

537. W. Dieckmann: Ueber 1.2-Diketopentamethylen (Cyclopenten-2-on-1-ol-2) und Derivate¹⁾.

[Mittheil. aus dem chem. Laboratorium der kgl. Acad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. August 1902).

Wie vor längerer Zeit mitgetheilt wurde²⁾, lässt sich der durch Condensation von Oxalester mit Glutarsäureester entstehende 1.2-Diketopentamethylen-3.5-dicarbonensäureester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure in 1.2-Diketopentamethylen überführen. Das weitere Studium dieses Körpers ergab, dass er, im Gegensatz zu seinen Analogen mit offener Kohlenstoffkette³⁾, in manchen Reactionen in der Oxyketoform reagirt und auch im freien Zustand die Oxyketoform,



darstellt.

Die bei den cyclischen 1.3-Diketonen⁴⁾ und β -Ketocarbonsäureestern⁵⁾ beobachtete Begünstigung der Enolform tritt also auch bei cyclischen 1.2-Diketonen — *i*-Campherchinon⁶⁾ und Methyl-*o*-diketohexamethylen⁷⁾ besitzen ebenso wie 1.2-Diketopentamethylen die Oxyketoform — deutlich hervor.

Im Gegensatz zu den 1.2-Diketonen der Fettreihe und im Einklang mit der Oxyketonformel zeigt das 1.2-Diketopentamethylen deutlich saure Eigenschaften. Es röthet blaues Lakmuspapier, zeigt eine intensive Eisenchlorid-Reaction⁸⁾ und wird aus seiner absolut ätherischen Lösung durch trocknes Ammoniakgas als Ammoniumsalz gefällt⁹⁾, dessen Isolirung ebenso wie die des analog dargestellten Natriumsalzes durch seine ausserordentliche Zersetzlichkeit unmöglich gemacht wird. Mit Phenylisocyanat reagirt es unter Bildung eines Phenylurethans; durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin wird es in ein *O*-Benzoylderivat übergeführt. Es

¹⁾ vergl. W. Dieckmann, Habilitationsschrift (München 1898).

²⁾ Diese Berichte 30, 1470 [1897].

³⁾ vergl. besonders Pauly und Lieck, diese Berichte 33, 500 [1900].

⁴⁾ v. Schilling und Vorländer, Ann. d. Chem. 308, 184.

⁵⁾ Dieckmann, Ann. d. Chem. 317, 31.

⁶⁾ Samuel, Dissertation (München 1899).

⁷⁾ Harries, diese Berichte 35, 1176 [1902].

⁸⁾ vergl. W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 297, 107 [1897].

⁹⁾ vergl. über »Ammoniakreaction«, Hantzsch und Dollfus, diese Berichte 35, 226 [1902].

kuppelt mit Diazobenzol selbst in essigsaurer Lösung, während die 1,2-Diketone der Fettreihe diesen für die Enolform charakteristischen Reactionen unzugänglich sind.

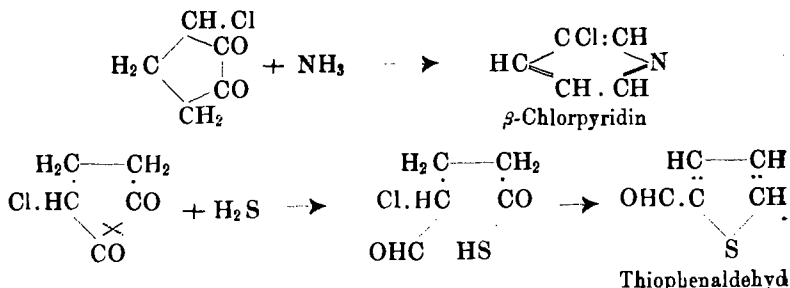
Mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin bildet es ein Osazon und Dioxim, die sich ebenso wie das mit Anilin entstehende Monoanil und das mit *o*-Phenylendiamin gebildete Azin von der Diketonform abzuleiten scheinen.

Die *o*-Stellung der Carbonyle folgt ebenso wie aus der Azinbildung aus der Oxydirbarkeit zu Glutarsäure. Diese normale Oxydation:



lässt sich glatt durch Wasserstoffsperoxyd in sodaalkalischer Lösung bewirken, während Permanganat direct zu Bernsteinsäure oxydirt.

Specielles Interesse bot das Studium der Halogenderivate des Diketopentamethylens. Als solches, und zwar als 3-Chlor-1,2-diketopentamethylen, hat Hantzsch¹⁾ vor längerer Zeit einen aus den Spaltungsproducten des Phenols mit Chlor in alkalischer Lösung erhaltenen Körper angesprochen, der bei der Einwirkung von Ammoniak leicht und glatt in β -Chlorpyridin, bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf seine Natriumverbindung dagegen in Thiophenaldehyd übergeht. Die von Hantzsch zur Erklärung dieser Reactionen²⁾:

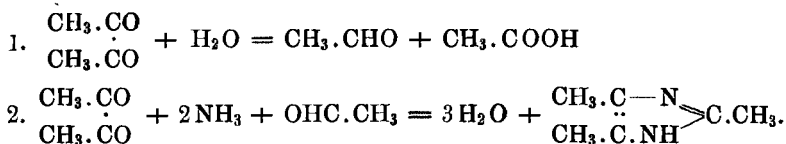


angenommene, bemerkenswerth leichte Aufspaltung des Pentamethylens zwischen den beiden Nachbarcarbonylen schien um so weniger auffallend, als auch bei der Bildung von Glyoxalinen aus α -Diketonen³⁾ mit offener Kette bei Einwirkung von Ammoniak eine analoge Spal-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1262 [1889]. ²⁾ Diese Berichte 22, 2830 [1889].

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte 21, 1417 [1888].

