

371. Erik Wahlberg: Über einige Derivate der 2.2-Dimethyl-pentanon-(3)-säure-(5).

(Eingegangen am 28. Oktober 1932.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ habe ich über die Darstellung der 2.2-Dimethyl-pentanon-(3)-säure-(5), $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ (*tert*.-Valeryl-essigsäure), berichtet; da besonders der Ester der Säure gute Möglichkeiten hierzu bietet, wurde aus ihm eine Reihe von Verbindungen mit *tert*.-Butylgruppen dargestellt.

Dabei zeigte sich, wie bereits bekannt war²⁾, daß die Anhäufung von Methylgruppen öfters die Reaktionen der benachbarten Carbonylgruppe behindert. So reagiert der Ester selbst nach wochenlanger Behandlung kaum mit Form- oder Benzaldehyd, erst bei hoher Temperatur und auch dann noch mit sehr schlechter Ausbeute mit Anilin oder Phosphorpentachlorid. Keine Reaktion wurde mit Ammoniak, Harnstoff, Acetylchlorid, Ameisensäure-ester, Cyanwasserstoff oder Natriumbisulfit beobachtet. Das *tert*.-Valeryl-acetonitril (Cyan-pinakolin) addiert zwar 1 Mol. Cyanwasserstoff, aber das Cyanhydrin zerfällt, wie die entsprechende Verbindung des Pinakolins³⁾, leicht in die Komponenten und läßt sich nicht zur Oxy-säure verseifen.

Werden die Derivate der Dimethyl-pentanonsäure mit denen der Butanon-säure verglichen, so ergibt sich, daß die Anhäufung von Methylgruppen eine stark vermehrte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln veranlaßt. Die Schmelzpunkte zeigen die Eigentümlichkeit, daß sie bei den Derivaten der Dimethyl-pentanonsäure mit offenen Kohlenstoffketten fast ohne Ausnahme⁴⁾ bis um 100° höher als diejenigen der Butanonsäure liegen; bei den Derivaten mit geschlossenen Ketten ist dagegen das Verhältnis gerade umgekehrt.

2.2-Dimethyl-3-cyan-pentanol-(3)-nitrii-(5) (α -*tert*.-Butyl-äpfel-säurenitril), $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{C}(\text{OH})(\text{CN}).\text{CH}_2.\text{CN}$.

Die Lösung von Cyan-pinakolin in Wasser, das 1 Mol. Cyankalium enthielt, blieb 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen; sie wurde dann mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die aus der Äther-Lösung erhaltene Krystallmasse wurde in kaltem Benzol gelöst und mit Ligroin wieder ausgefällt. Nach wiederholtem Umfällen erhielt man die Substanz vollkommen rein. Sie schmolz bei raschem Anwärmen nach vorhergegangenem Sintern bei 85° und war leicht löslich in Benzol und kaltem Wasser, aber unlöslich in Ligroin. In warmem Wasser oder Äther zersetzte sie sich unter Entwicklung von Cyanwasserstoff, so daß aus der abgekühlten Lösung das schwerlösliche Cyan-pinakolin wieder auskrystallisierte.

0.2430 g Sbst.: 37.7 ccm N (14°, 745 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Ber. N 18.4. Gef. N 18.1.

¹⁾ B. 44, 2071 [1911].

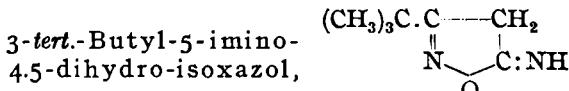
²⁾ z. B. Tetramethyl-hexanon: Bouveault, Bull. Soc. chim. France [3] 85, 655 [1906].

³⁾ Carlinfanti, Gazz. chim. Ital. 27, II 387 [1897]; Henry, Compt. rend. Acad. Sciences 143, 20 [1906].

⁴⁾ Eine Ausnahme sowohl hinsichtlich der Löslichkeit als auch des Schmelzpunktes macht das Tetramethyl-octandion-oxim.

Beim Zufügen von überschüssigem Silbernitrat zu einer verd. wässrigen Lösung des Nitrils trat keine Trübung ein; dagegen entstand nach Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure sofort ein geringer Niederschlag. Als dieser nicht merklich zunahm, wurde die Lösung etwa 1 Stde. vorsichtig angewärmt. Der hierbei entstandene Cyansilber-Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen, getrocknet und gewogen.

