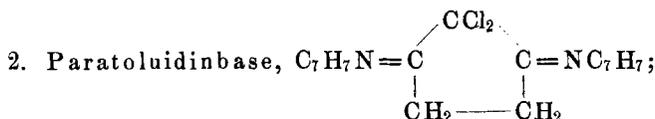


trirte Salzsäure sofort in Anilin und 1,3-Diketon gespalten. Da sich das Acetat nur sehr allmählich und in kleiner Menge abscheidet, wurde die freie Anilinbase nicht näher untersucht.



entsteht, ebenfalls als Acetat, auf dieselbe Weise, krystallisirt aber nach mehrstündigem Stehen der Lösungen nahezu vollständig aus, schmilzt unter Zersetzung gegen  $150^0$ , und giebt bei noch stärkerem Erhitzen ein Sublimat von salzsaurem Paratoluidin. Der Analyse zufolge ist es ein Monacetat,  $C_{19}H_{18}Cl_2N_2, C_2H_4O_2$ :

Ber. für $C_{21}H_{22}Cl_2N_2O_2$	Gefunden
C 62.2	61.6 pCt.
H 5.3	5.6 »

Die freie Base ist ein in Aether fast unlösliches gelbes Pulver, welches mit Essigsäure das ursprüngliche Acetat zurückbildet.

Zürich. Laboratorium des Prof. A. Hantzsch.

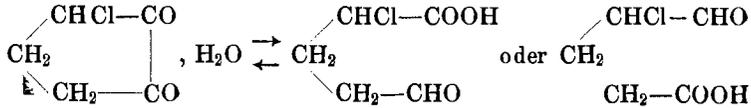
## 229. A. Hantzsch: Zur Spaltung des Pentamethylenringes.

(Eingegangen am 21. Mai.)

Durch die vorangehende Untersuchung des Hrn. Dr. Ince ist das Verhalten der Diketopentamethylene gemäss dieser Auffassung von Neuem bestätigt worden; sie verhalten sich eben nicht nur gegen Phenylhydrazin, sondern auch gegen Aminbasen als Diketone. Allein damit ist durchaus nicht gesagt, dass die Spaltung ihres Pentamethylenringes, welche ja wenigstens beim 1,2-Diketon, bezw. bei dessen Umwandlung zu  $\beta$ -Chlorpyridin und  $\alpha$ -Thiophenaldehyd, durch Ammoniak und Schwefelwasserstoff bereits bei gelindem Erwärmen erfolgt, nicht auch durch Wasser oder Alkali bewirkt werden könne. Es ist vielmehr von vornherein viel wahrscheinlicher, dass diese und gewisse andere ketonartige Pentamethylen-derivate (Spaltungsproducte der Chloranilsäure) in wässriger oder alkalischer Lösung nicht unverändert bestehen, sondern unter Sprengung des Fünfringes durch Wasser oder Alkali in die entsprechenden Körper mit offener Kette über-

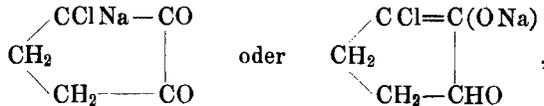
geführt werden, um sich beim Ausscheiden in fester Form wieder in die ursprünglichen Substanzen zurückzuverwandeln.

Derartige Beziehungen bestehen in der That; zunächst für das chlorirte 1, 2-Diketopentamethylen und eine Säure von der Structur einer chlorirten  $\gamma$ -Aldehydbuttersäure:



und zwar aus folgenden Gründen:

Zunächst ist es auffallend, dass die in fester Form intensiv gelbe Natriumverbindung dieses Diketons eine fast farblose Lösung, selbst bei ziemlich starker Concentration, liefert; noch auffallender, dass diese Lösung vollständig neutral reagirt und dennoch bereits durch Essigsäure das ursprüngliche Diketon abscheidet. Diese Widersprüche lösen sich nur dadurch, dass man annimmt, in fester Form existire allerdings, gleich dem festen Diketon, die gelbe Natriumverbindung desselben:



