Kobaltioxyd (Co_2O_3 oder Co_3O_4) neben Natriumchlorid anfällt, welch letzteres durch Wasser ausgezogen und rein dargestellt wird. ... Na·

Auch der Niederschlag von Kaliumkobaltinitrit zersetzt sich leicht, schon bei 200°, zu Kobalt(III)oxyd und Kaliumnitrit. Letzteres wird in Wasser aufgenommen, die Lösung abfiltriert und unter Zugabe von Salpetersäure eingetrocknet. Es resultiert das bekannteste Kaliumsalz, KNO_3. ..... K·.

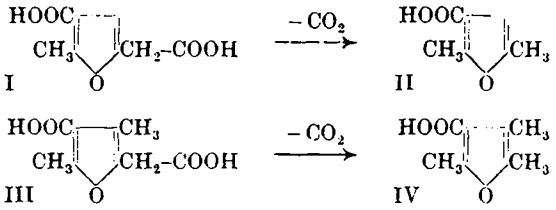
Basel, Anstalt für Anorganische Chemie.

Die Konstitution der Methyl-uvinsäure

von **T. Reichstein** und **A. Grüssner.**

(11. XI. 32.)

Fittig[1]) zeigte, dass beim Erhitzen von bernsteinsaurem Natrium mit Acetessigester und Essigsäure-anhydrid der Monoester der Methronsäure entsteht, deren Konstitution später im Sinne von I erkannt wurde. Beim Erhitzen geht sie nämlich in Pyrotritarsäure (Uvinsäure) II über. Wird bei dieser merkwürdigen Reaktion statt

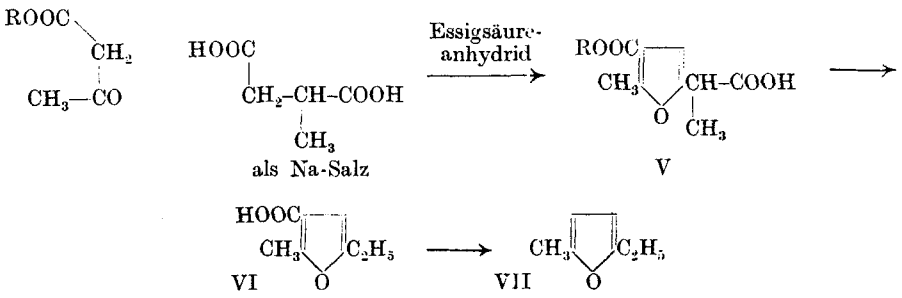


Bernsteinsäure die Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) angewandt, so entsteht Methyl-methronsäure[2]), die durch Erhitzen Methyl-uvinsäure liefert. Aus Analogiegründen wurden diesen häufig die Formeln III und IV zugeschrieben. Dass dies nicht richtig sein kann, wurde anlässlich der Synthese von IV kürzlich bemerkt[3]).

In vorliegender Arbeit wird durch Synthese gezeigt, dass der Methyl-uvinsäure Formel VI zukommt, der Methyl-methronsäure somit Formel V (R = H). Das „Dimethyl-ketopenten" von *Fittig* ist daher 2-Methyl-5-äthyl-furan VII. Die eigenartige Bildungsreaktion ist summarisch wie folgt zu formulieren.

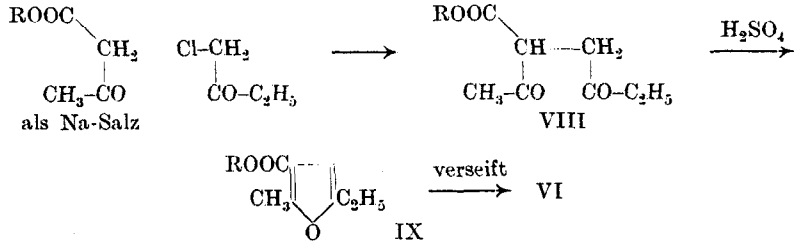
---

[1]) B. **18**, 2526 (1885); A. **250**, 166 (1888).
[2]) *Fittig* und *Dietzel*, A. **250**, 197 (1888).
[3]) Helv. **15**, 1112 (1932), Anm. 3.

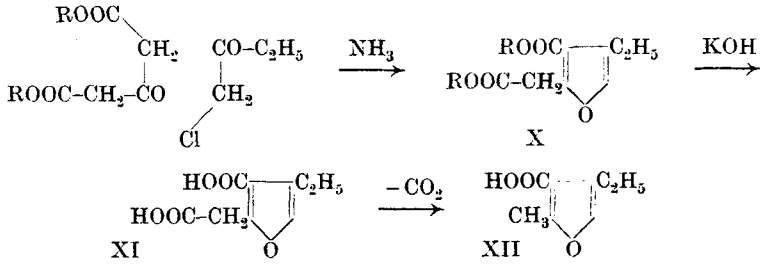


(Mit Monocarbonsäuren scheint eine analoge Reaktion nicht einzutreten. Aus Natriumacetat, Acetessigester und Essigsäure-anhydrid bildeten sich kaum Spuren von 2-Methylfuran-3-carbonester.)