$C_8H_{12}ON_2$. Ber. HCN 17.8. Gef. HCN 17.7.



Eine Lösung von Cyan-pinakolin in 4 Tln. Eisessig wurde mit den berechneten Mengen Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriumacetat versetzt und angewärmt, bis alles gelöst war; nach einigen Tagen wurde dann mit viel Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Lösung wurde mit verd. Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelbes Öl, das erst nach $1\frac{1}{2}$ Monaten teilweise in großen, dünnen Tafeln krystallisiert war. Farblose, glänzende, dünne Schuppen aus Äther-Ligroin, Schmp. 93–93.5°.

$C_7H_{14}ON_2$. Ber. N 20.0. Gef. N 20.1.

Außerst leicht löslich in Äther, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol, Essigsäure-amyl- und -äthylester, Benzol, Aceton und Chloroform, aber unlöslich in Wasser und Ligroin. Die Lösung in absol. Äther hinterläßt bei langsamem Abdampfen ein zähes, schwach gelbes Öl, das erst nach längerer Zeit teilweise krystallisiert. In Salzsäure löst es sich leicht und wird aus der Lösung von Alkali wieder ausgefällt. Der Geruch erinnert an *tert*.-Butyl-isoxazolon.

2.2-Dimethyl-5-imino-pentanol-(5)-on-(3)-äthyläther
(α -*tert*.-Valeryl-acetiminoäther), $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{NH}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$.

Den freien Iminoäther erhält man leicht, wenn man zu einer abgekühlten, klaren Wasser-Lösung des Hydrochlorids⁶) verd. Sodalösung hinzufügt, bis die Kohlensäure-Entwicklung aufgehört hat. Der Iminoäther scheidet sich dabei als bald erstarrendes Öl aus; nach dem Umkristallisieren aus Äther schmilzt er bei 58–59°. Er ist sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Aceton und besitzt einen intensiven, an Dimethyl-pentanon-säure-ester erinnernden Geruch.

$C_9H_{14}O_2N$. Ber. C 63.1, H 10.0. Gef. C 62.9, H 10.2.

2.2.7.7-Tetramethyl-octandion-(3.6)-methylsäure-(4) (α, β -Di-*tert*.-valeryl-propionsäure), $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{COOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$.

Eine Äther-Lösung von Natrium-dimethyl-pentanonsäure-ester wurde zu der berechneten Menge Brom-pinakolin in demselben Lösungsmittel zugesetzt. Die Mischung begann fast unmittelbar, eine Trübung von Bromnatrium zu zeigen. Die Reaktion wurde durch mehrstündigtes Kochen im Wasserbade abgeschlossen und das Bromnatrium durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Äther-Lösung

hinterließ beim Abdampfen den Tetramethyl-octandion-methylsäure-ester. Sdp.₁₅ 155.5–156°.

Der so erhaltene Ester wurde durch etwa 2-tägiges Schütteln mit 1.5 Mol. 3-proz. Kalilauge verseift. Hierbei zurückgebliebene Spuren ungelöster Substanz wurden mit Äther aufgenommen. Der in der Alkalilösung gelöste Äther wurde im Vakuum verdunstet und die Lösung bis zum beginnenden Gefrieren abgekühlt. Beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure fiel die Säure in Form kleiner, glänzender, farbloser Krystalschuppen aus. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser, Abpressen und kurzem Trocknen im Exsiccator ist die Substanz hinreichend rein. Sie schmilzt bei 61–62° unter Gasentwicklung.

0.3010 g Sbst.: 0.5411 g CO₂, 0.2611 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₄ + 4H₂O. Ber. C 49.6, H 9.6. Gef. C 49.0, H 9.7.

Beim Schmelzen gibt sie 1 Mol. Kohlendioxyd ab: 0.5488 g Sbst., im Kolben etwa 10 Min. vorsichtig zum Schmelzen erwärmt, hinterließen 0.4774 g.

C₁₃H₂₂O₄ + 4H₂O. Ber. CO₂ 14.0. Gef. CO₂ 13.0.