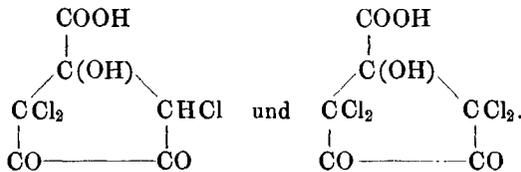
in der fast farblosen neutralen Lösung jedoch nicht diese an sich gewiss alkalisch reagirende Substanz, sondern das echte Natronsalz

der obigen  $\gamma$ -Aldehydsäure,  $\begin{array}{l} \text{CHCl}-\text{COONa} \\ \diagdown \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CHO} \\ \diagup \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CHO} \end{array}$ . In demselben Sinne

ist eine Beobachtung zu deuten, welche ich Ostwald gelegentlich der Bestimmung des Leitvermögens dieser Diketone verdanke: »Man kann sich überzeugen, dass die Salze etwas anderes enthalten, als die Diketone. Denn wenn man etwas von dem Salze auflöst, es mit einem kleinen Ueberschuss sehr verdünnter Salzsäure versetzt und dann mit Baryt (und Phenolphthaleïn) zurücktitrirt, so verbraucht man etwas weniger Baryt, als der Salzsäure entspricht. Die geröthete Flüssigkeit blasst aber schnell ab, und man muss allmählich noch eine merkliche Menge Baryt zusetzen, bevor die Röthung bestehen bleibt. Daraus folgt, dass die in Freiheit gesetzte Substanz sich zum Theil in eine nicht saure verwandelt, welche unter dem Einflusse des Baryts allmählich wieder in eine saure übergeht.« D. i.: Aus der alkalischen Lösung wird zunächst durch Salzsäure die saure Aldehydsäure abgeschieden; dieselbe geht in Lösung langsam, beim Auskrystallisiren sofort in das kaum saure Diketon über, und dieses wird durch Alkali wieder in die Säure verwandelt. Aehnliche Beziehungen

bestehen ja bekanntlich auch zwischen Isatin und Isatinsäure, bezw. den Kaliumverbindungen beider; nur mit dem Unterschiede, dass sich dort alle vier Verbindungen isoliren lassen, während dies hier nicht der Fall ist. Auch dort ist aber in freiem Zustande das ringförmige Molekül (Isatin), in Form von Salzen die zugehörige offene Amidophenylglyoxylsäure die beständigere Form.

Derartige Entwicklungen müssten natürlich unter grösserer Reserve gegeben werden, wenn sie sich allein auf die beiden eben mitgetheilten, das 1, 2-Diketon betreffenden Thatsachen stützen würden. Indessen beobachtet man ganz ähnliche Erscheinungen an den beiden aus Chloranilsäure erhaltenen Oxycarbonsäuren eines ebenfalls chlorirten Diketopentamethylens, der Tri- und Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure:

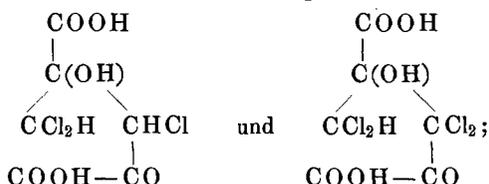


Beide enthalten wegen ihrer Oxydationsfähigkeit zu chlorirten Triketopentamethylenen den  $C_5$ -Ring; erstere entspricht in fester Form der obigen Formel ( $C_6H_3Cl_3O_5$ ), letztere krystallisirt als Hydrat ( $C_6H_4Cl_4O_6$ ). Die Säuren sollten nun einbasisch sein, bezw. zwar zwei Metallatome zu binden vermögen, indess mit verschiedener Festigkeit. Allein keines von beiden ist der Fall; die Säuren verhalten sich vielmehr als echte Dicarbonsäuren. Beispielsweise ist sogar das Diammoniumsalz der Tetrachlorsäure von der Formel  $C_6H_2(NH_4)_2Cl_4O_6 + H_2O$  sehr beständig, reagirt neutral und verliert selbst bis zum Schmelzpunkt erhitzt kein Ammoniak. Noch mehr beweist in demselben Sinne der Umstand, dass sich beide Säuren scharf als Dicarbonsäuren mit Baryt und Phenolphthalein titriren lassen, sowie die Resultate von Messungen ihres Leitvermögens durch Herrn Bethmann in Ostwald's Laboratorium. Nach den mir freundlichst zur Verfügung gestellten Mittheilungen giebt nur die Trichlorsäure noch eine einigermaassen brauchbare Affinitäts-Constante; allein auch hier wächst das Leitvermögen nicht unbeträchtlich mit zunehmender Verdünnung; die Tetrachlorsäure aber, welche bereits an sich viel besser leitet, also viel stärker ist, zeigt mit zunehmender Verdünnung eine sehr starke Zunahme des Leitvermögens — also der Dissociation. Sie befindet sich also alsdann bereits im zweiten Stadium derselben, welches für die echten Dicarbonsäuren charakteristisch ist, und in welchem auch das zweite saure Wasserstoffatom bereits theilweise abgespalten ist.

