

o-Hydroxyjodbenzoat hat weder entschiedene saure Reaction, noch bleicht es unter gewöhnlichen Bedingungen Lackmus- und Indigo-lösung. Die beiden wirklichen Jodosobenzoë Säuren entfärben Indigo-lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur; beide unterscheiden sich aber dadurch, dass die *p*-Jodosobenzoë Säure Lackmuspapier bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb kurzer Zeit bleicht, während die oxydirende Wirkung der *m*-Jodosobenzoë Säure auf Lackmus erst beim Erwärmen oder nach dem Stehen der mit Wasser übergossenen Gemische nach vielen Tagen sichtbar wird.

Einige andere wichtige, zum Theil unterscheidende Eigenschaften der drei vorstehenden Verbindungen wolle man aus folgender Tabelle entnehmen:

Formel	Explpkt.	Farbe	Form
$o\text{-H}_4\text{C}_6\text{.CO}_2\text{.J.OH}$	gegen 250°	weiss	lange, dünne, schmale Lamellen
$m\text{-H}_4\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})(\text{JO})$	gegen 180°	gelblich	amorph
$p\text{-H}_4\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})(\text{JO})$	gegen 210°	weissgelb	amorph.

Freiburg i. Br., den 10. August 1894.

440. E. Knoevenagel: Ueber Derivate des 1, 3-Diketocyclohexans (Dihydroresorcins).

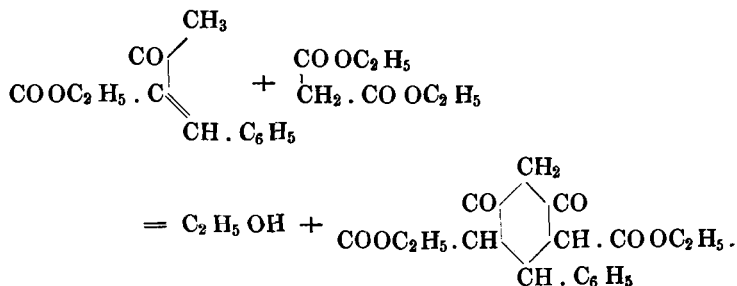
(Eingegangen am 14. August.)

Durch die im letzten Heft dieser Berichte S. 2053 von D. Vorländer gemachte Mittheilung über die Einwirkung von Malonsäureester auf Benzylidenaceton, sowie durch den von A. Michael über denselben Gegenstand für die Sitzung vom 23. Juli angemeldeten Vortrag, sehe ich mich veranlasst, über ähnliche Versuche zu berichten, welche mich in Gemeinschaft mit den Herren H. Vieth, R. Biedermann und O. Manitz schon längere Zeit beschäftigen.

Bereits vor mehr als einem Jahre liess H. Vieth¹⁾ Malonsäureester auf Benzylidenacetessigester bei Gegenwart von Kaliumalkoholat einwirken und erhielt einen Körper von der Zusammensetzung

¹⁾ Inaugural-Dissertation. Heidelberg 1893.

$C_{18}H_{20}O_6$, dessen Entstehung durch folgende Reaktionsgleichung interpretirt wurde:



Aus diesem Körper wurde durch Eliminirung der beiden Carboxäthylgruppen das von Vorländer beschriebene Phenylidihydroresorcin (5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexan) erhalten.

Als ich diese Versuche anstellte, fiel es mir nicht auf, dass auch A. Michaël und P. Freer¹⁾, durch Einwirkung von Zimmtsäureester auf Acetessigester, als schliessliches Endproduct das gleiche 5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexan erhalten hatten. Obgleich mir die betreffende Arbeit bekannt war, entging mir doch die Erkenntniss der Identität beider Körper, und zwar wohl deshalb, weil Michael und Freer die Constitution der betreffenden Körper nicht erkannt hatten, und weil überdies die Wege, auf denen Michael und Freer einerseits und Vieth und ich andererseits zu den Körpern gelangten, verschieden von einander waren.