Die Synthese der Methyl-uvinsäure VI wurde auf folgendem eindeutigen Wege durchgeführt. (Analogien vgl. *Harrow*[1]), *Paal*[2]) sowie[3])). Sie war mit einer nach *Fittig* und *Dietzel*[4]) hergestellten Probe identisch.



Dagegen wird eine andere, isomere Säure XII erwartungsgemäss aus demselben Chlorketon nach der *Feist*'schen Reaktion[5]) in folgender Stufenfolge erhalten, wodurch obige Formeln eine weitere indirekte Bestätigung erfahren.



[1]) A. **201**, 147, 158 (1880).
[2]) B. **17**, 2765 (1884).
[3]) Helv. **15**, 1112 (1932), Anm. 3.
[4]) *Fittig* und *Dietzel*, A. **250**, 197 (1888).
[5]) B. **32**, 1766 (1899); **34**, 1993 (1901); **35**, 1539, 1548 (1902).

Experimenteller Teil.

α-Acetyl-β-propionyl-propionsäure VIII.

Zu der erkalteten Lösung von 5,75 g Natrium in ca. 60 cm³ absolutem Alkohol wurden 32,5 g Acetessigester und 27,5 g Chlormethyl-äthyl-keton[1]) gegeben und bis zur neutralen Reaktion unter Rückfluss gekocht (ca. 4 Stunden). Das abgeschiedene Natriumchlorid wurde durch Filtration entfernt und mit Äther ausgewaschen. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurde der Rückstand im *Widmer*-Kolben fraktioniert.

Hauptanteil 28,3 g roher Ester, Sdp.$_{0,2\ mm}$ 83—98° (Das Produkt dürfte analog dem niederen Homologen[2]) etwas Cyclopentenonderivate enthalten.)

2-Äthyl-5-methyl-furan-4-carbonsäure (Methyl-uvinsäure) VI.

10 g des rohen Esters VIII wurden 6 Stunden mit 70 cm³ 10-proz. Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht. Am Anfang trat geringe Kohlendioxyd-Entwicklung auf. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Auszüge mit verdünnter Lauge gewaschen und getrocknet. Die Vakuumdestillation gab 7,1 g rohen Ester IX. Sdp.$_{11\ mm}$ 98—104°.

3,7 g des Esters wurden mit methylalkoholischem Kali (3 g KOH enthaltend) kurz gekocht und der Alkohol nach Zusatz von Wasser vollständig entfernt. Der Rückstand wurde mit Salzsäure übersättigt und die ausfallende Säure mit Wasserdampf überdestilliert. Die weissen Krystalle wurden mit Äther gesammelt und aus Benzin umkrystallisiert. Smp. korr. 98,5—99°. Ausbeute 1,6 g.

Die Mischprobe mit der nach *Fittig* hergestellten Methyl-uvinsäure gab keine Depression. Zur Analyse wurde im Vakuum sublimiert.

3,713 mg Subst. gaben 8,515 CO_2 und 2,23 mg H_2O

$C_8H_{10}O_3$ Ber. C 62,32 H 6,54%

Gef. „ 62,55 „ 6,72%

Methyl-uvinsäure nach Fittig.

Die umständliche Aufarbeitung wurde wie folgt vereinfacht: 20 g Methylbernsteinsäure[3]) wurden in Methylalkohol gelöst und mit der Lösung von 6,96 g Natrium in Methylalkohol versetzt.

[1]) Nach *Kolshorn* (B. **37**, 2474 (1904), vgl. *Forster, Fierz*, Soc. **93**, 675 (1908)) in geringer Menge nebst viel Isomeren bereitet und mehrmals mit grosser *Widmer*-Kolonne fraktioniert. Sdp.$_{12\ mm}$ 34—37°. Das Semicarbazon schmolz sofort bei 121°, entsprechend *Béhal, Detoeuf*, C. r. **153**, 1230 (1911).

[2]) Vgl. bes. *Willstätter*, B. **47**, 307 (1914).

[3]) Aus Na-Malonester mit Brompropionester, alkalische Verseifung des in 88% Ausbeute erhaltenen Tricarbonesters und 2-tägiges Verkochen nach Zusatz von Säure. Ausbeute 95% der Theorie aus Tricarbonester.

Der entstandene dicke Brei wurde im Hochvakuum bei 70° vollständig getrocknet, und der fein verriebene Rückstand mit 20 g Acetessigester und 30 g Essigsäure-anhydrid 4 Stunden auf 130—140° erhitzt.

