0.05	-0.06	-3 »	-1 »
Diäthyl-		-0.07	-0.09	-3 »	-2 »
Acetessigsäures Methyl		-0.15	-0.16	-3 »	-3 »
Acetessigsäures Methyl		+0.23	+0.23	+5 »	+9 »
Methyl- } acetessigsäures		+0.11	+0.11	+4 »	+3 »
Dimethyl- } Methyl		+0.04	+0.03	-1 »	-1 »

Bei den ausführlicher untersuchten Äthyl-estern erkennt man sofort ein regelmäßiges Sinken der Refraktionswerte. Bei den ersten Gliedern läßt sich dies damit erklären, daß die betreffenden Substanzen in abnehmendem Grade enolisiert sind. Da aber die darauf folgenden Dialkyllderivate als reine Ketone anzusehen sind, wird man die Verschiedenheit ihrer  $E_{\Sigma}$ -Werte auf den ungleichen spektrochemischen Einfluß ihrer Substituenten zurückführen dürfen. Das heißt aber in diesem Fall, daß eine *gem.*-Dialkylgruppe um so wirksamer ist, je schwerer sie ist, denn das *gem.*-Dimethyl ist ohne Einfluß, während das *gem.*-Methyl-äthyl ein wenig und das *gem.*-Diäthyl stärker deprimiert.

Bei den Methyl-estern haben wir uns im wesentlichen darauf beschränkt, die Konstanten des Dimethyl-Derivats zu ermitteln und festgestellt, daß diese Verbindung wie der entsprechende Äthylester spektrochemisch normal ist.

Daß die Ergebnisse unserer Versuche zum Teil von den Brühlischen Beobachtungen abweichen, erklärt sich aus der Beschaffenheit der Präparate. Die Herstellung völlig reiner alkylierter Acetessigester

<sup>1)</sup> Die verschiedene Bezeichnungsweise dieser identischen Produkte soll ihre verschiedene Darstellungsweise andeuten.

ist ziemlich schwierig, wie vor allen Michael<sup>1)</sup> gezeigt hat, dem wir auch sichere Methoden zur Gewinnung einheitlicher Präparate verdanken.

Bei der Darstellung unserer Proben haben wir uns genau an die Michaelschen Vorschriften gehalten (vergl. experimentellen Teil) und überdies stets unter solchen Bedingungen gearbeitet, unter denen Verdrängung eines Alkyls durch ein anderes nicht zu befürchten war. Brühl dagegen, dem die Erfahrungen von Michael noch nicht zur Verfügung standen, hat nur ausnahmsweise seine Präparate auf chemischem Wege gereinigt; meist hat er sich mit Fraktionieren im Vakuum begnügt. Da aber Michael nachgewiesen hat, daß bei der üblichen Darstellung mono- und dialkylierter Acetessigester regelmäßig Gemische entstehen, die sich auch durch wiederholte Destillation nicht vollkommen zerlegen lassen, waren die von Brühl untersuchten Proben dieser Körper zum größten Teil nicht genügend rein.

Es würde zu weit führen, den Reinheitsgrad jedes einzelnen Präparates hier zu erörtern; nur über die beiden hauptsächlich in Frage kommenden Körper, das dimethyl-acetessigsäure Methyl und das diäthyl-acetessigsäure Äthyl seien noch einige Bemerkungen hinzugefügt.

Das Äthylderivat wurde von Brühl durch erschöpfende Äthylisierung von Natracetessigester mit überschüssigem Jodäthyl dargestellt und nicht nur durch Fraktionierung gereinigt, sondern so lange mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, bis alle alkalilöslichen Beimengungen entfernt waren. Dieses Präparat ist daher vermutlich sehr rein gewesen, und dementsprechend stimmen in diesem Fall die Brühlschen Beobachtungen (I) mit den im hiesigen Institut gemachten (II u. III) vorzüglich überein, wie ein Vergleich der  $E\Sigma$ -Werte zeigt.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
I . . . . .	— 0.15	— 0.15	—	— 3%
II . . . . .	— 0.13	— 0.13	— 1%	— 2 »
III . . . . .	— 0.15	— 0.16	— 3 »	— 3 »

Daß reiner Diäthyl-acetessigsäure-äthylester kleine spektroskopische Depressionen besitzt, ist danach nicht zu bezweifeln.

Anders steht es mit den beiden Proben des Methylderivates, die Brühl untersucht hat. Die eine erhielt er nach eigener Angabe durch einen Zufall, nämlich bei der Methylierung von acetessigsäurem Äthyl, indem bei der heftigen Reaktion nicht nur eine Methylierung in der Kette, sondern gleichzeitig eine Verdrängung des Äthyls der Estergruppe durch Methyl stattfand. Daß hier nicht die Vorbe-

<sup>1)</sup> B. 38, 2093 [1905].

dingungen für die Entstehung eines einheitlichen Produktes gegeben waren, ist klar. Die zweite Probe stellte Brühl durch Methylierung von acetessigsäurem Methyl mit Natriumalkoholat und überschüssigem Jodmethyl dar und fraktionierte das Reaktionsprodukt im Vakuum. Eine chemische Reinigung durch nachträgliche Behandlung mit Natronlauge wurde nicht vorgenommen. Nach unseren heutigen Kenntnissen ist daher als sicher anzunehmen, daß jenes Präparat durch Monomethylderivat verunreinigt war. Außerdem aber hat Brühl anscheinend die Methylierung in äthylalkoholischer Lösung vorgenommen; seinem Präparat kann daher auch noch mono- und dimethyl-acetessigsäures Äthyl beigemischt gewesen sein.