Anstatt den Malonsäureester mit Benzylidenacetessigester in Reaction zu versetzen, liess ich ihn auch auf Benzylidenaceton einwirken und kam hierbei der Hauptsache nach zu denselben Resultaten, die Vorländer²⁾ beschrieben hat.

Nach diesen Beobachtungen entsteht stets ein und dasselbe Endproduct, einerlei ob man Acetessigester auf Zimmtsäureester einwirken lässt, oder ob man Malonsäureester mit Benzylidenaceton oder Benzylidenacetessigester zusammenbringt.

Die Vermuthung, dass allgemein aus δ -Ketonsäureestern, welche dem Carboxäthyl an sechster Stelle ein Methyl gegenüber enthalten, durch Alkohol absplattende Mittel Derivate des 1, 3-Diketocyclohexans entstehen könnten, veranlasste mich, die Möglichkeit solcher Ring-schliessungen auch in anderen Fällen zu prüfen.

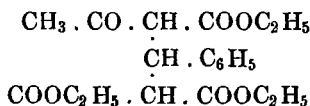
Das Resultat der bisherigen Versuche hat die ausgesprochene Vermuthung in jeder Hinsicht bestätigt. Zuerst wollte es mir, wie Michaël und Vorländer auch, nur gelingen das Endproduct mit ringförmigem Molekül zu isoliren; auf einem anderen Wege konnte später

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 43, 390.

²⁾ Diese Berichte 27, 2053.

aber auch der zuerst als Zwischenproduct entstehende δ -Ketonsäureester dargestellt und secundär in den Ringkörper übergeführt werden.

Lässt man nämlich auf ein Gemenge gleicher Moleküle Benzylidenacetessigester und Malonsäureester an Stelle des Kaliumalkoholats, Diäthylamin einwirken, so lagern sich die beiden Componenten zusammen zum Malonsäureesterbenzylidenacetessigester.¹⁾



Wie Malonsäureester, so lässt sich, wenn auch viel schwieriger, Aethylmalonsäureester mit Benzylidenacetessigester unter Anlagerung und Alkoholabspaltung in Reaction versetzen.

Schliesslich wurde noch die Einwirkung von Malonsäureester auf Aethylidenacetessigester studirt und dabei ein Methyldicarboxäthyl-1,3-Diketocyclohexan erhalten, mit dessen Ueberführung in ein Homologes des Merling'schen Dihydroresorcins ich noch beschäftigt bin.

Im Uebrigen werde ich im Einverständniss mit Hrn. Dr. Vorländer zunächst nur die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die erwähnten 1,3-Diketocyclohexanderivate, sowie ihr Verhalten bei der Reduction näher untersuchen.

Noch erwähnen möchte ich, dass auch Versuche in Angriff genommen sind, durch Einwirkung von β -Jodpropionsäureester auf Natriacetessigester das Dihydroresorcin selbst synthetisch zu erhalten.

Anlagerung von Malonsäureester an Benzylidenacetessigester.

Bringt man gleiche Moleküle Benzylidenacetessigester und Malonsäureester durch gelindes Erwärmen zur Lösung und versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit einer geringen Menge Diäthylamin, so geseht sie nach 1—2 Tagen zu einem Krystallbrei eines Körpers, der nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol bei 148° schmilzt. Er bildet weisse Nadeln, löst sich in der Kälte schon in Chloroform, Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol und in Wasser, und ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Lignoïn. In Kalilauge ist er löslich.

Der Körper ist stickstofffrei und besitzt die Zusammensetzung eines Malonsäureesterbenzylidenacetessigesters.

¹⁾ Solche Anlagerungen gelingen durch primäre oder secundäre Amine in sehr vielen Fällen, wie ich in einer, über 1,5-Diketone betitelten Abhandlung mitgetheilt habe, die ich schon vor mehreren Monaten an Liebig's Annalen einsandte. Ueber die möglichst übersichtliche Benennung solcher Anlagerungsproducte findet sich dort ebenfalls eine kurze Bemerkung.

