

Minuten unter Rückfluss gekocht. Man filtrirt nun vom ausgeschiedenen Chlornatrium ab und fügt das Filtrat zu einer alkoholischen Lösung von 2 g Benzyl-*o*-carbonsäureacetessigester hinzu. Erhitzt man die Reaktionsflüssigkeit eine halbe Stunde zum Sieden, so scheidet sich dabei das gebildete Condensationsproduct in feinen weissen Nadeln aus. Lässt man dann das Ganze nach Zusatz von etwas Wasser über Nacht stehen und filtrirt den abgeseugten und gewaschenen Niederschlag aus Alkohol oder Eisessig um, so ist das Pyrazolon analysenrein. Ausbeute gut.

Sein Schmelz- und Zersetzungspunkt liegt bei 181°. Erhitzt man langsam einige Grade höher, so erstarrt der Inhalt des Schmelzpunktbestimmungsröhrchens wieder und zersetzt sich vollständig beim Erhitzen auf über 200°. Aus seiner sodaalkalischen Lösung wird die Verbindung durch Zusatz überschüssiger Essigsäure langsam, schneller durch Salzsäure, wieder krystallinisch gefällt.

0.1167 g Sbst.: 0.2414 g CO<sub>2</sub>, 0.0531 g H<sub>2</sub>O. — 0.1154 g Sbst.: 0.2387 g CO<sub>2</sub>, 0.0498 g H<sub>2</sub>O. — 0.0957 g Sbst.: 13.1 ccm N (24°, 739 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 56.73, H 4.73, N 15.29.  
Gef. » 56.41, 56.41, » 5.10, 4.83, » 15.30.

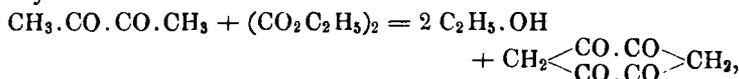
### 331. Otto Diels und Georg Plaut: Ueber die Verwendbarkeit der Oximäther für Condensationen.

[Aus dem I. Chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Mai 1905.)

Die aliphatischen 1.2-Diketone nehmen unter den Ketonen eine ganz besondere Stellung ein, denn sie werden sowohl von Alkalien, wie von starken Säuren leicht verändert. Diese Empfindlichkeit gegen die genannten Reagentien ist zweifellos die Ursache, dass die Condensation der 1.2-Diketone mit Estern, Aldehyden und ähnlichen Substanzen bisher kaum untersucht worden ist, obwohl die Reaktionsproducte in mancher Hinsicht von erheblichem Interesse sein dürften.

So lässt sich — um nur ein Beispiel anzuführen — bei der Condensation von Diacetyl mit Oxalester die Bildung von Tetraketohexamethylen erwarten:



ein Vorgang, der bis jetzt nicht realisirt werden konnte. Zwar hat O. Diels<sup>1)</sup> vor mehreren Jahren festgestellt, dass sich Diacetyl und Oxalester unter der Wirkung wasserfreien Natriumäthylates mit einander vereinigen lassen; allein das einzige, fassbare Reaktionsproduct

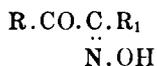
<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 957 [1903].

erwies sich nicht als Tetraketohexamethylen, sondern als der Diäthylester der Octantetron-(2.4.5.7)-disäure-(1.8) von der Formel:



Die Ausbeute an dieser Verbindung ist recht gering, da offenbar ein grosser Theil des Diketons durch das Natriumäthylat eine Selbstcondensation erleidet und dadurch der Einwirkung des Oxalesters entzogen wird. Auch die Anwendung anderer Condensationsmittel, wie Piperidin oder Diäthylamin, führte nicht zum Ziele, und alle Versuche scheiterten an der grossen Empfindlichkeit der Diketone auch gegen diese Agentien. —

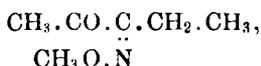
Weiter wurde die Verwendbarkeit der Isonitrosoketone vom Typus



für Condensationszwecke geprüft und zu diesem Zwecke das Monoxim des Acetylpropionyls in alkalischer Lösung mit Benzaldehyd behandelt; allein unter den gewählten Versuchsbedingungen liess sich die Bildung eines Condensationsproductes nicht beobachten.