Die beiden von uns dargestellten und untersuchten Proben von Dimethyl-acetessigsäure-methylester waren dagegen sicher frei von Monomethylderivat und konnten nach ihrer Herstellung auch keine Äthylverbindungen enthalten. Die Werte der beiden Beobachtungsreihen:

	$E \Sigma_a$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
I . . . . .	+ 0.10	+ 0.09	$\pm 0\%$	$- 1\%$
II . . . . .	- 0.02	- 0.03	- 2 »	- 2 »

weichen nicht weiter von einander ab, als es die Fehlergrenzen erlauben, zumal wenn man berücksichtigt, daß es sich um eine immerhin nicht ganz leicht völlig rein zu erhaltende Substanz handelt. Der Schluß, daß in dieser Verbindung das *gem.*-Dimethyl nicht, wie es nach Brühls Bestimmungen scheinen konnte, eine Erhöhung der Molrefraktion bewirkt, sondern — praktisch — indifferent ist, darf somit als bewiesen angesehen werden<sup>1)</sup>. Damit verschwindet aber die Sonderstellung dieser Verbindung und der Gegensatz, in dem sie zum Diäthyl-acetessigsäure-äthylester zu stehen schien.

Im übrigen sei nur noch kurz bemerkt, daß beispielsweise die von Brühl untersuchte Probe von monomethyl-acetessigsäurem Äthyl von ihm selber als verunreinigt bezeichnet worden ist, während umgekehrt für die Reinheit unserer nach den Michaelschen Vorschriften dargestellten Präparate namentlich auch die vortreffliche Übereinstimmung spricht, die zwischen den Beobachtungsreihen an den beiden, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Proben des Methyl-äthyl-acetessigsäure-äthylesters (vergl. Tabelle) herrscht.

<sup>1)</sup> Die reine Ketoform des Acetessigesters scheint eine leichte Erhöhung der Refraktion zu besitzen:  $E \Sigma_D = + 0.17$  (B. 44, 3531 [1911]). Auch dies ist bei der Beurteilung des spektrochemischen Verhaltens des dimethyl-acetessigsäuren Methyls zu berücksichtigen.

Um zu prüfen, ob die bei den alkylierten Acetessigestern festgestellten Verhältnisse bei ähnlichen Verbindungen wiederkehren, habe ich mit den HHrn. M. Schmidt und E. Lange auch einige Alkylmalonsäureester untersucht.

Tabelle III.

		Exaltation für			
		$\Sigma_a$	$\Sigma_D$	$\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Malonsäure-	di-äthyl- ester	+ 0.05	+ 0.07	- 2 ‰	- 2 ‰
Methyl-malonsäure-		+ 0.11	+ 0.12	$\pm 0$ »	$\pm 0$ »
Dimethyl-malonsäure-		- 0.01	- 0.02	- 3 »	- 3 »
Methyl-äthyl-malonsäure-		- 0.24	- 0.25	- 4 »	- 5 »
Diäthyl-malonsäure-		- 0.21	- 0.21	- 4 »	- 4 »
Dimethyl-malonsäure-	di-methyl- ester	- 0.07	- 0.08	- 5 ‰	- 5 ‰
Diäthyl-malonsäure-		- 0.20	- 0.21	- 5 »	- 3 »

Vorweg sei bemerkt, daß wir auf die Reindarstellung dieser Verbindungen nicht die gleiche Mühe verwandt haben, wie auf die Gewinnung reiner Acetessigester, da es uns zunächst nur darauf ankam, ein ungefähres Bild von dem spektrochemischen Verhalten dieser Körper zu gewinnen. Wir haben daher im allgemeinen nicht die — gleichfalls von Michael<sup>1)</sup> angegebenen — Methoden benutzt, mit deren Hilfe man aus den rohen, stets Gemische darstellenden Alkylierungsprodukten des Malonesters einheitliche Verbindungen herausarbeiten kann, sondern uns in der Regel damit begnügt, die Ester aus käuflichen Präparaten der entsprechenden freien Säuren, die sämtlich fest sind, darzustellen. Die Schmelzpunkte dieser Säuren stimmten durchweg annähernd mit den Angaben in der Literatur überein, waren jedoch in manchen Fällen nicht ganz scharf, so daß kleine Beimengungen homologer Säuren vorhanden sein konnten. Stärkere Verunreinigungen waren durch die Beschaffenheit der Ausgangsmaterialien ausgeschlossen; überdies wurde auch in einer Reihe von Fällen die Reinheit der auf diesem Wege gewonnenen Präparate nach den von Michael<sup>2)</sup> gegebenen Vorschriften geprüft und genügend, wenn auch meist nicht vollkommen befunden.

Betrachtet man unter Berücksichtigung des eben Gesagten die Zahlen der Tabelle III, so erkennt man, daß sie im wesentlichen die Beobachtungen in der Gruppe des Acetessigesters bestätigen, denn auch bei den alkylierten Malonsäureestern scheint ein *gem.*-Dimethyl spektrochemisch ziemlich wirkungslos zu sein, während schwerere *gem.*-Dialkylgruppen die Molrefractionen dieser Substanzen deut-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 72, 537 [1905].