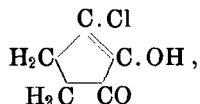
tung und Verlauf in folgenden beiden Phasen angenommen werden muss:



Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung erregte die Beobachtung, dass das 1.2-Diketopentamethylen selbst sich durch Einwirkung von Ammoniak nicht in Pyridin überführen liess, und dass auch sein Monobromderivat analoger Umwandlungen wie der Hantzsch'sche Körper nicht fähig war. Und thatsächlich erwies sich das durch Einwirkung von Chlor auf Diketopentamethylen in der Kälte erhaltene Monochlorderivat als verschieden von dem von Hantzsch als Chlor-1.2-diketopentamethylen aufgefassten Körper; es wurde dagegen bei näherer Untersuchung als identisch mit dem von Hantzsch¹⁾ als 2-Chlor-1.3-diketopentamethylen angesprochenen Körper erkannt.

Diese Identität wurde in den physikalischen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Mischprobe, Löslichkeit etc.) und im chemischen Verhalten nachgewiesen. Die von Hantzsch für den als 2-Chlor-1.3-diketopentamethylen angesprochenen Körper gegebene Beschreibung stimmt vollkommen für das aus dem 1.2-Diketopentamethylen erhaltene Monochlorderivat. Die auf verschiedenem Wege erhaltenen Producte zeigen beide deutlich saure Eigenschaften, sind löslich in Alkali und kohlen sauren Alkalien, mit Alkali titrirbar und werden durch trocknes Ammoniakgas aus absolut-ätherischer Lösung als Ammoniumsalze gefällt. Auch ihr Verhalten gegen Brom und gegen Anilin ist ganz das gleiche.

Wenn auch Zweifel an der Constitution des durch Einwirkung von Chlor auf 1.2-Diketopentamethylen erhaltenen Körpers, an seiner Auffassung als 3-Chlor-1.2-diketopentamethylen:



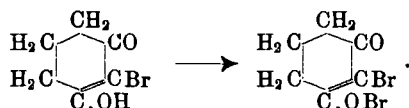
nicht wohl berechtigt schienen, habe ich mich doch bemüht, die Richtigkeit dieser Constitutionsauffassung nachzuweisen. Zwingende Beweise für die *o*-Diketonnatur konnten freilich bisher nicht erbracht werden. Mit *o*-Phenylendiamin trat zwar Reaction ein, diese führte aber zu ausserordentlich leicht verharzenden, nicht rein isolirbaren Pro-

¹⁾ Diese Berichte 22, 1261 [1889].

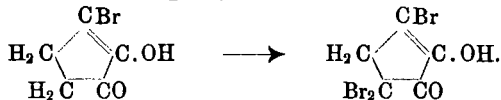
ducten. Auch die Oxydation ergab kein entscheidendes Resultat. Wasserstoffsperoxyd, das die normale Oxydation des 1.2-Diketopentamethylens ermöglichte, führte zu Bernsteinsäure, und analog verlief auch die Oxydation mit Permanganat und Chromsäure.

Argumente gegen die 1.3-Diketonformel konnten jedoch durch Vergleich seines Verhaltens (gegen Brom, Anilin und unterbromigsaures Alkali) mit dem der bekannten Monohalogen-derivate cyclischer 1.3-Diketone gewonnen werden. Dabei ergaben sich wesentliche Unterschiede, die in der folgenden Gegenüberstellung deutlich hervortreten.

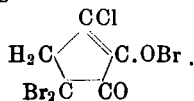
Verhalten gegen Halogen. Monohalogen-derivate cyclischer 1.3-Diketone (Monobromhydroresorcin, Chlordiketohydrinden) liefern mit Halogen Dihalogen-derivate¹⁾, die in Alkali nicht ohne Zersetzung löslich sind, aus Jodkalium Jod abscheiden und keine Eisenchlorid-Reaction zeigen, z. B.



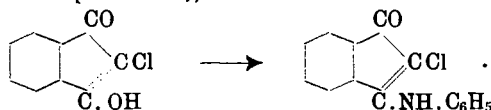
Monochlordiketopentamethylen dagegen (und ebenso Monobromdiketopentamethylen) geben in indifferenten Lösungsmitteln Trihalogen-derivate, die ohne Zersetzung alkalilöslich sind, aus Jodkaliumlösung kein Jod abscheiden und Eisenchlorid-Reaction zeigen²⁾, z. B.:



Erst bei weiterer Einwirkung von Brom in wässriger Lösung werden diese Trihalogen-derivate in Tetrahalogen-derivate übergeführt, die analoges Verhalten wie die Dihalogen-derivate der 1.3-Diketone zeigen und wie diese vermuthlich als Unterbromigsäureester zu formuliren sind, z. B.:



Verhalten gegen Anilin. Die Monohalogen-1.3-Diketone tauschen bei Einwirkung von Anilin das Halogen nicht gegen den Anilinrest aus und bilden Monoanil resp. Anilide³⁾, z. B.:

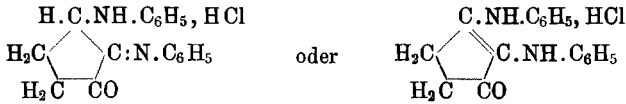


¹⁾ Vorländer und Kohlmann, Ann. d. Chem. 322, 242 [1902]; Zincke, diese Berichte 20, 3216 [1887]; 21, 498 2390 [1888].

²⁾ vergl. auch das dem Monochlorkörper entsprechende Dichlordiketopentamethylen. Hantzsch, diese Berichte 22, 1260 [1889].

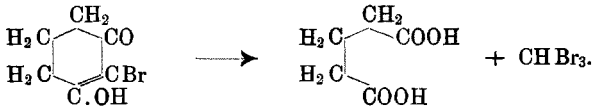
³⁾ Vorländer und Kohlmann, Ann. d. Chem. 322, 242 [1902]; Zincke, diese Berichte 20, 1271 [1887]; 21, 2394 [1888].