Ein unerwartet günstiges Resultat wurde indessen erhalten, als statt der freien Isonitrosoketone ihre Methyläther zur Anwendung kamen. Diese Verbindungen werden nach der Vorschrift von Ceresole<sup>1)</sup> aus den Isonitrosoketonen durch Behandlung mit Jodmethyl und Natriummethylat in schlechter Ausbeute gewonnen. Viel zweckmässiger ist es, die wässrig alkalische Lösung des Isonitrosokörpers mit Jodmethyl in der Wärme zu behandeln oder mit Dimethylsulfat zur Reaction zu bringen. Nach beiden Methoden lassen sich die Oximäther in recht guter Ausbeute darstellen, sodass z. B. der Methyläther des jetzt so ausserordentlich leicht zugänglichen Diacetylmoxims in beliebigen Quantitäten zur Verfügung steht. Hierüber soll später berichtet werden. —

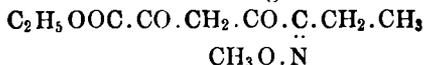
Die vorliegende Mittheilung beschäftigt sich mit der Beschreibung einer Condensation von Oxalester mit dem Methyläther des Isonitrosomethylpropylketons:



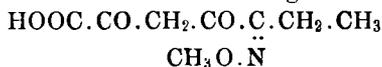
welche sich unter der Wirkung von wasserfreiem Natriumäthylat leicht und glatt vollzieht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 833 [1883].

Hierbei wird zweifellos — wie bei analogen Reactionen — der Rest des Oxalesters in die dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe eingreifen, sodass der neuen Verbindung die Formel:



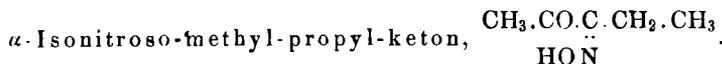
zukommt. Sie wird durch Natriumäthylat in der Wärme leicht in das Natriumsalz einer Säure umgewandelt, die nach dem Ergebniss der Analyse das normale Verseifungsproduct des soeben erwähnten Esters vorstellt und demnach die Zusammensetzung:



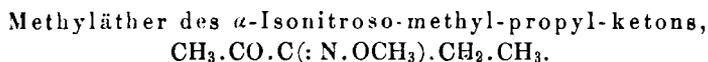
besitzt.

Ob sich unter anderen Versuchsbedingungen ein intramolekularer Ringschluss ermöglichen lässt, müssen weitere Versuche zeigen.

Die vorliegende Mittheilung soll nur das Princip der Condensationsmethode an einem Beispiele erläutern. Das genauere Studium der Condensation von Estern und Aldehyden mit 1.2-Diketonen, sowie die weitere Bearbeitung der Reactionsproducte behalten wir uns vor.



Die Darstellung grösserer Quantitäten dieser Verbindung gelingt am besten nach folgendem Verfahren: 100 g Aethylacetessigester werden in der von Pechmann<sup>1)</sup> beschriebenen Weise verseift und mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure nitrosirt. Nach beendigter Umsetzung wird die saure Lösung des Isonitrosokörpers wie derholt mit grossen Mengen Aether ausgeschüttelt, die vereinigten Aetherauszüge mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und die Aetherlösung durch Destillation bis auf ein Volumen von etwa 50 ccm recht langsam concentrirt. Der gelbe, flüssige Rückstand wird dann in eine flache Schale gebracht und der Rest des Aethers im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur völlig verjagt. Man gewinnt so den Isonitrosokörper als schwach gelblich gefärbte Krystallmasse in einer Ausbeute von 68 g (= 94 pCt. der Theorie). Zur völligen Reinigung muss die Verbindung aus siedendem Petroläther umgelöst werden. Sie besitzt dann eine rein weisse Farbe und schmilzt bei 53—55°.



3 g reines Isonitrosomethylpropylketon werden in 26.5 ccm Normal-Kalilauge gelöst und mit 5 g frisch destillirtem Jodmethyl im Ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 3954 [1891].

schlussrohr 15 Stunden bei etwa 100° geschüttelt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mehrmals ausgeäthert, die Aetherlösung mit verdünnter Lauge geschüttelt, um ihr unveränderten Isonitrosokörper zu entziehen und schliesslich mit Kaliumcarbonat getrocknet. Beim vorsichtigen Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die neue Verbindung als braun gefärbte Flüssigkeit, welche am besten direct bei vermindertem Druck destillirt wird. Der Siedepunkt liegt bei 53–54° (32 mm) und bei 47–48° (25 mm). Wird die Vacuumdestillation nochmals wiederholt, so ist die Substanz analysenrein.