Ich lasse nun die Daten für die Tetrachlorsäure in den bekannten abkürzenden Bezeichnungen Ostwald's folgen:

$\nu$	$\mu_\nu$	100 k
173.5	480.85	—
347	505.58	—
694	580.36	—

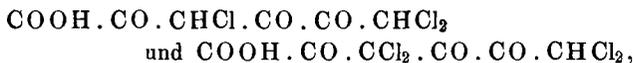
Auch diese Thatsachen werden ebenfalls nur verständlich, wenn man annimmt, dass die betreffenden Säuren in wässriger Lösung und in Form ihrer Salze durch Aufnahme von Wasser und Spaltung des Pentamethylenringes als Dicarbonsäuren existiren. Jedenfalls wird der Ring auch hier an seiner empfindlichsten Stelle, also zwischen CO—CCl<sub>2</sub> gesprengt werden, d. i. die in Lösung und in Form von Salzen existirenden Dicarbonsäuren entsprechen den Formeln



sie befinden sich also bereits gewissermaassen auf dem Wege ihrer (durch Brom und Wasser ausführbaren) vollständigen Spaltung in Kohlensäure, Oxalsäure und Perhalogenaceton.

Beiläufig bemerkt, besitzen also diese Säuren eine verzweigte Kohlenstoffkette, obgleich sie aus Benzolderivaten hervorgegangen sind.

Umgekehrt wie diese primären sauren Spaltungsproducte der Chloranilsäure haben sich die indirect aus ihnen zu erhaltenden isomeren offenen Säuren mit normaler Kohlenstoffkette, die trichlorirte und tetrachlorirte Diacetylglyoxylsäure



auch nach der elektrischen Methode zwar als recht starke, immerhin aber als entschieden einbasische Säuren erwiesen. Man ersieht auch aus ihren Formeln, dass dieselben eine der obigen ähnliche Spaltung, d. i. einen Uebergang zu Dicarbonsäuren, gar nicht zulassen.

Nach den bisherigen Entwicklungen wird man daher wohl auch das Dichlor-1, 3-Diketopentamethylen  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CO} \\ | \quad \quad \quad \backslash \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \quad \quad \quad \text{CCl}_2 \end{array}$  unter denselben Bedingungen ebenfalls als gespalten anzunehmen haben. Schon die Existenz eines Natronsalzes, welches sich beim Lösen des Diketons

in concentrirter Natronlauge als feste, schwer zu reinigende und leicht lösliche Masse ausscheidet, und die eines ebenfalls krystallisirten, beständigen Ammonsalzes ist mit der unveränderten Formel des Ketons nicht wohl vereinbar; ein Körper von obiger Structurformel wird an sich kaum so stark saure Eigenschaften besitzen; er wird sich aber, da er die in allen übrigen Fällen gegen Alkali empfindliche Gruppe

$\text{CCl}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} >$  enthält, durch dasselbe spalten lassen: d. i. die (leider schwer rein zu erhaltenden) Salze werden sich von der auf diese Weise

gebildeten offenen Ketonsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CHCl}_2 \end{array}$  ableiten.

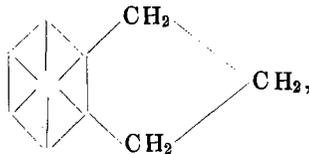
Dadurch werden auch die Spaltungsproducte des Phenols und der Chloranilsäure analog den Zincke'schen Spaltungsproducten aus Naphtalinderivaten, d. i. die Reihe des Pentamethylens analog der des Indens, bezw. Hydrindens. Dem Dichlor-1, 3-Diketopentamethylen

$\text{C}_2\text{H}_2 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{CCl}_2$  entspricht hinsichtlich der Formel das Dichlor-

diketohydrinden  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{CCl}_2$ , und dieses liefert in der That durch Alkali, indem der Hydrindenring geöffnet wird, Dichloraceto-

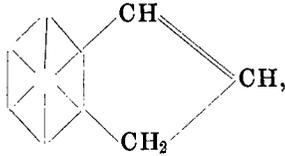
phenoncarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{CHCl}_2$  <sup>1)</sup>. Ein bemerkenswerther Unterschied bleibt freilich bestehen: diese offene Säure ist als solche nicht nur ganz beständig, sondern bisher überhaupt noch nicht in das Diketoinden zurückgeführt worden, während umgekehrt die hier berührten offenen Spaltungsproducte der Pentamethylenreihe im freien Zustande meist gar nicht bekannt sind, daher nur indirect nachgewiesen werden können.