Die Tetramethyl-octandion-methylsäure löst sich nur schwer in Wasser; die Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Säure ist äußerst unbeständig: bereits nach einigen Tagen hat sie sich fast vollständig zersetzt. In Äther löst sie sich sehr leicht, aber die Lösung gibt spontan Kohlendioxyd ab. Die Säure zerfällt hierbei, wie auch beim Schmelzen, vollständig in CO₂ und 2.2.7.7 - Tetramethyl - octandion - (3.6) (α, β-Di-tert. - valeryläthan), (CH₃)₃C.CO.CH₂.CH₂.CO.C(CH₃)₃, eine durchsichtige, paraffinartige Substanz von ätherischem, sehr charakteristischem Geruch. Durch starkes Abpressen in der Kälte gereinigt, krystallisiert die Verbindung nach längerem Abkühlen in Eis in kleinen, doppelbrechenden Nadeln, die langsam bei 19–19.5° zu einer halbdurchsichtigen Masse schmelzen, welche bei 25–25.2° vollkommen klar und leichtflüssig wird. Beim Abkühlen wird die Schmelze bei 25° trübe und bei 18° weiß und undurchsichtig. Die in dünnerer Schicht erstarrende Flüssigkeit hat ein deutlich krystallinisches Aussehen. Nach den Eigenschaften im Temperatur-Intervall 19–25° zu urteilen, könnte die Substanz dabei als eine krystallinische, träge fließende Flüssigkeit betrachtet werden. In organischen Lösungsmitteln ist das Tetramethyl-octandion äußerst leicht löslich.

Als 1.4-Diketon gibt es eine starke Pyrrol-Reaktion und mit Hydroxylamin das 2.2.7.7-Tetramethyl-octandioxim-(3.6), (CH₃)₃C.C(:N.OH).CH₂.CH₂.C(:N.OH).C(CH₃)₃. Äußerst kleine, farblose Nadeln, die nach dem Umkristallisieren aus Eisessig und Trocknen im Vakuum-Exsiccator bei 265° unt. Zers. schmelzen. Unlöslich in kochender verd. Natronlauge; scheidet beim Erwärmen mit verd. Salzsäure Hydroxylamin ab. Unlöslich in Benzol und Ligroin, etwas löslich in kochendem Alkohol, löslich in warmem Eisessig.

C₁₂H₂₄O₂N₂. Ber. C 63.1, H 10.6, N 12.3. Gef. C 62.9, H 10.8, N 12.6.

2.2-Dimethyl-6-phenyl-hexandion-(3.6)-methylsäure-(4)
(α-tert.-Valeryl-β-benzoyl-propionsäure),
(CH₃)₃C.CO.CH(CH₂.CO.C₆H₅).COOH.

Entsteht als Ester bei 1/2-stdg. Kochen von Natrium-dimethyl-pantanonsäure-ester mit der berechneten Menge ω-Brom-acetophenon in absolv. Äther. Die mit Wasser durchgeschüttelte Äther-Lösung hinterließ

eine gelbe Flüssigkeit, welche durch 3-tägiges Schütteln mit 1.4 Mol. 2-proz. Kalilauge verseift wurde. Der beim Ansäuern mit Schwefelsäure erhaltene hellgelbe Niederschlag wurde durch Ausfällen mit Ligroin aus warmer konz. Benzol-Lösung gereinigt. Schmp. 108.5° unter Gasentwicklung. Die Säure ist leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform, löslich in Eisessig, aber unlöslich in Ligroin. In Wasser ist sie äußerst schwer löslich; die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Beim Schmelzen spaltet sich Kohlensäure ab, und es hinterbleibt ein fester Körper, der wahrscheinlich aus Phenacyl-pinakolin besteht.

0.0886 g Sbst.: 0.2232 g CO₂, 0.0581 g H₂O.

C₁₅H₁₈O₄. Ber. C 68.7, H 6.9. Gef. C 68.7, H 7.3.