Analyse: Ber. Procente: C 63.4, H 6.87.
 Gef. » » 63.3, 63.1, » 6.38, 6.53.

Einwirkung von Alkalien auf Malonsäureesterbenzylidenacetessigester.

Behandelt man das eben beschriebene Anlagerungsproduct mit alkoholischer Kalilauge oder mit Kaliumalkoholat in der Kälte, so erhält man das Kalisalz des 5-Phenyl-4, 6-dicarboxäthyl-1, 3-diketocyclohexans.

Weit einfacher erhält man diesen Körper aber direct aus Benzylidenacetessigester und Malonsäureester, wenn man gleiche Moleküle beider in Alkohol gelöst mit alkoholischer Kalilauge (1 Mol.) in der Kälte versetzt. Es scheidet sich dann allmählich ein dicker Krystallbrei des Kaliumsalzes des 5-Phenyl-4, 6-dicarboxäthyl-1, 3-diketocyclohexans aus.

Durch Zerlegen mit Salzsäure erhält man daraus das entsprechende Diketocyclohexan vom Schmp. 156°.

Der Körper ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Aether, Ligroin und Benzol, löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig und leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

Analyse: Ber. Procente: C 65.06, H 6.02.
 Gef. » » 64.84, » 6.16.

5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexan. (Phenyldihydroresorcin).

Erwärmt man das 5-Phenyl-4, 6-dicarboxäthyl-1, 3-diketocyclohexan, oder auch direct das durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf ein Gemenge von Malonsäureester und Benzylidenacetessigester in der Kälte erhaltene Kalisalz mit 5—6 Mol. Kalihydrat in wässrig-alkoholischer Lösung, so tritt Verseifung ein, und beim Ansäuern der eingeengten Lösung mit conc. Salzsäure scheidet sich unter starker Kohlensäureentwicklung das 5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexan aus. Es schmilzt aus Eisessig umkrystallisirt bei 187—188° (Vorländer 184°; Michaël 184—185°).

Der Körper ist kaum löslich in Wasser, Ligroin und Benzol, etwas löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Aether und leicht löslich in Alkohol, Eisessig und in Alkalien.

Analyse: Ber. Procente: C 76.59, H 6.39.
 Gef. » » 76.50, » 6.50.

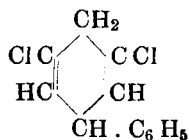
Der Körper ist nach Analyse und Eigenschaften völlig identisch mit dem von Michaël und von Vorländer erhaltenen Producte.

Bei der

Einwirkung von Phosphorpentachlorid (2 Mol.) auf 5-Phenyl-1, 3-diketocyclohexan (1 Mol.)

in Chloroformlösung in der Kälte, erhält man nach dem Waschen der Chloroformlösung mit Wasser, beim Fractioniren im Vacuum ein

bei 22 mm Druck constant von 178—179° unter geringer Zersetzung siedendes, stark lichtbrechendes Oel von der Zusammensetzung eines Dichlordihydrodiphenyls, dem wahrscheinlich folgende Constitutionsformel zukommt:

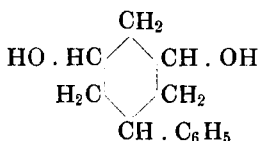


Analyse: Ber. Procente: C 64.00, H 4.44, Cl 31.55.
 Gef. » » 65.04, » 4.36, » 30.3.

Dass bei der Analyse zu wenig Chlor und zu viel Kohlenstoff gefunden wird, erklärt sich aus der theilweisen Zersetzung unter Salzsäureabspaltung, die der Körper erleidet, wenn man ihn im Vacuum destillirt.