<sup>2)</sup> A. a. O. S. 547.

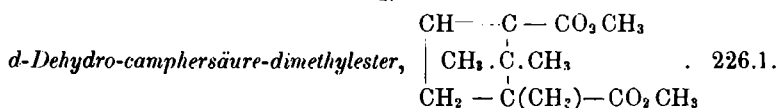


lich herabsetzen. Eine Wiederholung dieser Versuche mit absolut reinen Präparaten würde vielleicht zu kleinen Änderungen der Zahlenwerte im einzelnen führen, schwerlich aber am Gesamtergebnis etwas ändern.

Nach den bis jetzt vorliegenden Untersuchungen kann man daher zusammenfassend sagen, daß *gem.*-Dialkylgruppen im allgemeinen Substituenten sind, die deprimierend auf die Molrefractionen organischer Verbindungen wirken. Am deutlichsten tritt dies bei den Substanzen mit konjugierten Doppelbindungen zutage, denn deren Exaltationen wurden durch *gem.*-Dimethyl und andere *gem.*-Dialkyle vielfach kräftig herabgesetzt, zumal wenn diese Gruppen als störende Substituenten in die Konjugation eingetreten sind. Weniger deutlich ist im allgemeinen der Einfluß von *gem.*-Dialkylen in den Molekülen solcher Verbindungen, von denen ein normales spektrochemisches Verhalten zu erwarten ist. Hier hat sich bis jetzt nur bei den schwereren Radikalen, wie *gem.*-Diäthyl und *gem.*-Methyl-äthyl, regelmäßig eine deprimierende Wirkung feststellen lassen; bei dem leichteren *gem.*-Dimethyl ist dagegen in vielen Fällen ein Einfluß nicht mehr ohne weiteres erkennbar, da die etwa vorhandenen Abweichungen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen der Methode liegen. Indessen läßt sich in etwas anderer Weise auch für das *gem.*-Dimethyl nachweisen, daß es anscheinend ähnlich, wenn auch schwächer wie die höheren Homologen wirken kann. Darauf soll demnächst an anderer Stelle näher eingegangen werden.

## Experimentelles.

### I.



Es wurden Präparate zweier Darstellungen untersucht.

I. Sdp.<sub>63</sub> = 175°<sup>1)</sup>. —  $d_4^{17.9} = 1.0883$ ; daraus  $d_4^{18.1} = 1.0881$ . —  $d_4^{20} = 1.087$ . —  $n_D = 1.47078$ ,  $n_D = 1.47363$ ,  $n_B = 1.48096$ ,  $n_T = 1.48724$  bei 18.1°. —  $n_D^{20} = 1.4728$ .

II. Sdp.<sub>9</sub> = 132—132.5°. —  $d_4^{15.4} = 1.0915$ . —  $d_4^{20} = 1.088$ . —  $n_D = 1.47229$ ,  $n_D = 1.47509$ ,  $n_B = 1.48252$ ,  $n_T = 1.48869$  bei 15.4°. —  $n_D^{20} = 1.4730$ .

<sup>1)</sup> Unter 15 mm Druck siedet der Ester nach Bredt (A. 395, 40 [1913]) bei 137°.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{18}O_2(O'')$	57.96	58.25	0.99	1.59
Gef. { I. . . . .	58.06	58.36	1.07	1.73
II. . . . .	58.04	58.33	1.07	1.71
EM (Mittel) . . . . .	+ 0.09	+ 0.10	+ 0.08	+ 0.13

*rac.-Dehydro-camphersäure-diäthylester.* 274.2.

Sdp.<sub>10</sub> = 145–146<sup>0</sup>). —  $d_4^{16.3} = 1.0400$ ; daraus  $d_4^{16.4} = 1.0399$ . —  $d_4^{20} = 1.037$ . —  $n_\alpha = 1.46313$ ,  $n_D = 1.46588$ ,  $n_\beta = 1.47287$ ,  $n_\gamma = 1.47879$  bei 16.4<sup>0</sup>. —  $n_D^{20} = 1.4643$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{22}O_2(O'')_2$	67.16	67.49	1.13	1.82
Gef. . . . .	67.34	67.69	1.22	1.95
EM . . . . .	+ 0.18	+ 0.20	+ 0.09	+ 0.13

Hr. Komppa teilte mir mit, daß an einem von ihm dargestellten Präparat dieses Esters folgende Konstanten gefunden wurden:

$d_4^{20} = 1.039$ . —  $n_D^{20} = 1.4644$ . —  $M_D = 67.56$ .

Die Übereinstimmung der verschiedenen Beobachtungen ist sehr befriedigend.

*Iso-dehydro-camphersäure-dimethylester*,  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \dot{\text{C}} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH} - \dot{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$  . 226.1.

Sdp.<sub>8.5</sub> = 128–129<sup>0</sup>. —  $d_4^{17.4} = 1.0852$ ; daraus  $d_4^{17.5} = 1.0851$ . —  $d_4^{20} = 1.083$ . —  $n_\alpha = 1.46526$ ,  $n_D = 1.46782$ ,  $n_\beta = 1.47434$ ,  $n_\gamma = 1.47988$  bei 17.5<sup>0</sup>. —  $n_D^{20} = 1.4667$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{18}O_2(O'')_2$	57.96	58.25	0.99	1.59
Gef. . . . .	57.63	57.90	0.97	1.55
EM . . . . .	— 0.33	— 0.35	— 0.02	— 0.04

*Bornylen-carbonsäure-äthylester*,  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \dot{\text{C}} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{CH} \end{array}$  . 208.2.