**2.2-Dimethyl-4-methylsäure-hexanon-(3)-säure-(6)
(*tert.*-Valeryl-bernsteinsäure), (CH₃)₃C.CO.CH(COOH).CH₂.COOH.**

Natrium-dimethyl-pantanonsäure-ester wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Chlor-essigester (1.1 Mol.) 4–5 Tage in Äther-Lösung gekocht und dann bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeitlang stehen gelassen. Hiernach wurde die schwach alkalisch reagierende Lösung mit Wasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Der Hauptteil des Rückstandes ging unter 16 mm bei 157–160° über; Ausbeute etwa 70 % der berechneten Menge. Der Ester lässt sich relativ leicht mit Alkali verseifen. Nach 5-stdg. Schütteln mit nur wenig mehr als der berechneten Menge 5-proz. Kalilauge war er vollständig in Lösung gegangen. Beim Abkühlen und Ansäuern mit Schwefelsäure fiel in geringer Menge eine harzhähnliche Substanz aus, die abfiltriert wurde; hiernach wurde mit viel Äther extrahiert. Aus dem Äther erhielt man eine farblose Krystallmasse, die nach dem Umlösen aus Chloroform bei 108° unter Gasentwicklung schmolz.

0.2739 g Sbst.: 0.5405 g CO₂, 0.1784 g H₂O.

C₉H₁₄O₆. Ber. C 53.4, H 7.0. Gef. C 53.8, H 7.3.

Die Dimethylpropanoyl-bernsteinsäure ist leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Ligroin und Benzol. Sie löst sich wenig in kaltem, leicht aber in warmem Chloroform und färbt sich mit Eisenchlorid. Beim Schmelzen gibt sie 1 Mol. Kohlendioxyd ab unter Bildung von

**2.2-Dimethyl-hexanon-(3)-säure-(6)
(β -*tert.*-Valeryl-propionsäure), (CH₃)₃C.CO.CH₂.CH₂.COOH.**

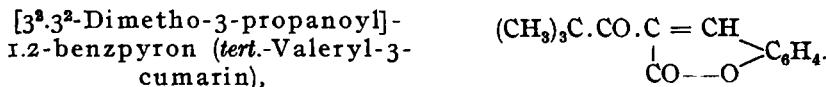
0.1397 g Sbst.: nach 15 Min. 0.0289 g CO₂.

C₉H₁₄O₅. Ber. CO₂ 21.8. Gef. CO₂ 20.7.

Rhomboedrische Tafeln aus Benzol-Ligroin, Schmp. 66.5–68°. Die Säure ist sehr flüchtig: Die beim Erwärmen auf ca. 100° abgegebenen Dämpfe kondensieren sich zu einer krystallinischen Masse, die den Schmp. der reinen Substanz aufweist. Auch bei der Destillation geht die Säure größtenteils unverändert über. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Benzol, Äther, Alkohol und Chloroform, nicht aber in kaltem Ligroin.

0.2220 g Sbst.: 0.4949 g CO₂, 0.1720 g H₂O.

C₉H₁₄O₃. Ber. C 60.7, H 8.9. Gef. C 60.8, H 8.7.



Ebenso wie der Acetessigester kondensiert sich der Dimethyl-pentanonsäure-ester mit 1 Mol. Salicylaldehyd in Gegenwart von Piperidin unter Bildung eines Cumarin-Derivates⁶⁾. Bleibt eine solche Mischung 5–6 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so erstarrt sie fast vollständig beim Schütteln und Reiben mit dem Glasstab. Die dunkelbraune Masse wurde auf Porzellan abgepreßt und aus wenig verd. Methylalkohol umkristallisiert. Ausbeute etwa 40 %. Das Dimethylpropanoyl-cumarin krystallisiert in farblosen Schuppen. Schmp. 89,5–90°.

0.2936 g Sbst.: 0.7837 g CO₂, 0.1624 g H₂O.

$C_{14}H_{14}O_3$: Ber. C 73.0, H 6.1. Gef. C 72.8, H 6.2.

In kalter Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe; beim Neutralisieren mit Säuren fällt es langsam und fast unverändert wieder aus, bei Zusatz von überschüssiger Säure dagegen sehr schnell, was auf einem katalytischen Einfluß der Wasserstoff-Ionen?) auf die Rückbildung des Lactons beruhen dürfte. Wird die Natronlauge-Lösung mit etwas weniger als der berechneten Menge Säure versetzt und mit Äther ausgeschüttelt, so erhält man beim Abdampfen des Äthers eine gelbe, glasartige Masse, die stark sauer reagiert.