Behandelt man das Dichlordihydrodiphenyl mit Anilin, so erhält man bei gelindem Erwärmen einen in glänzenden Schuppen krystallisirenden stickstoff- und chlorhaltigen Körper, dessen Natur noch der Aufklärung bedarf. Der Körper zersetzt sich beim Erwärmen ohne vorher zu schmelzen. Er ist leicht löslich in heissem Anilin und Eisessig, weniger in Alkohol und sehr wenig löslich in Ligroin, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Durch Reduction des 5-Phenyl-1,3-diketocyclohexans mit Natrium und Alkohol erhält man einen aus Wasser schön krystallisirenden Körper von 157° Schmelzpunkt, in welchem der Darstellung und Analyse nach wahrscheinlich ein Derivat des *m*-Chinitis, ein Dihydroxyhexahydrodiphenyl vorliegt:



Analyse: Ber. Procente: C 75.00, H 8.33.
 Gef. » » 74.65, » 8.52.

Einwirkung von Salzsäure auf Malonsäureesterbenzylidenacetessigester.

Mit Alkalien erhält man wie oben erwähnt aus Malonsäureesterbenzylidenacetessigester das 5-Phenyl-1,3-diketocyclohexan. Leitet man aber in die alkoholische Suspension des Esters trocknes Salzsäuregas unter Kühlung mit einer Kältemischung ein und vertreibt nach etwa 2 Stunden die Salzsäure und den Alkohol auf dem Wasserbade unter Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes, so bleibt ein Oel zurück, das bald erstarrt.

Das Product krystallisirt aus Alkohol in weissen Krystallen, die einen Schmelzpunkt von 85 — 86° haben. Der Körper löst sich in Alkohol und Eisessig, ist sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in Kalilauge.

Nach der Analyse kommt ihm die Zusammensetzung $C_{12}H_{14}O_3$ zu:

Analyse: Ber. Procente: C 69.90, H 6.80.

Gef. » » 69.95, 69.65, » 6.71, 6.60.

Seine Zusammensetzung und sein Schmelzpunkt deuten auf Identität mit der β -Phenyl- γ -acetylbuttersäure von Vorländer; trotz dieser Uebereinstimmung ist er nach seiner Schwerlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkalien unzweifelhaft verschieden davon. Erst später, wenn die Untersuchung dieses Körpers abgeschlossen sein wird, werde ich Näheres über ihn und seine Beziehung zur β -Phenyl- γ -acetylbuttersäure mittheilen.

Die β -Phenyl- γ -acetylbuttersäure, welche Vorländer (loc. cit.) beschreibt, erhielt auch ich durch mehrstündiges Kochen des 5-Phenyl-1.3-diketocyclohexans mit 40 pCt. Schwefelsäure und fand ihre Eigenschaften in völliger Uebereinstimmung mit Vorländer's Angaben. Da Vorländer nach gefälliger brieflicher Mittheilung diese Säure näher zu untersuchen gedenkt, so werde ich mich nicht weiter mit ihrem Studium beschäftigen. Bemerken möchte ich nur noch, dass sie auch zu entstehen scheint, wenn man das oben beschriebene Dichlordihydrodiphenyl mit Wasser längere Zeit im Rohr auf 160—165° erhitzt.

Anlagerung von Aethylmalonsäureester an Benzylidenacetessigester.

Gleiche Moleküle Aethylmalonsäureester und Benzylidenacetessigester lagern sich bei Gegenwart von Diäthylamin zusammen. Das Reaktionsgemisch verwandelt sich nach mehreren Tagen in einen festen Krystallbrei. Die Krystalle schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 154°.

Analyse: Ber. Procente: C 65.0, H 7.38.

Gef. » » 65.3, » 7.21.

Der Körper ist löslich in Aether, Chloroform, Alkohol, Benzol, Eisessig und heissem Wasser; er ist fast unlöslich in Ligroin und löslich in Alkalien.

Einwirkung von Salzsäure auf Aethylmalonsäureesterbenzylidenacetessigester.

Trocknes Salzsäuregas wirkt auf den Aethylmalonsäureesterbenzylidenacetessigester ebenso ein wie auf die oben behandelte äthylärmere Verbindung. Man erhält Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 90° schmelzen.