Sdp.<sub>16</sub> = 122<sup>0</sup>. —  $d_4^{20.1} = 0.9826$ ; daraus  $d_4^{19.8} = 0.9828$ . —  $d_4^{20} = 0.983$ .  $n_c = 1.47284$ ,  $n_D = 1.47604$ ,  $n_\beta = 1.48332$ ,  $n_\gamma = 1.48969$  bei 19.8<sup>0</sup>. —  $n_D^{20} = 1.4760$ .

<sup>1)</sup> Der Diäthylester der *d*-Dehydro-camphersäure siedet nach Bredt (a. a. O.) unter 14 mm Druck bei 151<sup>0</sup>.

	$M_a$	$M_D$	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Ber. für $C_{13}H_{20}O_4$	58.73	59.02	0.99	1.61
Gef. . . . .	59.41	59.75	1.13	1.80
EM . . . . .	+ 0.68	+ 0.73	+ 0.14	+ 0.19

## II.

*Methyl-acetessigsäure-äthylester*,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 C_2H_5$ . 144.1.

Da die Reaktion zwischen Natracetessigester und Jodmethyl sehr heftig ist, ließ man Jodmethyl im Überschuß zu einer stark gekühlten Lösung des Salzes in absolutem Alkohol unter stetigem Umschütteln langsam zutropfen. Das Gemisch blieb darauf noch einige Zeit unter Kühlung und dann bei Zimmertemperatur stehen, bis die Umsetzung vollendet war. Nachdem der Alkohol zum größten Teil verjagt war, wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, mit Äther aufgenommen, die Lösung zur Entfernung unveränderten Acetessigesters mehrfach mit verdünntem Ammoniak durchgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert. Hierauf gab man das Produkt allmählich unter Umrühren zu einer eiskalten Lösung von etwas mehr als der äquivalenten Menge Ätzkali in dem gleichen Gewicht Wasser, wobei sich das Kaliumsalz des einfach methylierten Acetessigesters als dicker, weißer Krystallbrei ausschied. Man verdünnte mit Äther, saugte scharf ab, wusch gut mit Äther nach, trug das Salz in kalte, verdünnte Salzsäure ein und rektifizierte das ausgeschiedene Öl nach dem Trocknen im Vakuum.

Die physikalischen Konstanten dieses Präparats (I) sind so gut wie identisch mit denen eines anderen (II), das in ähnlicher Weise dargestellt, jedoch nicht über das feste Kaliumsalz gereinigt worden war.

Dagegen weichen Dichte und optische Werte des von Brühl<sup>1)</sup> untersuchten unreinen Produktes erheblich ab.

I. Sdp.<sub>12</sub> = 75.5—76.5°. —  $d_4^{18.0} = 1.0008$ ; daraus  $d_4^{17.8} = 1.0010$ . —  $d_4^{20} = 0.999$ . —  $n_a = 1.41876$ ,  $n_D = 1.42066$ ,  $n_\beta = 1.42671$ ,  $n_\gamma = 1.43154$  bei 17.8°. —  $n_D^{20} = 1.4200$ .

II. Sdp.<sub>11</sub> = 73—74°; Sdp.<sub>13</sub> = 76°. —  $d_4^{18.2} = 0.9992$ ; daraus  $d_4^{17.8} = 0.9995$ . —  $d_4^{20} = 0.998$ . —  $n_a = 1.41796$ ,  $n_D = 1.42026$ ,  $n_\beta = 1.42583$ ,  $n_\gamma = 1.43068$  bei 17.8°. —  $n_D^{20} = 1.4193$ .

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 128, 140.

	$M_x$	$M_D$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_7H_{12}O_2''$	36.02	36.19	0.57	0.92
Gef. { I. . . . .	36.34	36.48	0.60	0.96
{ II. . . . .	36.33	36.50	0.60	0.96
EM (Mittel) . . . . .	+ 0.32	+ 0.30	+ 0.03	+ 0.04

*Äthyl-acetessigsäure-äthylester*,  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 C_2H_5$ . 158.1.

Diese Verbindung wurde analog wie das eben besprochene Methylderivat dargestellt und gereinigt; nur durfte, da eine gegenseitige Verdrängung von Alkylen in diesem Falle ausgeschlossen war, das ursprüngliche Gemisch von Natriacetessigester und Jodäthyl zur Beschleunigung der Umsetzung auf dem Wasserbade erwärmt werden.

Sdp.<sub>10</sub> = 80°; Brühl: Sdp.<sub>16</sub> = 94–95° –  $d_4^{16.6} = 0.9831$ ; daraus  $d_4^{16.1} = 0.9835$ . –  $d_4^{20} = 0.980$ ; Perkin sen.<sup>1)</sup>: 0.978. –  $n_x = 1.42147$ .  $n_D = 1.42366$ ,  $n_\beta = 1.42936$ ,  $n_\gamma = 1.43434$  bei 16.1°. –  $n_D^{20} = 1.4221$ .