Eine alkohol-haltige Natronlauge-Lösung, die überschüssiges Dimethylpropanoyl-cumarin enthält, gibt mit Silbernitrat einen orangefarbenen, feinverteilten Niederschlag, der sich in feuchtem Zustande sehr rasch zersetzt. Wird aber eine Lösung des Dimethylpropanoyl-cumarins in Natronlauge mit sehr verdünnter Salpetersäure versetzt, bis die gelbe Farbe eben verschwunden ist, so erhält man mit Silbernitrat einen farblosen, flockigen Niederschlag, der aus einem Silbersalz besteht, das 1 At. Ag enthält und nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther und dem Trocknen im Vakuum-Exsiccator der Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{COOAg})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ entspricht.

$C_{14}H_{11}O_4Ag$. Ber. Ag 30.4. Gef. Ag 31.0.

Der orangefarbene Niederschlag war vermutlich ein Salz mit 2 At. Ag⁸).

α -Dimethylpropanoyl-nitro-3-cumarinsäure-äthylester,
 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)$.

Dimethyl-pantanonsäure-ester wurde mit der berechneten Menge Nitro-3-salicylaldehyd und danach mit Benzol bis zur Lösung versetzt. Nach Abkühlen in Eis wurden einige Tropfen Piperidin zugefügt, wonach die orangefarbene Mischung etwa eine Woche bei niedriger Temperatur stehen blieb. Hiernach wurde das Benzol im Vakuum abgedampft. Der Rückstand schied nach 3-4 Wochen Krystalle aus, die, abgesogen und aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 118-119° schmolzen.

0.2457 g Sbst.: 0.5396 g CO_2 , 0.1392 g H_2O . — 0.1700 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 757 mm).
 $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 59.8, H 6.0, N 4.4. Gef. C 59.9, H 6.3, N 4.7.

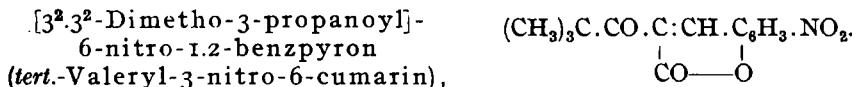
Der α -tert.-Valeryl-nitro-3-cumarinsäure-äthylester krystallisiert in orangefarbenen Schuppen. In Natronlauge löst er sich leicht mit

⁶⁾ vergl. Knoevenagel, B. 31, 7332 [1898].

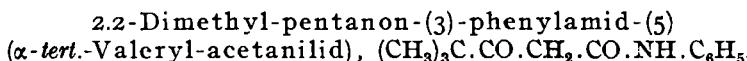
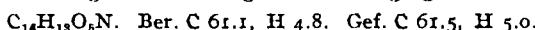
⁷⁾ vergl. Hjelt, B. 24, 1236 [1891]; Henry, Ztschr. physikal. Chem. 10, 96 [1892]; Collan, Ztschr. physikal. Chem. 10, 130 [1891].

⁸⁾ Über die Farben-Verhältnisse bei den Lösungen der Cumarin-Derivate vergl. die Dissertation „Om Pivalyl-ättikester“ Uppsala 1914.

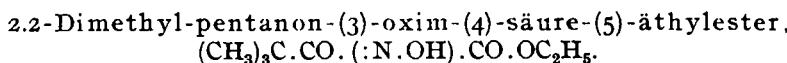
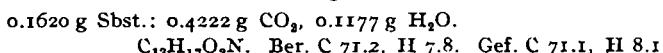
dunkel feuerroter Farbe. Aus der Lösung erhält man mit Salzsäure einen klebrigen Niederschlag, der allmählich zu einer gelben Masse erstarrt, welche bei 150° unscharf unter Gasentwicklung schmilzt. In Wasser löst sich diese Substanz in geringer Menge. Die Lösung ist gelb, reagiert stark sauer und färbt sich auf Zusatz von Natronlauge orangerot.



Aus Dimethyl-pantanonsäure-ester und Nitro-5-salicylaldehyd wurde ein Nitro-cumarin-Derivat von ähnlichen Eigenschaften erhalten. Nadelchen aus Methylalkohol, Schmp. $157.5 - 158^{\circ}$ ⁹⁾. Die gelbe Lösung in viel Wasser reagiert schwach sauer; die Lösung in Natronlauge ist tieforange gefärbt.