Monochlordiketopentamethylen tauscht dagegen das Halogen leicht gegen den Anilinrest aus¹⁾. Bei der Einwirkung von Anilin in essigsaurer Lösung entsteht unter gleichzeitiger Reaction einer Carbonylgruppe ein Dianilidoderivat, das in Form seines Chlorhydrats erhalten wird und vermuthlich die Constitution



besitzt.

Verhalten gegen unterbromigsaures Alkali. Monohalogenderivate cyclischer 1.3-Diketone werden durch unterbromigsaures Alkali unter Abspaltung von Bromoform resp. Trihalogen- und Tetrahalogen-Methan oxydirt, z. B.²⁾:



Chlordiketopentamethylen spaltet dagegen bei Einwirkung von unterbromigsaurem Alkali kein Trihalogen- oder Tetrahalogen-Methan ab.

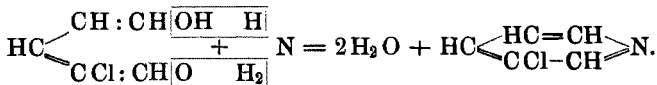
Es kann demnach wohl als sicher festgestellt gelten, dass dem Chlorirungsproduct des 1.2-Diketopentamethylens und somit auch dem von Hantzsch als 2-Chlor-1.3-diketopentamethylen aufgefassten Körper die *o*-Diketonformel (3-Chlor-1.2 diketopentamethylen) zukommt.

Daraus folgt weiter, dass dem von Hantzsch³⁾ als 3-Chlor-1.2-diketopentamethylen angesprochenen Isomeren eine andere Constitution zukommen muss, deren Feststellung noch aussteht. Nicht unwahrscheinlich dünkt mich die Annahme, dass in ihm ein ungesättigter Dialdehyd mit offener Kette, vermuthlich



vorliegt.

Ein Körper von dieser Constitution könnte alle von Hantzsch für die fragliche Verbindung angegebenen Reactionen zeigen. Er würde saure Eigenschaften besitzen, ein Diphenylhydrazon und Dianil bilden und durch Einwirkung von Ammoniak leicht in β -Chlorpyridin übergehen können:

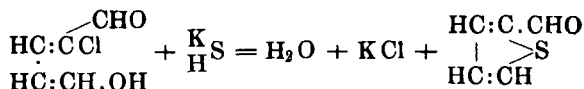


¹⁾ vergl. dagegen Ince, diese Berichte 23, 1479 [1890].

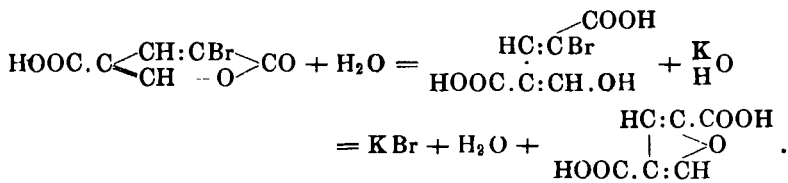
²⁾ Vorländer und Kohlmann, Ann. d. Chem. 322, 245 [1902].

³⁾ Hrn. Prof. Hantzsch selbst verdanke ich den Hinweis darauf, dass er die Constitution des Körpers nicht als sicher festgestellt betrachte.

Auch der leichte Uebergang in Thiophenalddehyd bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff wäre gut formulirbar:



und würde ein nahes Analogon in dem von Feist¹⁾ aufgefundenen Uebergang von Bromcumalinsäure in 2.4-Furandicarbonsäure bei Einwirkung von Alkali haben:



Vorläufige Versuche, Bromcumalinsäure durch Einwirkung von Schwefelalkali in Thiophendicarbonsäure überzuführen, hatten noch nicht den gewünschten Erfolg, und es gelang bisher auch nicht, den durch Condensation von Oxalester mit α -Chlorcrotonsäureester leicht erhältlichen Oxalchlorcrotonsäureester,

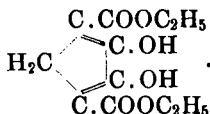


— dessen Constitution der oben für den Hantzsch'schen Chlorkörper angenommenen analog ist — durch Behandlung seiner Natriumverbindung mit Schwefelwasserstoff in ein Thiophenderivat überzuführen.

Die Versuche zur Constitutionsbestimmung des Hantzsch'schen »Chlor-1.2-diketopentamethylens« sollen in verschiedenen Richtungen fortgeführt werden.

Experimentelles ²⁾.

1.2-Diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäurediäthylester (Cyclopentadien-2.5-diol-1.2-dimethylsäure-3.5-diäthylester),



Der früher gegebenen Beschreibung ³⁾ von Darstellung und Eigenschaften dieses Esters seien folgende Ergänzungen hinzugefügt. Der Ester zeigt stark saure Eigenschaften: seine wässrig-alkoholische Lö-

¹⁾ Diese Berichte 34, 1993 [1901].

²⁾ Vergl. W. Dieckmann, Habilitationsschrift (München 1898).

³⁾ Diese Berichte 27, 965 [1894]; 32, 1931 [1899].

sung röthet blaues Lakmuspapier, er löst sich in verdünnten Alkalien und Sodalösung leicht auf und wird auch von Natriumacetat-Lösung besonders in der Wärme reichlich gelöst. Aus seiner absolut-ätherischen Lösung fällt trocknes Ammoniakgas das Ammoniumsalz als farbloses Krystallpulver aus. Gegen Alkali ist der Ester sehr beständig und wird selbst in der Wärme nur langsam unter Bräunung und schliesslicher Verharzung angegriffen. Verseifung zur freien Diketopentamethylendicarbonsäure gelang auch durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure ¹⁾ in der Kälte nicht, da unter Braunfärbung Verharzung eintrat.

Das in Wasser und besonders in überschüssiger Natronlauge schwer lösliche Dinatriumsalz des Esters wurde durch Zusatz von Natrium-Alkoholatlösung zu der Chloroformlösung des Esters in Form eines weissen krystallinischen Pulvers rein erhalten.