	$M_x$	$M_D$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_8H_{14}O_2''$	40.62	40.81	0.64	1.03
Gef. . . . .	40.80	40.99	0.67	1.09
EM . . . . .	+ 0.18	+ 0.18	+ 0.03	+ 0.06

Auch bei diesem Körper fand Brühl<sup>2)</sup> etwas abweichende Werte; doch enthielt sein Präparat jedenfalls Diäthyl-acetessigester, da er es nur durch fraktionierte Destillation im Vakuum zu reinigen gesucht hatte.

*Dimethyl-acetessigsäure-äthylester*,  $CH_3 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 C_2H_5$ . 158.1.

Reines methyl-acetessigsäures Kalium wurde in trockenem Äther verteilt und mit überschüssigem Jodmethyl in der Kälte geschüttelt. Nach der Destillation im Vakuum schüttelte man das Reaktionsprodukt ungefähr 8 Minuten mit 25-prozentiger Kalilauge, um etwa noch vorhandene Spuren von Monomethylderivat zu zerstören. Längeres Schütteln war auf Grund von Vorversuchen, die mit reinem Monomethyl-acetessigester angestellt worden waren, bei den hier in Betracht kommenden Mengen nicht erforderlich, auch nicht zu empfehlen, da man sonst durch die allmähliche Verseifung des zweifach methylierten Esters größere Verluste an diesem erlitten haben würde. Zum Schluß wurde die Substanz nochmals im Vakuum rektifiziert.

Sdp.<sub>14</sub> = 78°. –  $d_4^{18.1} = 0.9777$ ; daraus  $d_4^{18.8} = 0.9771$ . –  $d_4^{20} = 0.976$ ; Perkin sen.<sup>3)</sup>: 0.976. –  $n_x = 1.41616$ ,  $n_D = 1.41828$ ,  $n_\beta = 1.42358$ ,  $n_\gamma = 1.42819$  bei 18.8°. –  $n_D^{20} = 1.4177$ .

<sup>1)</sup> Soc. 61, 837 [1892].

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 132, 140.

<sup>3)</sup> Soc. 65, 827 [1894].

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O_2$ "	40.62	40.81	0.64	1.03
Gef. . . . .	40.62	40.80	0.63	1.02
EM . . . . .	$\pm 0.00$	$-0.01$	$-0.01$	$-0.01$

*Methyl-äthyl-acetessigsäure-äthylester*,  
 $CH_3.CO.C(CH_3)(C_2H_5).CO_2C_2H_5$ . 172.1.

Ein Präparat (I) dieses Körpers wurde durch Schütteln von äthyl-acetessigsaurem Kalium mit Äther und Jodmethyl in der Kälte dargestellt und wie das Dimethylderivat gereinigt. Nur wurde das Reaktionsprodukt 1 Stunde mit 25-prozentiger Kalilauge geschüttelt.

Ein zweites Präparat (II) wurde umgekehrt durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Natriumsalz des reinen Methyl-acetessigesters in heißer alkoholischer Lösung gewonnen und in gleicher Weise gereinigt.

Da beide Produkte in ihren Eigenschaften vortrefflich übereinstimmen, ist anzunehmen, daß sie beide einheitlich waren.

I. Sdp.<sub>12</sub> = 85°. —  $d_4^{17.8} = 0.9734$ ; daraus  $d_4^{17.7} = 0.9735$ . —  $d_4^{20} = 0.972$ ; Saur<sup>1)</sup>: 0.975. —  $n_\alpha = 1.42378$ ,  $n_D = 1.42586$ ,  $n_\beta = 1.43134$ ,  $n_\gamma = 1.43599$  bei 17.7°. —  $n_D^{20} = 1.4249$ .

II. Sdp.<sub>14</sub> = 89.5°. —  $d_4^{18.4} = 0.9734$ ; daraus  $d_4^{18.7} = 0.9732$ . —  $d_4^{20} = 0.972$ . —  $n_\alpha = 1.42399$ ,  $n_D = 1.42617$ ,  $n_\beta = 1.43154$ ,  $n_\gamma = 1.43619$  bei 18.7°. —  $n_D^{20} = 1.4256$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{10}O_2$ "	45.21	45.43	0.72	1.15
Gef. { I. . . . .	45.09	45.28	0.70	1.13
II. . . . .	45.12	45.33	0.70	1.13
EM (Mittel) . . . . .	$-0.11$	$-0.13$	$-0.02$	$-0.02$

*Diäthyl-acetessigsäure-äthylester*,  $CH_3.CO.C(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$ . 186.1.

Roher Monoäthyl-acetessigester wurde in der Hitze mit Natriumalkoholat und überschüssigem Jodäthyl weiter äthyliert, das Reaktionsprodukt nach der ersten Destillation durch einstündiges Schütteln mit 50-prozentiger Kalilauge gereinigt und nochmals im Vakuum rektifiziert.

Sdp.<sub>10</sub> = 92–92.5°. —  $d_4^{16.7} = 0.9710$ ; daraus  $d_4^{16.1} = 0.9714$ . —  $n_\alpha = 1.43051$ ,  $n_D = 1.43266$ ,  $n_\beta = 1.43825$ ,  $n_\gamma = 1.44279$  bei 16.1°.