Allein diese an sich sehr auffallende Verschiedenheit dürfte, abgesehen von der bekannten grösseren Beständigkeit der Benzolderivate im Allgemeinen, mehr noch auf folgende Ursache zurückzuführen sein: Durch die Untersuchungen v. Baeyer's, Bamberger's und Anderer wird immer deutlicher ersichtlich, dass die Beständigkeit der Ringe in hohem Grade von der Art ihrer Bindungen abhängig ist, dass Ringe mit gleichartigen Bindungen gegenüber Ringen mit »gemischten« Bindungen beständiger, also hinsichtlich ihrer Bildung begünstigter sind. Nun enthält der Hydrindenring,



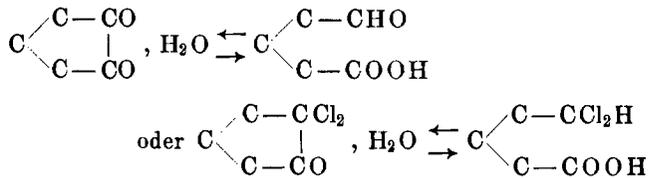
<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2389.

centrale und einfache, der Indenring,



ausserdem noch doppelte Bindungen, der Pentamethylenring aber lauter gleichartig einfache verkettete Kohlenstoffatome. Daher werden sich die offenen Spaltungsproducte der Inden- und Hydrindenreihe schwierig bezw. gar nicht, die entsprechenden Spaltungsproducte der Pentamethylenreihe sehr leicht bezw. spontan in die ursprünglichen Ringformen zurückverwandeln.

Bemerkenswerth ist in letzterem Falle eben nur die Leichtigkeit, mit welcher die Kohlenstoffbindung gelöst und wieder hergestellt wird. Der allgemein folgendermaassen darzustellende Vorgang:



vollzieht sich je nach den Umständen in dem einen oder anderen Sinne. Wie der Lactonring durch Alkalien, der der Dicarbonsäureanhydride schon durch Wasser geöffnet wird, so verhält sich auch in den hier behandelten Fällen der des Pentamethylens mit den Gruppen

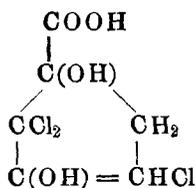
bezw.  $\begin{array}{c} \text{CCl}_2 \\ | \\ \text{CO} \end{array}$  gegen Wasser bezw. Alkali. Die so entstandenen freien

Säuren existiren aber in der Regel ebenso wenig als z. B. die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Oxysäuren; dass in vorliegendem Falle die »Anhydride« unter Kohlenstoffbindung erzeugt werden und Ketone des Pentamethylens darstellen, bedingt keinen erheblichen Unterschied im Verhalten.

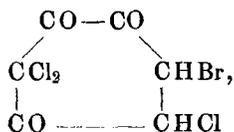
Diese innigen Beziehungen zwischen gewissen Pentamethylen-derivaten und offenen Säuren sind ferner ganz ähnlich denen, die nach einer früheren Beobachtung <sup>1)</sup> zwischen einer Substanz mit einem Fünfring und einer solchen mit einem Sechsring bestehen. Das

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2831.

Bromirungsproduct der aus Phenol erhaltenen Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure,



ist, trotzdem es sich ebenso leicht wie es entsteht, wieder in dieselbe zurückverwandelt, doch in Folge des Fehlens der saueren Eigenschaften keine Carbonsäure, sondern ein Triketon des Hexamethylens,



als welches es sich auch beim Uebergang in Chlorbromanilsäure verhält. Hier wie dort kann nur durch die subtilsten Reactionen, vor allem durch die vorzügliche elektrische Methode, entschieden werden, unter welchen Bedingungen der fünfatomige Kohlenstoffring erhalten oder gesprengt, bezw. in den sechsatomigen Kohlenstoffring verwandelt wird.

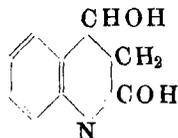
Zürich, im Mai 1890.

**230. Arthur Eichengrün und Alfred Einhorn: Ueber Paramethoxydioxydihydrochinolin und einen neuen Fall stereochemischer Isomerie.**

[Mittheilung aus dem organischen Laborat. der k. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 24. Mai.)

Schon vor 5 Jahren<sup>1)</sup> hat der Eine von uns das Reductionsproduct der *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -Milchsäure, das Dioxydihydrochinolin



beschrieben, eine Verbindung, welche dadurch bemerkenswerth ist,

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 2011.