0.3502 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.1772 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{Na}_2$. Ber. Na 16.08. Gef. Na 16.89.

Ein durch Schütteln der ätherischen Lösung des Esters mit wässriger Natronlauge dargestelltes Präparat enthielt nach dem Trocknen im Exsiccator $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, das bei $130-135^\circ$ abgegeben wurde.

0.1800 g Sbst. (exsiccator trocken): 0.015 g H_2O , 0.0825 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Na}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 8.62, Na 14.96.

Gef. „ 8.33, „ 14.63.

Die Erdalkalisalze und Metallsalze des Esters werden durch Fällen der Alkalisalz-Lösungen oder direct durch Schütteln der ätherischen Ester-Lösung mit den Lösungen der Acetate als voluminöse, sehr schwer lösliche Niederschläge erhalten.

Das so erhaltene Eisensalz bildet ein dunkelbraunrothes, krystallinisches Pulver, das mit violetter Färbung in Aether spurenweise löslich ist. Das hellgrüne, krystallinische, in allen Lösungsmitteln fast unlösliche Kupfersalz schmilzt bei etwa 230° .

0.2775 g Sbst. (bei 120° getr.): 0.0717 g CuO .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Cu}$. Ber. Cu 20.79. Gef. Cu 20.61.

Das Osazon ²⁾ wurde durch Erwärmen des Esters mit Phenylhydrazin in ätherischer oder alkoholischer Lösung erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es feine gelbe Nadelchen vom Schmp. 112° . Schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in Chloroform.

¹⁾ Vergl. Darstellung der freien Ketipinsäure Fittig, Daimler und Keller, Ann. d. Chem. 249, 190.

²⁾ Ueberführung in das entsprechende Diphenylpyrazolonderivat gelang hier ebenso wenig wie bei dem Phenylhydrazon des β -Ketopentamethylendicarbonsäureesters.

0.1772 g Sbst.: 21.8 ccm N (13°, 719 mm).

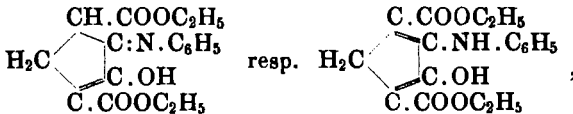
$C_{23}H_{26}O_4N_4$. Ber. N 13.27. Gef. N 13.70.

Das Phenazin des 1.2-Diketopentamethylen-3.5-dicarbon säureesters scheidet sich beim Erwärmen des Esters mit *o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung nach kurzer Zeit in feinen, gelben Krystallnadeln aus und schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 204°. Schwer löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Chloroform. Die Lösungen zeigen schöne, grüne Fluorescenz. Concentrirte Salz- und Schwefel-Säure lösen mit der für Chinoxalinderivate charakteristischen, intensiv rothen Farbe, die beim Verdünnen mit Eisessig bestehen bleibt, aber durch Wasser zerstört wird.

0.2492 g Sbst.: 19.2 ccm N (11°, 731 mm).

$C_{17}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 8.91. Gef. N 8.84.

Das Monoanil resp. Monoanilid,



wurde durch etwa $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen des Esters mit überschüssigem Anilin in alkoholisch-essigsaurer Lösung erhalten.

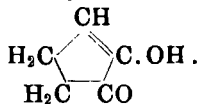
Aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es gelbliche Krystalle vom Schmp. 107°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroïn. Eisenchlorid erzeugt in der Lösung intensiv rothbraune Färbung. Löst sich ziemlich leicht in Sodälösung auf und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt.

0.2136 g Sbst.: 8.1 ccm N (11°, 718 mm).

$C_{17}H_{19}O_5N$. Ber. N 4.42. Gef. N 4.27.

Ein Dianilid konnte auch bei längerem Erwärmen mit überschüssigem Anilin in alkoholischer Lösung nicht erhalten werden.

1.2-Diketopentamethylen (Cyclopenten-2-on-1-ol-2),



Wird ebenso glatt wie nach der früher gegebenen Darstellungsmethode¹⁾ durch etwa zweistündiges Kochen des 1.2-Diketopentamethylen-3.5-dicarbon säureesters mit der etwa vierfachen Menge (ca. 20-procentiger Schwefelsäure erhalten. Die Ausbeute beträgt etwa 60 pCt. der Theorie. Die farblosen Krystalle vom Schmp. 55—56°

¹⁾ Diese Berichte 30, 1470 [1897].

halten sich im geschlossenen Gefäß lange Zeit unverändert und zerfließen auch an der Luft nur allmählich unter Braunfärbung.

Auf der Haut erzeugt das Diketon erst nach einiger Zeit auftretende, sehr hartnäckig anhaftende, schwarze Flecke. Seiner früher gegebenen Beschreibung sei hinzugefügt, dass es den charakteristischen, chinonartigen Geruch der aliphatischen 1.2-Diketone nur in sehr abgeschwächtem Grade zeigt und mit Wasserdämpfen schwerer als die aliphatischen *o*-Diketone flüchtig ist.

Molekulargewichtsbestimmung: Ber. M 98. Gef. M 104.

In 18.64 g Eisessig bewirkten: 0.0968 g eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.19^o,
 0.1838 g » » » 0.37^o,
 0.2692 g » » » 0.54^o.

Auch das durch wiederholte Destillation im Vacuum, Lösen in Schwefelkohlenstoff und Fällen mit Ligroin gereinigte Diketon zeigt selbst in ätherischer Lösung deutlich rothviolette Eisenchloridreaction und röthet blaues Lakmuspapier intensiv. Aus Fehling'scher Lösung scheidet sich bei Zusatz des Diketons langsam in der Kälte, schneller in der Wärme Kupferoxydul ab, ammoniakalische Silberlösung wird momentan geschwärzt. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die absolut ätherische Lösung fällt sogleich ein weisser Niederschlag des Ammoniumsalses aus, das sich ebenso wie das durch Fällung der ätherischen Lösung mit alkoholischem Natriumalkoholat erhältliche Natriumsalz sehr schnell unter Schwärzung zersetzt.