Da der Körper leicht in völlig reinem Zustand gewonnen werden kann, stimmen auch die Angaben über seine physikalischen Konstan-

<sup>1)</sup> A. 288, 260 [1877]. — Berechnet aus  $d_{17.5}^{22} = 0.974$ .

ten sehr gut überein; nur der Siedepunkt ist von den verschiedenen Beobachtern etwas verschieden gefunden worden. In der folgenden Zusammenstellung bedeutet I ein von Brühl<sup>1)</sup>, II ein von Hrn. Dr. Boennecke<sup>2)</sup> untersuchtes Präparat, während III das eben besprochene ist.

	Sdp.	$d_4^{20.5}$	$n_D^{20}$	
I.	105° (14 mm)	0.969	1.4314	
II.	104° (18 mm)	0.969	1.4312	
III.	92—92.5 (10 mm) <sup>4)</sup>	0.968	1.4309	
	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{18}O_4$ "	49.81	50.04	0.78	1.26
Gef. { I.	49.54	49.76	—	1.22
II.	49.56	49.79	0.77	1.24
III.	49.54	49.75	0.77	1.22
EM (Mittel)	-0.26	-0.27	-0.01	-0.03

*Acetessigsäure-methylester*,  $CH_3.CO.CH_2.CO_2CH_3$ . 116.1.

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde im Vakuum destilliert und die konstant siedende Hauptfraktion zur Untersuchung gebracht (I). Die gefundenen Werte stimmen gut mit den Beobachtungen von Brühl<sup>5)</sup> (II) überein.

I. Sdp.<sub>12</sub> 72—72.5°; Brühl: Sdp.<sub>12</sub> = 73—74°. —  $d_4^{20.6} = 1.0755$ ; daraus  $d_4^{20.5} = 1.0756$ . —  $d_4^{20} = 1.076$ ; Brühl: 1.077. —  $n_\alpha = 1.41616$ ,  $n_D = 1.41837$ ,  $n_\beta = 1.42418$ ,  $n_\gamma = 1.42906$  bei 20.5°. —  $n_D^{20} = 1.4186$ ; Brühl: 1.4188.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_8O_4$ "	26.82	26.95	0.43	0.69
Gef. { I.	27.09	27.21	0.45	0.73
II.	27.09	27.23	—	0.76
EM (Mittel)	+0.27	+0.27	+0.02	+0.06

*Methyl-acetessigsäure-methylester*,  $CH_3.CO.CH(CH_3).CO_2CH_3$ . 130.1.

Zu Natriumstaub, der mit etwa dem 20-fachen Gewicht Äther überschichtet war, ließ man die äquivalente Menge Acetessigsäure-methylester tropfen. Sobald die Bildung des Natriumsalzes vollendet war, wurde zu der breiigen Masse Jodmethyl im Überschuß hinzu-

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 135, 142.

<sup>2)</sup> B. 44, 3533 [1911].

<sup>3)</sup> Die Änderung der Dichte beträgt für 1° 0.0009 nach Beobachtungen von Perkin sen. (Soc. 65, 827 [1894]). — Perkin fand gleichfalls  $d_4^{20} = 0.969$ .

<sup>4)</sup> Bei einer späteren Nachprüfung siedete das Präparat unter 9 mm bei 90—91°.

<sup>5)</sup> a. a. O. S. 127, 140.

gefügt und das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Das Filtrat vom Jodnatrium wurde eingedampft und der Rückstand im Vakuum rektifiziert. Dieses Produkt schüttelte man darauf in ätherischer Lösung mit verdünntem Ammoniak durch, destillierte nach dem Trocknen abermals im Vakuum und verwandelte nun den Ester in derselben Weise wie das Ausgangsmaterial in sein Natriumsalz, das abfiltriert, mit Äther gewaschen und durch eiskalte Salzsäure zerlegt wurde. Das so erhaltene Öl siedete nach dem Trocknen unter einem Druck von 20 mm konstant bei 80°.

$d_4^{23.3} = 1.0308$ ; daraus  $d_4^{23.8} = 1.0304$ . —  $d_4^{20} = 1.034$ . —  $n_D = 1.41416$ ,  $n_D = 1.41629$ ,  $n_B = 1.42184$ ,  $n_Y = 1.42648$  bei 23.8°. —  $n_D^{20} = 1.4180$

	$M_a$	$M_D$	$M_B - M_a$	$M_Y - M_a$
Ber. für $C_6H_{10}O^4O_2$ " . .	31.42	31.57	0.50	0.80
Gef. . . . .	31.56	31.71	0.52	0.82
EM . . . . .	+ 0.14	+ 0.14	+ 0.02	+ 0.02

*Dimethyl-acetessigsäure-methylester*,  $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CO_2CH_3$ . 144.1.

Monomethyl-acetessigsäure-methylester, der kein nicht-methyliertes Ausgangsmaterial mehr enthielt, wurde zur Lösung der äquivalenten Menge Natrium in entwässertem Methylalkohol unter Kühlung allmählich hinzugegeben. Zu dem dicken Brei des entstandenen Natriumsalzes fügte man in der Kälte überschüssiges Jodmethyl und ließ das Ganze über Nacht an einem kühlen Ort stehen. Das in üblicher Weise isolierte und getrocknete Reaktionsprodukt wurde erst einmal im Vakuum destilliert, dann einige Zeit mit 25-prozentiger Kalilauge kräftig geschüttelt und schließlich abermals destilliert, wobei es ganz konstant überging (I).