Bei Zimmer-Temperatur oder im Wasserbade wirkt Anilin auch nach längerer Zeit auf Dimethyl-pantanonsäure-ester nicht ein; bei 10-stdg. Erwärmung in einem mit Kohlensäure gefüllten Rohr auf etwa $160 - 170^{\circ}$ bildet sich dagegen das in der Überschrift genannte Anilid. Die hierbei entstandene, schwach gefärbte Flüssigkeit wurde im Wasserbade vom Alkohol befreit und der nach dem Abkühlen gewonnene Krystallbrei durch Waschen mit Ligroin und verd. Essigsäure gereinigt. Die so erhaltenen Krystalle, reichlich 50 % der berechneten Ausbeute, wurden in Natronlauge gelöst, die ungelöst gebliebenen Verunreinigungen durch Schütteln mit Äther entfernt, das Anilid mit Salzsäure ausgefällt und abwechselnd aus Ligroin und Wasser umkristallisiert. Schmp. $82 - 83^{\circ}$. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in warmem Wasser und kochendem Ligroin. In Alkalilauge löst sich das Anilid sehr rasch auf. Eisenchlorid färbt die alkohol. Lösung dunkel blauviolett.

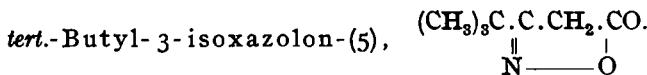


Der Dimethyl-pantanonsäure-ester ließ sich weder mit Stickstofftrioxyd, noch mit Amylnitrit nitrosieren. Löste man den Ester dagegen in etwas mehr als dem gleichen Volumen Eisessig, tropfte unter Kühlung in der Kältemischung im Laufe einiger Stunden eine konz. wäßrige Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit hinzu, ließ die Mischung dann ca. 12 Stdn. bei niedriger Temperatur und hiernach noch einige Tage bei Zimmer-Temperatur stehen, so fiel beim Verdünnen mit viel Wasser ein Öl aus, das man in Äther aufnahm. Die Äther-Lösung wurde mit Wasser und dann wiederholt und schnell mit sehr verdünnter Natronlauge geschüttelt, bis diese sich nicht mehr gelb färbte. Die Natronlauge-Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die Äther-Lösung hinterließ eine gelbe, dickliche Flüssigkeit, die in organischen Lösungsmitteln leicht

⁹⁾ Das Acetyl-nitro-6-cumarin wurde zum Vergleich hergestellt. Schmp. 194 - 195°.

löslich war, aber zunächst weder nach Abdampfen im Vakuum, noch durch starkes Abkühlen zum Erstarren gebracht werden konnte. Sdp.₂₀ 162–164°. Nach einigen Wochen begann das Öl von selbst, teilweise zu krystallisieren. Durch wiederholtes Absaugen konnte der größte Teil des Produktes in fester Form erhalten werden. Die farblosen, kleinen Krystalle schmolzen nach dem Waschen mit Ligroin und Äther bei 92–92.5°. In Alkali löst sich die Verbindung mit gelber Farbe.

C₉H₁₈O₄N. Ber. C 53.7, H 7.5. Gef. C 54.0, H 7.6.



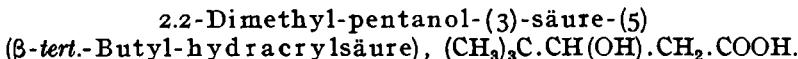
Aquivalente Mengen Dimethyl-pantanonsäure-ester und Anilin wurden mit der berechneten Menge Hydroxylamin-Hydrochlorid, gelöst in 10 Tln. Methylalkohol, versetzt. Nach 24 Stdn. wurde das Methanol abgedampft und der Rückstand mit Äther extrahiert. Die aus der Äther-Lösung erhaltenen Krystalle schmolzen nach dem Umlösen aus demselben Mittel bei 106–107°; sie besaßen einen charakteristischen, herben Geruch.

C₇H₁₁O₄N. Ber. C 59.5, H 7.9. Gef. C 59.4, 59.9, H 8.3.



Aus den berechneten Mengen Ester, Semicarbazid-Hydrochlorid und Natriumacetat, in wenig Wasser + Alkohol bis zur klaren Lösung. Nach 2 Tagen war das Semicarbazone in kleinen Nadeln auskrystallisiert, die durch Umlösen aus Äther gereinigt wurden. Schmp. 117–117.5°.