Die beim Uebergiessen des Diketons mit Natriumbisulfitlösung unter starker Erwärmung entstehende Bisulfitverbindung ist leicht löslich in Wasser und wurde nicht rein dargestellt.

Die bei den Hydroresorcinen so leicht und glatt eintretende Condensation mit Formaldehyd¹⁾ bleibt bei dem 1.2-Diketopentamethylen aus.

Oxydation des 1.2-Diketopentamethylens.

Permanganatlösung wird beim Eintropfen in die Lösung des Diketons momentan entfärbt und oxydirt auch in der Kälte (und bei starker Verdünnung direct zu Bernsteinsäure).

Normale Oxydation zu Glutarsäure gelang durch Wasserstoffsuperoxyd. Während 10-procentige schwach salzsaure Wasserstoffsuperoxydlösung auf das Diketon nicht einwirkt, trat auf Zusatz überschüssiger Sodalösung unter vorübergehender Braunfärbung der Mischung, starker Erwärmung und Kohlensäureentwicklung Oxydation ein, deren Ende nach kurzer Zeit an dem Aufhören der Kohlensäureentwicklung erkennbar ist. Der auf dem Wasserbade stark eingengten und dann mit überschüssiger Schwefelsäure versetzten Lösung

¹⁾ Vorländer und Kalkow, Ann. d. Chem. 309, 348 [1899].

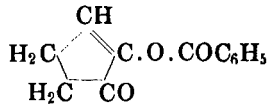
entzog Aether reichliche Mengen Glutarsäure, die auch nach dem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff-Chloroform-Gemisch den etwas zu niedrigen Schmp. 94° zeigte. Durch Ueberführung in Glutarimid (Schmp. 151°) und das charakteristische Zinksalz wurde die Säure als Glutarsäure identificirt.

0.2200 g Sbst.: 0.8690 g CO₂, 0.1178 g H₂O.
 C₅H₈O₄. Ber. C 45.46, H 6.06.
 Gef. » 45.74, » 5.95.

Analyse des Zinksalzes:

0.3808 g Sbst.: 0.1581 g ZnO.
 C₅H₆O₄Zn. Ber. Zn 33.33. Gef. Zn 33.32.

Mit Acetylchlorid reagirt das Diketon unter starker Erwärmung und Salzsäureabspaltung. Während aber das Acetylderivat nicht krystallisirt erhalten wurde, gelang es leicht, durch Erwärmen mit Benzoylchlorid und Pyridin in ätherischer Lösung das Benzoylderivat

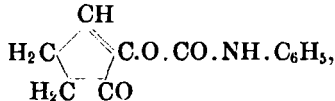


darzustellen, Nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol farblose Krystalle vom Schmp. 72—73°. Schwer löslich oder unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Sodalösung, von Natronlauge allmählich unter Braunfärbung und Abspaltung von Benzoësäure gelöst. Durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

0.1820 g gaben 0.4745 g CO₂, 0.0827 g H₂O.
 C₁₂H₁₀O₃. Ber. C 71.28, H 4.95.
 Gef. » 71.10, » 5.05.

Das

Phenylurethan (Carbanilido-1.2-Diketopentamethylen),



wurde nach Erwärmen des Diketons mit Phenylisocyanat in Benzollösung bis zum Verschwinden des Cyanatgeruches beim Erkalten in farblosen Krystallen abgeschieden, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 122° schmolzen. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, etwas schwerer in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser und Ligroïn. Gegen Alkohol und Wasser ziemlich beständig. Zeigt keine Eisenchloridreaction.

0.2311 g Sbst.: 0.5650 g CO₂, 0.1081 g H₂O. — 0.2005 g Sbst.: 12 ccm N (11°, 728 mm).

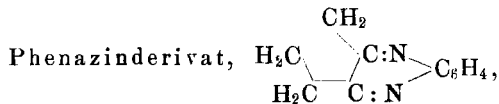
C₁₂H₁₁O₃N. Ber. C 66.36, H 5.07, N 6.45.
 Gef. » 66.67, » 5.19, » 6.83.

Das schon früher¹⁾ kurz beschriebene Dioxim entsteht langsam schon bei Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf die wässrige Lösung des Diketons; beschleunigt und vervollständigt wird seine Bildung durch Zusatz von Natriumacetat oder Alkali in genau berechneter Menge. Bei Anwendung von überschüssigem Alkali auch Bicarbonat, tritt weitgehende Zersetzung unter Schwärzung ein. In verdünntem Alkali löst sich das Dioxim farblos auf; auch in verdünnten Mineralsäuren ist es etwas reichlicher löslich als in Wasser, erleidet aber leicht Zersetzung unter Abspaltung von Hydroxylamin. Ein krystallisirtes Chlorhydrat konnte nicht erhalten werden. Fehling'sche Lösung wird grün gefärbt, aber erst beim Erwärmen unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt.

Ein Monoxim war nicht darstellbar.

Osazon und Monoanil sind früher²⁾ schon beschrieben. Das bei 112—113° schmelzende Monoanil ist sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Aether. In verdünnten Mineralsäuren löst es sich etwas reichlicher als in Wasser, durch concentrirte Salzsäure wird es unter Abspaltung von Anilin zerstört. Einwirkung von Jodäthyl und Natriumäthylat und darauf folgende Spaltung mit concentrirter Salzsäure ergab kein Aethylanilin, dessen Bildung zu erwarten wäre, wenn der Verbindung die Constitution eines Anilids zukäme.