Bei einem zweiten Versuch wurde das zunächst dargestellte Monomethyl-Derivat nur im Vakuum destilliert und darauf zum zweiten Mal methyliert. Im übrigen geschah die Aufarbeitung und Reinigung in der gleichen Weise.

I.  $Sdp_{15} = 74^\circ$ . —  $d_4^{23.4} = 1.0002$ ; daraus  $d_4^{24.1} = 0.9995$ . —  $d_4^{20} = 1.004$ . —  $n_D = 1.41577$ ,  $n_D = 1.41789$ ,  $n_B = 1.42322$ ,  $n_Y = 1.42773$  bei 24.1°. —  $n_D^{20} = 1.4197$ .

II.  $Sdp_{10} = 70.8^\circ$ ; Brühl<sup>1)</sup>:  $Sdp_{14} = 74^\circ$ . —  $d_4^{17.4} = 1.0017$ ; daraus  $d_4^{16.8} = 1.0122$ . —  $d_4^{20} = 1.009$ ; Perkin sen.<sup>2)</sup>: 1.006 und 1.008. — Für die

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 129, 140.

<sup>2)</sup> Soc. 65, 827 [1894]. — Die Änderung der Dichte beträgt nach Perkins Beobachtungen 0.0010 für 1°.

Brühlschen Präparate (vergl. allg. Teil) berechnen sich aus seinen Beobachtungen die Werte  $d_4^{20} = 0.999$  und  $1.002$ . —  $n_\alpha = 1.41946$ ,  $n_D = 1.42166$ ,  $n_\beta = 1.42701$ ,  $n_\gamma = 1.43145$  bei  $16.8^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4202$ ; Brühl:  $1.4213$  und  $1.4208$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O_5$ "	36.02	36.19	0.57	0.92
Gef. { I	36.16	36.32	0.57	0.91
II	35.99	36.15	0.56	0.89
EM (Mittel)	+ 0.06	+ 0.05	$\pm 0.00$	- 0.02

## III.

*Malonsäure-diäthylester*.  $CH_3(CO_2C_2H_5)_2$ . 160.1.

Käuflicher Malonester, der frei von sauren und stickstoffhaltigen Beimengungen war, wurde unter gewöhnlichem Druck rektifiziert (I). Die unter II aufgeführten Zahlen sind aus Brühlschen Beobachtungen<sup>1)</sup> berechnet.

I. Sdp. =  $198-198.6^\circ$ . —  $d_4^{17.6} = 1.0566$ ; daraus  $d_4^{17.2} = 1.0570$ . —  $d_4^{20} = 1.054$ ; Brühl:  $1.055$ . —  $n_\alpha = 1.41255$ ,  $n_D = 1.41508$ ,  $n_\beta = 1.41977$ ,  $n_\gamma = 1.42395$  bei  $17.2^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4138$ ; Brühl:  $1.4144$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O_5$ "	37.66	37.83	0.59	0.94
Gef. { I	37.73	37.94	0.58	0.92
II	37.77	37.94	—	0.91
EM (Mittel)	+ 0.09	+ 0.11	- 0.01	- 0.02

*Methyl-malonsäure-diäthylester*.  $CH_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$ . 174.1

Durch Methylierung von Malonester gewonnen. Das Präparat enthielt etwas Dimethyl-malonester.

Sdp. =  $201.2-201.4^\circ$ . —  $d_4^{18.7} = 1.0192$ . —  $d_4^{20} = 1.018$ . —  $n_\alpha = 1.41154$ ,  $n_D = 1.41369$ ,  $n_\beta = 1.41881$ ,  $n_\gamma = 1.42310$  bei  $18.7^\circ$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_8H_{14}O_5$ "	42.26	42.45	0.66	1.05
Gef. . . . .	42.46	42.66	0.66	1.05
EM . . . . .	+ 0.20	+ 0.21	$\pm 0.00$	$\pm 0.00$

*Dimethyl-malonsäure-diäthylester*,  $(CH_3)_2C(CO_2C_2H_5)_2$ . 188.1.

Aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl.

Sdp.<sub>21</sub> =  $88.7^\circ$ . —  $d_4^{25.0} = 0.9910$ ; daraus  $d_4^{24.1} = 0.9917$ . —  $d_4^{20} = 0.995$ . —  $n_\alpha = 1.40842$ ,  $n_D = 1.41049$ ,  $n_\beta = 1.41554$ ,  $n_\gamma = 1.41972$  bei  $24.1^\circ$ .

<sup>1)</sup> a. a. O. S. 130, 140.



	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O_2 \cdot O_2''$ .	46.85	47.07	0.73	1.17
Gef. . . . .	46.84	47.04	0.71	1.13
EM . . . . .	-0.01	-0.03	-0.02	-0.04

*Methyl-äthyl-malonsäure-diäthylester*,  $(CH_3)(C_2H_5)C(CO_2C_2H_5)_2$ . 402.1.

Aus der Säure — Schmp.  $118^\circ$  — mit Alkohol und Schwefelsäure.

Sdp.<sub>17</sub> =  $102^\circ$ . —  $d_4^{18.2} = 0.9970$ . —  $d_4^{20} = 0.995$ . —  $n_\alpha = 1.41696$ ,  
 $n_D = 1.41896$ ,  $n_\beta = 1.42417$ ,  $n_\gamma = 1.42837$  bei  $18.2^\circ$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{18}O_2 \cdot O_2''$ .	51.45	51.69	0.80	1.28
Gef. . . . .	50.97	51.19	0.77	1.22
EM . . . . .	-0.48	-0.50	-0.03	-0.06

*Diäthyl-malonsäure-diäthylester*,  $(C_2H_5)_2C(CO_2C_2H_5)_2$ . 216.2.