Der Körper ist löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkalien. Auch über diesen Körper werde ich später ausführlich berichten.

Einwirkung von Malonsäureester auf Benzylidenaceton.

Auf gleiche Moleküle Malonsäureester und Benzylidenaceton liess ich Natriumalkoholat (1 Mol.) einwirken. Nach zweitägigem Stehenlassen in der Kälte hatte sich ein Krystallbrei des Natriumsalzes abgeschieden. Zersetzt man das Natriumsalz mit Salzsäure, so erhält man ein Oel, das bald erstarrt. Die Masse wird aus Benzol oder aus Wasser umkrystallisirt und schmilzt bei 140° (Vorländer 143^o; Michaël 144—145^o).

Analyse: Ber. Procente: C 69,2, H 6,2.
Gef. » » 68,9, » 6,2.

Die Eigenschaften des Körpers entsprechen den von Vorländer angegebenen. Durch Verseifung mit Alkalien giebt er die zugehörige Säure und unter Kohlensäureabspaltung das 5-Phenyl-1.3-diketocyclohexan. Verseift man den Körper durch Kochen mit 40 procentiger Schwefelsäure, so erhält man bei kurzer Dauer des Kochens 5-Phenyl-1.3-diketocyclohexan und nach längerem Kochen die β -Phenyl- γ -acetylbuttersäure. Da diese Reactionen in das Arbeitsgebiet von Vorländer hineinreichen, werde ich nicht weiter darauf eingehen.

Nur einen Körper, der durch

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 5-Phenyl-6-carboxäthyl-1.3-diketocyclohexan

entsteht, möchte ich noch erwähnen, um die Angaben von Vorländer zu vervollständigen.

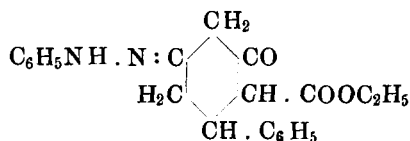
Löst man das 5-Phenyl-6-carboxäthyl-1.3-diketocyclohexan in sehr wenig Eisessig unter gelindem Erwärmen und fügt nach dem Erkalten etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit röthlich und erstarrt bald zu einem dicken Krystallbrei. Die Krystalle scheiden sich aus verdünntem Alkohol in hellgelben Schuppen ab und schmelzen bei 130° .

Der Körper ist leicht löslich in kaltem Wasser und Ligroin. In Alkalien sowie in Säuren ist er löslich.

Nach der Analyse liegt in dem Körper ein Monohydraton vor.

Analyse: Ber. Procente: C 72,0, H 6,2, N 8,0.
Gef. » » 72,4, » 5,9, » 7,8.

Da es bisher nicht gelingen wollte, unter Alkoholabspaltung ein Pyrazolonderivat aus dem Körper zu gewinnen, bin ich geneigt, ihm die Constitution:

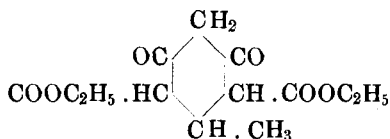


zuzuschreiben.

Einwirkung von Malonsäureester auf Aethylidenacetessigester.

Werden je 1 Mol. Aethylidenacetessigester und Malonsäureester unter Abkühlung mit einem Molekül Kaliumalkoholat in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so scheidet sich im Laufe von 24 Stunden ein dicker Krystallbrei eines Kaliumsalzes ab. Durch Zersetzen mit concentrirter Salzsäure wird aus ihm ein bald erstarrendes Oel erhalten, das aus warmem Benzol in gut ausgebildeten flachen Krystallen erhalten wird, die bei 85° schmelzen.

Die Analyse liess die Substanz als 5-Methyl-4.6-dicarboxäthyl-1.3-diketocyclohexan:



erkennen.

Analyse: Ber. Procente: C 57.77, H 6.66.
 Gef. » » 57.6, 57.42, » 6.8, 6.9.