Das



schied sich aus der mit *o*-Phenylendiamin in geringem Ueberschuss versetzten wässrig-alkoholischen Lösung des Diketons nach kurzem Erwärmen der Mischung beim Erkalten in Krystallnadeln aus. Farblose Krystallnadeln aus verdünntem Alkohol oder Wasser, Schmp. 102—103°. Unzersetzt destillirbar, Sdp. ca. 290°.

0.1958 g Sbst.: 0.5595 g CO₂, 0.1070 g H₂O. — 0.1920 g Sbst.: 28 ccm N (12°, 728 mm).

C₁₁H₁₀N₂. Ber. C 77.65, H 5.88, N 16.47.

Gef. » 77.94, » 6.07, » 16.57.

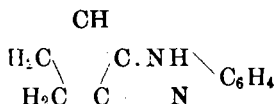
Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin. In kaltem Wasser schwer löslich. Bei etwa 70° hat die Löslichkeit in Wasser ein Maximum; eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung trübt sich sowohl bei Abkühlung wie auch beim weiteren Erhitzen unter Abscheidung des Azins. Concentrirte Schwefelsäure löst das Azin mit rothgelber Farbe, verdünnte Mineral-

¹⁾ Diese Berichte 30, 1470 [1897].

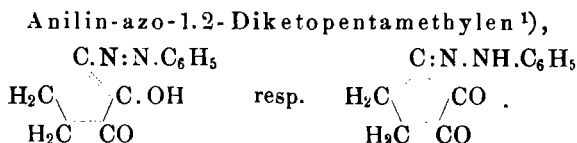
²⁾ Diese Berichte 30, 1472 [1897].

säuren geben anfangs farblose Lösungen, die nach einiger Zeit besonders beim Erwärmen unter Zersetzung intensiv blaugrün gefärbt werden. Concentrirte Salzsäure färbt sofort intensiv blaugrün.

Diese an manche Hydrophenazine erinnernde Empfindlichkeit gegen Säuren schien mir anfangs auf das Vorliegen eines isomeren Productes



hinzudeuten. Weitere Anhaltspunkte zu Gunsten dieser Auffassung konnten jedoch nicht gewonnen werden. Acylierung konnte weder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid noch durch Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin erzielt werden; ebenso blieb das Phenazinderivat auch bei Einwirkung von salpetriger Säure unverändert und bildete kein Nitrosamin.



Diazobenzol kuppelt mit 1.2-Diketopentamethylen in essigsaurer Lösung unter sofortiger Abscheidung der Azoverbindung in Form eines ziegelrothen, krystallinischen Niederschlags. Die Azoverbindung löst sich in Eisessig, Alkohol, Essigester mit rothgelber Farbe, ist aber in Lösung leicht veränderlich und schlecht umkrystallisirbar. Das direct erhaltene Product schmilzt bei etwa 130°. Von verdünnten Alkali- und Alkalicarbonat-Lösungen wird es leicht gelöst. Die anfangs rothgelben Lösungen scheiden beim Ansäuern den Azokörper unverändert ab, werden aber schnell unter Zersetzung missfarbig.

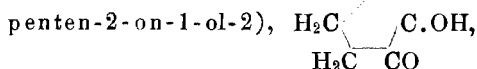
0.1769 g Sbst.: 0.4232 g CO₂, 0.0810 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 18.4 ccm N (13°, 722 mm).

C₁₁H₁₀O₂N₂. Ber. C 65.35, H 4.95, N 13.86.
Gef. » 65.39, » 5.09, » 13.09.

Concentrirte Schwefelsäure löst mit anfangs rothgelber Farbe, die allmählich beim Stehen, momentan auf Zusatz von etwas Eisenchlorid oder Kaliumbichromat in Blau übergeht (Bülow'sche Reaction).

¹⁾ Ueber die Constitution vergl. Bülow, diese Berichte 31, 3123 [1898]; 32, 2638 [1899]; 35, 920, 2187 [1902], sowie Farmer und Hantzsch, diese Berichte 32, 3089 [1899].

3-Chlor-1.2-diketopentamethylen (Chlor-3-cyclo-
C.Cl



wird erhalten durch Einwirkung von Chlor auf das 1.2-Diketopentamethylen in der Kälte sowohl in indifferenten Lösungsmitteln als auch in Wasser. Dabei scheint ähnlich wie bei der Einwirkung von Brom auf 1.3-Diketohexamethylen¹⁾ in der ersten Phase Addition des Halogens an die Doppelbindung einzutreten, und dieses nicht fassbare Additionsproduct erst allmählich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung des Chlordiketopentamethylens zu zerfallen.

Zur Darstellung des Chlorderivates wird zweckmässig Chlorgas in die wässrige Lösung des Diketons unter Eiskühlung eingeleitet, bis die Gewichtszunahme etwa der auf 1 Molekül Chlor berechneten entspricht. Aus der zunächst klar bleibenden Lösung scheiden sich allmählich Krystalle des Monochlordiketons aus, deren Abscheidung durch Erwärmen und noch mehr durch Zusatz von Natriumacetatlösung beschleunigt und vervollständigt wird. Das gleiche Product hinterbleibt auch beim Verdunsten der mit einem Mol.-Gew. Chlor versetzten Lösung des Diketons in Tetrachlorkohlenstoff und wird auch erhalten durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf das Diketon in wässriger Lösung, wobei es sich langsam in der Kälte, schneller nach gelindem Erwärmen abscheidet.

Die auf verschiedenem Wege gewonnenen Producte erwiesen sich als vollkommen identisch unter einander und mit dem von Hantzsch²⁾ als Chlor-1.3-diketopentamethylen angesprochenen Körper. Der bei 139° (nach Hantzsch bei 137°) liegende Schmelzpunkt blieb bei der Mischprobe constant.

0.1950 g Sbst.: 0.3240 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 0.1686 g AgCl. — 0.1881 g Sbst.: 0.2058 g AgCl.

C₅H₅O₂Cl. Ber. C 45.45, H 3.79, Cl 26.79.