Das Reaktionsprodukt wurde durch Evakuieren bei 100° von Essigsäure und Ester möglichst befreit, mit verdünnter Salzsäure in grossem Überschuss versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherlösung wurde die Estersäure mit verdünnter Sodalösung entzogen und daraus mit Salzsäure und Äther gewonnen, und mit überschüssiger wässriger Kalilauge verseift. Nach Entfernung aller flüchtigen Reste im Vakuum wurde die alkalische Lösung angesäuert, die freie Dicarbonsäure mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen der getrockneten Ätherlösung hinterbleibende braune Syrup krystallisierte beim Aufkochen mit Benzol. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Ausbeute 4 g fast reine Methyl-methronsäure. Aus Wasser-Alkohol (4 : 1) fast farblos, Smp. korr. 200—201°.

0,5 g Methyl-methronsäure (rohe) wurden auf 240—250° erhitzt, bis fast die berechnete Menge Gas abgespalten war. Der dunkle Rückstand wurde mit Dampf destilliert und die übergehenden weissen Krystalle aus wenig Benzin umgelöst. Smp. korr. 98°. Mischprobe mit obiger Säure VI ebenso.

Diäthylester der 4-Äthyl-furan-3-carbonsäure-2-essigsäure. X.

Die Mischung von 50 g Aceton-dicarbonester, 29 g Chlormethyl-äthyl-keton (vgl. oben) und 410 cm³ absolutem Äther wurden bei — 15° mit Ammoniakgas gesättigt (2 Stunden). Die von einem dichten weissen Krystallbrei erfüllte Masse wurde 2 Stunden bei 0°, dann noch mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Äther wurde langsam abdestilliert und, da der Rückstand noch etwas nach Chlorketon roch, nochmals zurückgegossen und wieder langsam abdestilliert; dies wurde noch zweimal wiederholt, worauf der Geruch nach Chlorketon verschwunden war. Der Rückstand wurde eine Stunde auf 100°, dann noch 15 Minuten auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser und Äther getrennt, die Ätherlösung mit verdünnter Lauge gut ausgewaschen, mit Sulfat getrocknet. Die Fraktionierung ergab

I. 36 g, Sdp.$_{0,25\ mm}$ 110—125°

II. 10,4 g, Sdp.$_{0,25\ mm}$ 160—165° (Pyrrolderivat, wahrscheinlich 2-Äthyl-pyrrol-4-carbonester-5-essigsäure-ester).

Fraktion I wurde nochmals in Äther gelöst und gründlich mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Die Vakuumdestillation gab 33 g reines Produkt, Sdp.$_{0,25\ mm}$ 110—116°.

4-Äthyl-furan-3-carbonsäure-2-essigsäure XI.

3 g Ester wurden mit methylalkoholischer Kalilauge (3 g KOH enthaltend) 15 Minuten auf dem Wasserbad gekocht, der Alkohol nach Zusatz von Wasser vollständig abdestilliert und die Dicarbonsäure mit Salzsäure ausgefällt, abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert. Farblose Körner, Smp. 192—193°, Zersetzung. Ausbeute 2,1 g.

2-Methyl-4-äthyl-furan-3-carbonsäure XII.

1,8 g obiger Dicarbonsäure XI wurden in einem Jenaer Glasrohr in einem Ölbad über den Schmelzpunkt erhitzt, bis fast die berechnete Menge Kohlendioxyd abgespalten war. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, die farblosen Krystalle mit Äther gesammelt und aus wenig Benzin umkrystallisiert. Smp. korr. 105—106°. Mischprobe mit der isomeren Säure VI gibt starke Depression. Ausbeute 0,8 g.

Zur Analyse wurde im Vakuum sublimiert.

3,230 mg Subst. gaben 7,39 CO_2 1,945 H_2O

$C_8H_{10}O_3$ Ber. C 62,32 H 5,54%

Gef. „ 62,40 „ 6,74%

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *A. Brack* ausgeführt.

Zürich, Eidg. Techn. Hochschule, Institut für allgemeine und analytische Chemie.

Refraktometrische Messungen zur Aufklärung der Polymerisation von Resolen

von **Alfred Schmid** und **Gérard de Senarclens.**

(23. XI. 32.)

Problemstellung.

Die chemischen und physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Kondensation von Phenol und Formaldehyd zu sogenannten Resolen sowie bei der Polymerisation dieser Resole zu Resiten sind sehr verwickelt und variant, indem die zur Reaktion gelangenden Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe, katalysierende oder andere Zusätze, Temperatur, Druck usw. die Prozesse stark beeinflussen[1]), weshalb über viele damit zusammenhängende Fragen noch keine Klarheit besteht. In vorliegender Arbeit ist deshalb der Versuch gemacht worden, den Erhärtungsprozess von Resolen und seine Abhängigkeit von der Temperatur und von Zusätzen, denen man

[1]) Zusammenstellung und Diskussion der diesbezüglichen Literatur siehe *G. de Senarclens*, Diss. Basel 1932.