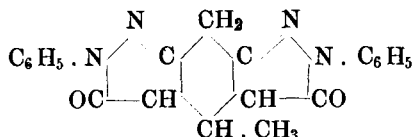
Der Körper ist in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Alkohol, Benzol und Eisessig löslich, und in Ligroin unlöslich. In Wasser löst er sich ebenfalls und krystallisirt daraus mit 1 Mol. Krystallwasser (Schmp. 75°). Im Vacuumexsiccator wird dem wasserhaltigen Körper das Krystallwasser vollständig entzogen, wobei sich der Schmelzpunkt auf 85° erhöht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf 5-Methyl-4.6-dicarboxäthyl-1.3-diketocyclohexan.

Erhitzt man das 5-Methyl-4.6-dicarboxäthyl-1.3-diketocyclohexan mit 2 Mol. Phenylhydrazin eine Stunde lang im Trockenschrank auf 120°, so entsteht unter Wasserabspaltung ein fester Körper.

Er schmilzt bei 315° und ist fast in allen Lösungsmitteln (Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Nitrobenzol, Amylal) unlöslich; in heissem Alkohol und in Eisessig ist er in geringer Menge löslich, kommt aus der Lösung aber stets amorph heraus.

Die Analyse ergab Zahlen, die auf ein Hexamethyldipyrazolon von der Formel:



stimmten.

Analyse: Ber. Procente: C 70.39, H 5.02, N 15.64.
 Gef. » » 70.10, » 5.06, » 15.50.

Der Körper ist wie das Pyrazolon sowohl in Alkalien als auch in Säuren löslich. Das schwefelsaure Salz krystallisirt sehr schön in kleinen weissen Krystallen; das Natronsalz und das Kalisalz sind ausserordentlich leicht löslich und stark hygroskopisch.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

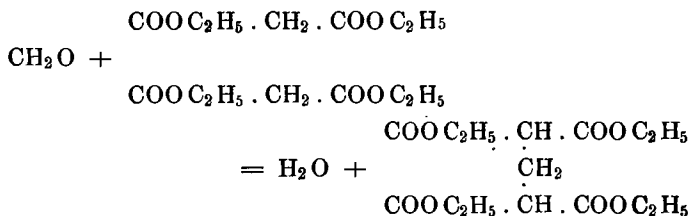
441. E. Knoevenagel: Ueber eine Darstellungsweise der Glutarsäure.

(Eingegangen am 14. August.)

In einer vor mehreren Monaten an die Redaction von Liebig's Annalen eingesandten Abhandlung über 1.5-Diketone werden schon früher an diesem Orte kurz erwähnte, Condensationen zahlreicher Körper vom Typus des Acetessigesters mit Aldehyden, unter Verwendung primärer oder secundärer Amine als Condensationsmittel, ausführlich besprochen.

Es hat sich gezeigt, dass auch der Malonsäureester mit Aldehyden unter den gleichen Bedingungen wie der Acetessigester reagirt:

Bringt man 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Malonsäureester und einer geringen Menge Diäthylamin oder Piperidin zusammen, so bildet sich unter Wasseraustritt Methylendimalonsäureester,



welcher in bekannter Weise in Glutarsäure übergeführt wurde.

Diese Darstellungsweise der Glutarsäure schliesst sich am meisten an die Methode von Komnenos¹⁾ an, nach welcher Malonsäureester und ein Aldehyd mittels Essigsäureanhydrid condensirt werden.

Für die Glutarsäure selbst giebt es eine grosse Zahl Darstellungsweisen, die ich hier indessen unerwähnt lasse. Ich möchte nur darauf hinweisen, dass sie alle durch das im Folgenden näher beschriebene Darstellungsverfahren, sowohl an Einfachheit und Leichtigkeit der Ausführung, als auch in Bezug auf Ausbeute übertroffen werden dürften.

¹⁾ Ann. d. Chem. 218, 145.