Gef. » 45.33, » 3.98, » 26.49, 27.05.

Bei der Titration verhält sich das Chlordiketopentamethylen wie eine einbasische Säure:

0.0984 g Sbst. (Hantzsch'scher Körper) brauchen zur Neutralisation (Indicator Phenolphthalein) 7.4 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-KOH (ber. 7.4 ccm). — 0.1030 g Sbst. (aus Diketon) brauchen 7.7 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-KOH (ber. 7.8 ccm).

Chlordiketopentamethylen ist leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv braunroth gefärbt. Der von

¹⁾ Vorländer und Kohlmann, Ann. d. Chem. 322, 240 [1902].

²⁾ Vergl. oben und Hantzsch, diese Berichte 22, 1261 [1889].

Hantzsch für das vermeintliche Chlor-1.3-diketopentamethylen gegebenen Beschreibung¹⁾, die für das Monochlor-1.2-diketopentamethylen vollkommen stimmt, ist nur wenig hinzuzufügen. Trocknes Ammoniakgas fällt aus der absolut-ätherischen Lösung des Chlordiketons momentan einen farblosen Niederschlag des Ammoniumsalzes, Natriumalkoholat ein farbloses, krystallinisches Natriumsalz, das sich nur langsam etwas bräunt. Die Lösung des Chlordiketons in der berechneten Menge Kalilauge hinterlässt beim Abdunsten im Exsiccator das Kaliumsalz als braungefärbte Krystallmasse. In Wasser ist es leicht löslich, die Lösung giebt die von Hantzsch beschriebenen Fällungen mit Metallsalzen und wird durch Säuren unter Abscheidung des Chlordiketons zerlegt. In überschüssigem, wässrigem Ammoniak ist das Chlordiketon klar löslich; beim Verdunsten der Lösung im Exsiccator tritt weitgehende Dissociation unter Rückbildung des freien Chlordiketons ein. Der Rückstand ist nur zum kleinen Theil leicht löslich in Wasser und zeigt saure Reaction.

Mit Diazobenzol tritt in essigsaurer Lösung keine Kuppelung ein. Unterbromigsaures Alkali bewirkt bei Einwirkung auf die sodaalkalische Lösung des Chlordiketons keine Abscheidung von Bromform resp. Chlordibrommethan. Wasserstoffsperoxyd in 10-volumprocentiger Lösung greift in neutraler Lösung auch beim Erwärmen nicht an und oxydirt in alkalischer Lösung zu Bernsteinsäure.

Bromirung des 3-Chlor-1.2-diketopentamethylens.
Chlordibrom-1.2-diketopentamethylen.

Beim Erwärmen des Chlordiketons mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung tritt unter Bromwasserstoffentwicklung bis zum Verbrauch von 2 Mol.-Gew. Brom Entfärbung ein. Das Bromirungsproduct hinterbleibt beim Abdampfen des Lösungsmittels in farblosen Krystallen, die nach dem Umkrystallisiren aus Tetrachlorkohlenstoff oder Wasser nicht ganz scharf bei 121—122° schmelzen. Die Analyse ergab den für ein Chlordibromdiketopentamethylen berechneten Halogengehalt.

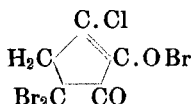
0.0895 g Sbst.: 0.1600 g Halogensilber.

$C_5H_3O_2ClBr_2$. Ber. Hlg 67.27. Gef. Hlg 67.28.

Gleicht im Habitus vollkommen dem Chlordiketopentamethylen. Löslich in Alkali, scheidet aus Jodkalium-Lösung kein Jod ab, zeigt rothbraune Eisenchloridreaction. Bei Zusatz von Brom zu der wässrigen Lösung des Chlordibromdiketons tritt bis zum Verbrauch von

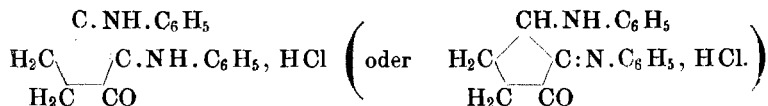
¹⁾ Diese Berichte 22, 1261 [1889].

1 Mol.-Gew. Brom Entfärbung ein. Die Lösung hinterlässt beim Abdunsten oder Abdampfen auf dem Wasserbade farblose Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei ca. 80° schmelzen und keine Eisenchloridreaction zeigen. Unlöslich in Sodalösung werden sie unter Bildung von unterbromigsaurem Salz von Alkali schon in der Kälte gelöst und machen aus Jodkaliumlösung Jod frei. Diese Eigenschaften des Bromirungsproductes machen es wahrscheinlich, dass es analog den von Vorländer und Kohlmann¹⁾ studirten Dibromhydroresorcinen als Chlortribromdiketopentamethylen von der Constitution:



aufzufassen ist.

3-Anilido-1.2-diketopentamethylen-2-monoanil-chlorhydrat
(Dianilino-2.3-cyclopenten-2-on-1-chlorhydrat),



Eine Lösung des 3-Chlor-1.2-diketopentamethylens²⁾ in Eisessig färbt sich auf Zusatz einer essigsauen Lösung von Anilin (2 Mol.) gelb und scheidet allmählich in der Kälte, im Verlauf weniger Minuten beim Erwärmen im Wasserbade, gelbe Krystallblättchen in reichlicher Menge ab, die nach dem Umkrystallisiren aus viel Eisessig oder Wasser bei etwa 260° nach vorhergehender Bräunung unter völliger Zersetzung schmelzen. Das gleiche Product entsteht, wenn auch weniger glatt, in verdünnt-essigsauer Lösung. Sehr schwer löslich in Benzol und Ligroin, etwas leichter in Chloroform und Alkohol. In Wasser nur in der Wärme reichlich löslich.