Ein Kahlbaumsches Präparat wurde im Vakuum destilliert und dann untersucht (Ia). Dasselbe Präparat wurde nochmals untersucht, nachdem es zuvor längere Zeit mit 50-prozentiger wäßriger Kalilauge geschüttelt worden war (IIb). Ein zweites Präparat wurde aus der Säure — Schmp.  $121^\circ$  — mit Alkohol und Schwefelsäure dargestellt (II). Die Brechungsindices der verschiedenen Präparate stimmten völlig überein, dagegen wichen die Dichten von einander ab, und infolgedessen sind auch die Differenzen der Molrefraktionen größer als gewöhnlich. Da jedoch sämtliche Beobachtungsreihen darin übereinstimmen, daß sie deutliche Depressionen der optischen Konstanten ergeben, und es hierauf in erster Linie ankommt, mag es vorläufig dahingestellt bleiben, welche von ihnen den Vorzug verdient. Für die Berechnung der Werte von EM ist das Mittel der Bestimmungen von Ia und Ib mit denen von II kombiniert.

Ia. Sdp.<sub>21</sub> =  $109-110^\circ$ . —  $d_4^{24.2} = 0.9819$ ; daraus  $d_4^{24.8} = 0.9814$ . —  $d_4^{20} = 0.985$ . —  $n_\alpha = 1.41938$ ,  $n_D = 1.42138$ ,  $n_\beta = 1.42664$ ,  $n_\gamma = 1.43110$  bei  $24.8^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4235$ .

Ib.  $d_4^{16.8} = 0.9878$ ; daraus  $d_4^{16.6} = 0.9880$ . —  $d_4^{20} = 0.985$ . —  $n_\alpha = 1.42308$ ,  $n_D = 1.42516$ ,  $n_\beta = 1.43044$ ,  $n_\gamma = 1.43492$  bei  $16.6^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4236$ .

II. Sdp.<sub>15</sub> =  $110-111^\circ$ . —  $d_4^{15.4} = 0.9937$ ; daraus  $d_4^{14.8} = 0.9942$ . —  $d_4^{20} = 0.990$ . —  $n_\alpha = 1.42388$ ,  $n_D = 1.42605$ ,  $n_\beta = 1.43121$ ,  $n_\gamma = 1.43539$  bei  $14.8^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4237$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{20}O_2 \cdot O_2''$ . . . . .	56.05	56.30	0.87	1.39
Gef. $\left. \begin{array}{l} \text{Ia} . . . . . \\ \text{Ib} . . . . . \\ \text{II} . . . . . \end{array} \right\}$	55.68 55.73 55.48	55.91 55.97 55.73	0.84 0.85 0.88	1.36 1.36 1.31
EM (Mittel) . . . . .	-0.46	-0.47	-0.03	-0.05

*Dimethyl-malonsäure-dimethylester*,  $(CH_3)_2C(CO_2CH_3)_2$ . 160.1.

Ans dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl.

Sdp.<sub>22</sub> = 71°. —  $d_4^{23.9} = 1.0591$ ; daraus  $d_4^{24.2} = 1.0589$ . —  $d_4^{20} = 1.062$ . —  
 $n_\alpha = 1.41106$ ,  $n_D = 1.41312$ ,  $n_\beta = 1.41816$ ,  $n_\gamma = 1.42219$  bei 24.2°.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_7H_{12}O_2 \cdot O_2''$ . . . . .	37.66	37.83	0.59	0.94
Gef. . . . .	37.55	37.71	0.56	0.89
EM . . . . .	-0.11	-0.12	-0.03	-0.05

*Diäthyl-malonsäure-dimethylester*,  $(C_2H_5)_2C(CO_2CH_3)_2$ . 188.1.

Aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl.

Sdp.<sub>22</sub> = 97–98°. —  $d_4^{24.1} = 1.0315$ ; daraus  $d_4^{24.5} = 1.0312$ . —  $d_4^{20} = 1.035$ . —  
 $n_\alpha = 1.42330$ ,  $n_D = 1.42528$ ,  $n_\beta = 1.43052$ ,  $n_\gamma = 1.43488$  bei 24.5°.

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{16}O_2 \cdot O_2''$ . . . . .	46.85	47.07	0.73	1.17
Gef. . . . .	46.48	46.67	0.69	1.13
EM . . . . .	-0.37	-0.40	-0.04	-0.04

Greifswald, Chemisches Institut.

#### 64. Hans Fischer und E. Bartholomäus: Über Porphyrinogen. (Vorläufige Mitteilung.)

[Aus der II. Medizinischen Klinik zu München.]

(Eingegangen am 8. Februar 1913.)

Während die gelinde Reduktion des Bilirubins zu einem hochmolekularen, wohlcharakterisierten, farblosen oder nur schwach gefärbten Körper, Hemibilirubin, führt, gelang es beim Hämin bis jetzt nicht, einen ähnlichen Körper zu erhalten. Durch zweckentsprechende Abänderung der Bedingungen, nämlich durch Einwirkung von Eis-