

Analyse: Ber. Procente: C 75.95, H 3.79.
 Gef. „ „ 75.67, „ 4.05.

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist kirschroth und wird beim Verdünnen gelb. Ein Monobromderivat dieser Verbindung erhielt ich aus dem oben beschriebenen Dibromacetonaphtol oder dessen Acetylverbindung in folgender Weise: Ein Theil des Bromproductes wird mit dem halben Gewichte Piperonal und etwas Alkohol verrieben und hierauf verdünnte Natronlauge zugesetzt, bis in der Kälte eine klare gelbe Lösung eintritt. Beim Erwärmen erstarrt dieselbe zu einem Krystallbrei des Condensationsproductes, das sich aus viel heissem Amylalkohol unkrystallisiren lässt. Gelbe Nadeln, sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, in concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe. (Ber. Br 20.27 pCt., Gef. 20.14 pCt.)

Chloracetylnaphtol, $C_{10}H_7 \cdot OCOCH_2Cl$.

Angesichts der Schwierigkeiten der Reindarstellung des in der Seitenkette bromirten Acetonaphtols, liegt es nahe zu versuchen, ob sich dieselbe Verbindung nicht auch durch Einwirkung von Chloressigsäure oder Bromessigsäure auf α -Naphtol bei Gegenwart von Chlorzink würde darstellen lassen. Zahlreiche Versuche in dieser Richtung ergaben indessen ein negatives Resultat, und auch die Anwendung von Phosphoroxchlorid, die von Nencki bei Chloressigsäure und Pyrogallol empfohlen wurde, führt hier nur zur Chloracetylverbindung. Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in langen gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 48° und wird durch Säuren und Alkalien leicht zu Naphtol verseift (Berechn. Cl 16.09 pCt., Gef. 15.82 pCt.). Versuche, sie durch Condensationsmittel in Naphtoketocumaran überzuführen, ergaben kein positives Resultat.

Wien, Technolisches Gewerbemuseum.

259. W. Dieckmann: Ueber das 1-2-Diketopentamethylen (Cyclopentandion 1-2).

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 5. Juni; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Vor etwa 3 Jahren¹⁾ habe ich kurz mitgetheilt, dass ich durch Condensation von Oxalester und Glutarsäureester zum 1,2-Diketopentamethylencarbonsäureester gelangt bin. Inzwischen war ich durch äussere Verhältnisse an der Weiterführung der damals begonnenen Arbeit verhindert, deren Wiederaufnahme ich durch eine kurze Mittheilung der bisher erhaltenen Resultate ankündigen möchte.

¹⁾ Diese Berichte 27, 955.

Die seiner Zeit ausgesprochene Hoffnung, durch Verseifung des Diketopentamethylendicarbonsäureesters zum 1.2-Diketopentamethylen zu gelangen, hat sich erfüllt. Das so erhaltene Diketopentamethylen ist das erste bekannt gewordene, einfache cyclische 1.2-Diketon und auch als Analogon des Campherchinons von Interesse.

Die Verseifung des Diketopentamethylendicarbonsäureesters wurde nach der von von Baeyer zur Ueberführung des Succinylloberstein-säureesters in *p*-Diketoexamethylen benutzten Methode¹⁾ ausgeführt. Der durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen dieser Lösung in Eiswasser fein vertheilte Ester schmilzt beim Kochen mit der so erhaltenen verdünnten Schwefelsäure zunächst zu einem dicken Oel, das unter andauernder Kohlensäureentwicklung innerhalb etwa einer Stunde in Lösung geht. Diese Lösung giebt nach dem Sättigen mit Ammonsulfat bei wiederholtem Ausschütteln mit Aether oder Chloroform an dieses einen Körper ab, der beim Abdestilliren des Lösungsmittels als dickes Oel hinterbleibt, das im Exsiccator bald strahligkrystallinisch erstarrt. Bei der Destillation im Vacuum, die zweckmässig in einer Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wird, geht er unter einem Druck von 20 mm bei 105° über und wird als wasserhelle Flüssigkeit erhalten, die beim Abkühlen zu einer fast farblosen Krystallmasse vom Schmp. 55° erstarrt.

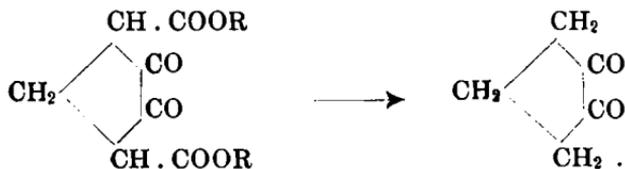
Die Analyse des so erhaltenen Productes ergab auf die Formel des Diketopentamethylens stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für C₅H₈O₂.

Procente: C 61.22, H 6.12.

Gef. » » 60.87, » 6.25.

Die Verseifung des 1.2-Diketopentamethylendicarbonsäureesters ist demnach analog der von Fittig, Daimler und Keller²⁾ beschriebenen Ueberführung des Ketipinsäureesters in Diacetyl verlaufen.