Das zunächst als Dianil des Chlordiketons angesprochene Product erwies sich bei näherer Untersuchung als Chlorhydrat des Anilido-Diketopentamethylen-monoanils. In seiner wässrigen Lösung erzeugt Silbernitrat momentan eine Fällung von Chlorsilber. Als Chlorhydrat ist es direct nach der Volhard'schen Methode mit Silbernitrat titrirbar.

¹⁾ Ann. d. Chem. 322, 242 [1902].

²⁾ Der Versuch wurde mit dem durch Chlorirung des Diketopentamethylens und ebenso mit dem nach Hautzsch erhaltenen Chlordiketon ausgeführt.

0.1394 g Sbst.: 4.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung (ber. 4.4). — 0.1766 g Sbst.: 0.0835 g AgCl. — 0.1866 g Sbst.: 0.4642 g CO₂, 0.1011 g H₂O. — 0.2016 g Sbst.: 17.6 ccm N (23°, 716 mm).

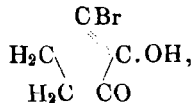
C₁₇H₁₇ON₂Cl. Ber. C 67.85, H 5.70, N 9.34, Cl 11.79.

Gef. » 67.84, » 6.06, » 9.47, » 11.82.

Alkali fällt aus der Lösung des Chlorhydrats die freie Base als gelbrothen, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser und Aether sehr schwer, leichter in Benzol und Alkohol löslich ist und durch Salzsäure wieder in das ursprüngliche Chlorhydrat übergeführt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorhydrat mit gelber Farbe unter Abspaltung von Salzsäure.

Wie Anilin verhält sich auch *p*-Toluidin gegen 3-Chlor-1.2-diketopentamethylen; das Toluidinderivat scheidet sich auch aus der verdünnt essigsäuren Lösung in reichlichen Mengen ab. Monomethylanilin scheint nach vorläufigen Versuchen nur unter Ersatz des Chlors zu reagiren. *o*-Phenylendiamin tritt in eisessigsaurer Lösung ebenfalls mit dem Chlordiketon in Reaction; die Lösung färbt sich allmählich tief braunroth und scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen dunklen, krystallinischen Niederschlag ab, dessen leichte Zersetzlichkeit bisher die Isolirung eines einheitlichen Productes vereitelte.

3-Brom-1.2-diketopentamethylen
(Brom-3-cyclopenten-2-on-1-ol-2),

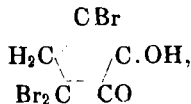


entspricht in Bildung und Eigenschaften vollkommen dem 3-Monochlor-1.2-diketopentamethylen. Schmp. 155°. Das analysirte Product zeigte (wohl infolge geringer Beimengung des Tribromdiketons) etwas zu hohen Bromgehalt.

0.2008 g Sbst.: 0.2247 g AgBr.

C₅H₅O₂Br. Ber. Br 45.18. Gef. Br 47.62.

3.5.5-Tribrom-1.2-diketopentamethylen
(Tribrom-3.5.5-cyclopenten-2-on-1-ol-2),



entsteht beim Erwärmen des Diketons mit überschüssigem Brom in indifferenten Lösungsmitteln. Aus Wasser, Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bildet es farblose Krystalle vom

Schmp. 155⁰, die in ihrem Habitus dem Monochlor- und Chlordibrom-Diketon völlig gleichen. Auch das chemische Verhalten (gegen Eisenchlorid, Alkali, Ammoniak, Jodkalium etc.) ist dem des Monochlorderivates vollkommen analog.

0.2355 g Sbst.: 0.3952 g AgBr. — 0.2328 g Sbst.: 0.1550 g CO₂, 0.0196 g H₂O. — 0.2609 g Sbst.: 0.1715 g CO₂, 0.0200 g H₂O.

C₅H₃O₂Br₃. Ber. C 17.91, H 0.89, Br 71.64.
Gef. » 18.17, 17.93, » 0.94, 0.85, » 71.42.

Hrn. Dr. Siegfried Haeckel spreche ich für die mir bei einem Theil der Versuche geleistete Unterstützung meinen besten Dank aus.

538. H. Decker und B. Solonina: Zur Kenntniss der Nitrosophenolfarbstoffe.

[Erste Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. August 1902.)

Allgemeines.

Die Farbstoffbildung der Phenole mit salpetriger Säure ist längst unter dem Namen der Liebermann'schen Reaction¹⁾ bekannt, doch sind die einfachsten Nitrosophenolfarbstoffe bis heute nicht mit Sicherheit in reinem Zustande isolirt und in ihrer Constitution bestimmt worden. Im Folgenden sind Versuche in der Thymolreihe beschrieben, die im Wesentlichen eine Bestätigung bringen der von Baeyer und Caro²⁾ angedeuteten und von Nietzki³⁾ auf Grund der von ihm entdeckten Bildung von Oxazinfarbstoffen aus Resorcinderivaten ausgesprochenen Vermuthung, die Nitrosopharbstoffe seien die einfachsten Indophenole (nach Möhlau's Nomenclatur) oder Chinonphenolimide.

Bei der Untersuchung einer von Kehrmanu und Messinger⁴⁾ aus Thymoläthyläther und rother Salpetersäure dargestellten Verbindung waren Kehrmanu und Solonina⁴⁾ zu verschiedenen Derivaten gelangt, in welchen sie Azoxoniumverbindungen vermutheten, als der Erstere, an der Fortsetzung der Arbeit verhindert, uns in freundlicher Weise dies Gebiet überliess.

Die erwähnte Verbindung erwies sich als ein eigenthümliches tertiäres Oxoniumnitrat eines Indophenoloxyddiäthyläthers, das man salpetersaures Thymochinoniumäthylnitrat-thymoläthylätherimidoxyd be-

¹⁾ Diese Berichte (Lex) 3, 457 [1870]; 7, 247, 287, 806, 1098 [1874].

²⁾ Diese Berichte 7, 963 [1874].

³⁾ Nietzki, Handbuch, 4. Aufl., S. 211.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 1626 [1901].