C₁₀H₁₉O₃N₃. Ber. C 52.4, H 8.4, N 18.3. Gef. C 52.3, H 8.2, N 18.5.



Eine Lösung von Dimethyl-pantanonsäure-ester in 1–2 Tln. Alkohol wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und dann wiederholt mit kleinen Mengen 4-proz. Natrium-amalgam und Wasser versetzt, bis die Lösung bei weiterem Verdünnen klar blieb. Die Mischung blieb eine Zeitlang stehen; als eine kräftigere Gasentwicklung den Schluß der Reduktion anzeigen, wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die Äther-Lösung hinterließ eine krystallinische Masse, die nach dem Umlösen aus Benzol bei 81.5–82° schmolz. Ausbeute ca. 60 % d. Th.

0.1472 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.1260 g H₂O.

C₁₁H₁₄O₃. Ber. C 57.5, H 9.7. Gef. C 57.5, H 9.6.

Die so erhaltene γ -Trimethyl- β -oxy-*n*-buttersäure ist leicht löslich in Äther, Alkohol, warmem Benzol und Ligroin.

Da die Säure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, erschien es mir von Interesse zu untersuchen, ob das erhaltene inaktive Produkt sich in optisch aktive Isomere spalten ließe. Das Material (2 g) wurde deshalb in das Chininsalz übergeführt. Letzteres war unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich aber in Alkohol. Es krystallisierte aus 30–40-proz. Alkohol in äußerst kleinen Prismen, doch erst nachdem man durch Abdampfen einer Probe

und Reiben etwas feste Substanz für das Impfen erhalten hatte. Schmp. 161—161.5°, nach 9-maligem Umlösen 166—166.5°.

$$[\alpha]_D^{19} = -145^\circ \text{ (in Alkohol).}$$

Das Salz wurde in verd. Alkohol gelöst, das Chinin mit verd. Natronlauge ausgefällt und abfiltriert, die Lösung mit Chloroform durchgeschüttelt, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Die aus dem Äther erhaltene Säure schmolz bei 81—82°.

$$[\alpha]_D^{19} = -25 \text{ } (\pm 2)^\circ.$$

Die aus der Mutterlauge erhaltene Säure ergab:

$$[\alpha]_D^{19} = +11^\circ.$$

372. A. Schönberg: Versuche zum Nachweis von freien Radikalalen mit einwertigem Schwefel (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 21. Oktober 1932.)

Durch die Untersuchungen von H. Lecher¹⁾ ist festgestellt, daß bei Diaryldisulfiden ein Radikal-Zerfall $\text{Ar.S.S.Ar} \rightleftharpoons 2\text{Ar.S-}$ nicht stattfindet. Es wurde nun von uns u. a. untersucht, ob das gelöste Bis-[thio- α -naphthoyl]-disulfid, welches vor einer Reihe von Jahren von J. Houben²⁾ beschrieben wurde, teilweise in Radikale zerfallen ist:



Die Frage, ob dieser Zerfall überhaupt, und ob er in so starkem Maße stattfindet, daß er durch Mol.-Gew.-Bestimmungen sicher nachweisbar ist, soll an dieser Stelle noch offen bleiben; für die Annahme einer Dissoziation spricht, daß die roten Lösungen von I dem Beerschen Gesetz³⁾ nicht gehorchen (man arbeitete mit Naphthalin-Lösungen bei 95°). Farbton und Farbintensität heißer Lösungen von I ändern sich mit der Temperatur (reversibler Prozeß).

Mit Metallen konnte ein Umsatz (Me = Metall): I $\xrightarrow{\text{Metall}}$ $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.CS.S.Me}$ durchgeführt werden⁴⁾.

Hrn. E. Rupp und Hrn. H. Schulten danke ich für ihre freundliche Mitarbeit.

¹⁾ B. 48, 524, 1425 [1915], 58, 417 [1925]. ²⁾ B. 39, 3230 [1906].

³⁾ Zur Feststellung der Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes wurde photometriert mit Hilfe einer Caesium-Photozelle, als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe; die verwendeten Hg-Linien wurden mittels der Zeißschen Filter A, B, C ausgefiltert (Versuche von E. Rupp).

⁴⁾ So bildet sich z. B. schnell die Verbindung $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.C:S.S})_2\text{Zn}$, wenn man I in Aceton mit Zinkpulver erwärmt.