In Wasser, Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform löst sich das Diketon mit grösster Leichtigkeit, in Schwefelkohlenstoff und Ligroin ist es schwer löslich. In den physikalischen Eigenschaften ist das 1.2-Diketopentamethylen von den 1.2-Diketonen der Fettreihe völlig verschieden. Mit diesen, die sämmtlich intensiv gelb gefärbte, nicht erstarrende, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Oele von

¹⁾ Ann. d. Chem. 278, 91.

²⁾ Ann. d. Chem. 249, 201.

stechendem Geruch sind, hat es fast nur die ausserordentliche Leichtlöslichkeit in Wasser gemein und verhält sich zu ihnen seinen physikalischen Eigenschaften nach etwa wie das *p*-Diketohexamethylen zu seinem Isomeren in der Fettreihe, dem Acetylaceton.

Das chemische Verhalten des 1.2-Diketopentamethylens entspricht dagegen ganz demjenigen der 1.2-Diketone der Fettreihe. Wie diese ist es gegen Säuren überaus beständig, wird aber durch Alkalien momentan unter starker Braunfärbung verändert, die wohl auf Bildung eines chinogenartigen Körpers beruht. Diese Einwirkung und die eventuelle Bildung eines Chinons soll noch genauer studirt werden.

Mit Hydroxylamin liefert das Diketopentamethylen ein Dioxim, das in farblosen Krystallen erhalten wird. Es ist schwer löslich in organischen Lösungsmitteln und wird am besten aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Aus seiner Lösung in Alkali wird es durch Essigsäure wieder gefällt. Es schmilzt bei etwa 210° nach vorheriger Dunkelfärbung unter völliger Zersetzung.

Beim Erwärmen mit essigsauerm Phenylhydrazin entsteht das Osazon als anfangs gelber, dann dunkelvioletter Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird es in permanganatähnlichen, zu einem bräunlichen Pulver zerreibbaren Krystallen vom Schmp. 146° erhalten.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{18}N_4$.

Procente: N 20.14.

Gef. » » 19.85.

Durch Einwirkung von Anilin auf das Diketon in wässrig-alkoholischer, essigsaurer Lösung wurde ein bei 111° schmelzendes Product erhalten, das sich bei der Stickstoffbestimmung als Monoanil erwies.

Analyse: Ber. für $C_{11}H_{11}NO$.

Procente: N 8.09.

Gef. » » 7.94.

Brom wirkt auf eine siedende Lösung des Diketons in Schwefelkohlenstoff heftig ein und führt zu einem aus Petroleumäther in schönen Krystallnadeln erhältlichen Körper vom Schmp. 155°, der den für Tribromdiketopentamethylen berechneten Bromgehalt zeigt.

Analyse: Ber. für $C_5H_3O_2Br_3$.

Procente: Br 71.64.

Gef. » » 71.42.

Auch die Bildung eines Chinoxalins mit *o*-Toluyldiamin wurde constatirt. Mit dem weiteren Studium des 1.2-Diketopentamethylens und seiner Derivate bin ich beschäftigt.

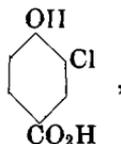
Bei Gelegenheit dieser Mittheilung möchte ich bemerken, dass ich die früher von mir beim Adipinsäureester ausgeführte Ring-

schliessung zum β -Ketopentamethylencarbonsäureester¹⁾ auf die nach Semmler aus Pulegon darstellbare β -Methyladipinsäure übertragen habe und so zum Methyl- β -Ketopentamethylencarbonsäureester gelangt bin. Durch Einführung der *i*-Butylgruppe in diesen und Abspaltung der Carbäthoxylgruppe hoffe ich zu einem Isomeren des Menthons mit 5-gliedrigem Kohlenstoffring zu gelangen, an dem sich die von Tiemann beim Uebergang von *i*-Pulegon in Pulegon vermuthete Ring-erweiterung²⁾ vielleicht experimentell prüfen lässt.

260. K. Auwers: Notiz über einige Derivate der *p*-Oxybenzoësäure und Anissäure.

(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries).

Die Angaben in der Litteratur über die Eigenschaften der *m*-Chlor-*p*-oxybenzoësäure,



widersprechen sich; über die entsprechende jodirte Säure liegt nur eine ältere Arbeit vor. Da ich für kryoskopische Zwecke Ester der vollkommen reinen Säuren und verwandter Substanzen bedurfte, habe ich diese beiden Verbindungen, sowie einige Abkömmlinge der Anissäure, von Neuem dargestellt und theile im Folgenden kurz die hierbei gemachten Beobachtungen mit.

m-Chlor-*p*-oxybenzoësäure.

Eine gechlorte *p*-Oxybenzoësäure ist zuerst von Peltzer³⁾ durch Einwirkung von Chlorgas auf das trockene Silbersalz der *p*-Oxybenzoësäure dargestellt worden. Den Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten und sublimirten Säure giebt er zu 187.5—188° an.

Später erhielt Lössner⁴⁾ aus *p*-Oxybenzoësäure und Antimonpentachlorid eine Chloroxybenzoësäure, die in allen Eigenschaften mit der Peltzer'schen Säure übereinstimmte, aber bei 169—170° schmolz.

¹⁾ Diese Ber. 26, 102.

²⁾ Diese Ber. 30, 32.

³⁾ Ann. d. Chem. 146, 286.

⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 13, 432.