0.1521 g Sbst.: 0.3115 g CO<sub>2</sub>, 0.1169 g H<sub>2</sub>O. — 0.1483 g Sbst.: 0.3040 g CO<sub>2</sub>, 0.1146 g H<sub>2</sub>O. — 0.1763 g Sbst.: 17.5 ccm N (19°, 773 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 55.81, H 8.52, N 10.85.

Gef. » 55.85, 55.90, » 8.59, 8.64, » 11.57.

Die Ausbeute an reinem Methyläther beträgt 40–50° der Theorie, und es ist zweckmässig, eine Reihe von Einschlussrohren — die in der eben beschriebenen Weise beschickt sind — mit einander zu vereinigen und in einem gemeinsamen Bade, am besten in dem von E. Fischer empfohlenen Wasserbade mit Schütteleinrichtung, zu schütteln. Der Methyläther stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vor, welche das Licht stark bricht und einen angenehmen, an Acetal erinnernden Geruch besitzt.

Aethylester des Heptantrion-[3.4.6]-säure-[7]-oximäthers-[3],  
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> OOC.CO.CH<sub>2</sub>.CO.C(:N.OCH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.

3.5 g frisch destillirter Oxalester wird mit absolutem Aether vermischt und eine ebenfalls ätherische Suspension von frisch dargestelltem, bei 200° von Alkohol befreitem Natriumäthylat (aus 0.5 g Natrium) unter Abkühlung durch Eis hinzugefügt. Dieses Gemisch wird etwa ¼ Stunde sich selbst überlassen und dann mit einer ätherischen Lösung von 3 g des oben beschriebenen Methyläthers langsam vermischt. Man beobachtet hierbei zunächst eine Gelbfärbung, welche schliesslich in grün umschlägt, und die Reaction vollendet sich in kurzer Zeit. Man bringt das Reaktionsgemisch in eine Schale und entfernt die Hauptmenge des Aethers durch Eindunsten im Vacuum. Hierbei hinterbleibt eine unangenehm riechende Masse, die mit kaltem Methylalkohol gründlich verrieben wird. Sie verwandelt sich dabei in ein gelblich gefärbtes, krystallinisches Product, welches abfiltrirt, mit Methylalkohol gewaschen und schliesslich aus ziemlich viel siedendem Methylalkohol umkrystallisirt wird. Das so gereinigte Natriumsalz wird zur Darstellung der freien Verbindung in ziemlich viel kaltem Wasser gelöst, eventuell filtrirt und die Lösung unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der abgeschiedene, rein weisse, krystallinische Körper wird abgesaugt, mit kaltem Wasser sehr sorg-

fältig ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. — Die Ausbeute beträgt etwa 60–70° der Theorie.

Zur Reinigung wurde die Substanz aus sehr wenig siedendem Petroläther umgelöst, aus dem sie in dicken, weissen Nadeln von lebhaftem Glanze krystallisiert, und zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1571 g Sbst.: 0.2997 g CO<sub>2</sub>, 0.0926 g H<sub>2</sub>O. — 0.1798 g Sbst.: 9.5 ccm N (20.5°, 770 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 52.48, H 6.55, N 6.15.

Gef. » 52.02, » 6.59, » 6.11.

Die Verbindung schmilzt bei 40–41°.

Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln bereits in der Kälte sehr leicht löslich; von Petroläther wird sie dagegen erst in der Wärme reichlich aufgenommen. Ebenso ist sie auch in kaltem Wasser schwer löslich.

Dagegen wird der Körper von verdünnten Alkalien, allerdings nicht sehr leicht aufgenommen.

Methyläther des Heptantrion-[3.4.6]-säure-[7]-oxims-[3],  
HOOC.CO.CH<sub>2</sub>.CO.C(:N.OCH<sub>3</sub>).CH<sub>2</sub>.CH<sub>3</sub>.

Sehr leicht wird die Substanz von heissem, alkoholischem Natriumäthylat verändert:

1 g des Condensationsproductes wird in 4 ccm Alkohol gelöst und mit einer erkalteten Lösung von 0.2 g Natrium in 7 ccm Alkohol vermischt. Die Flüssigkeit färbt sich sofort braun und wird dann auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach etwa 5 Minuten beginnt dann plötzlich die Krystallisation eines neuen Körpers, der nach völliger Abscheidung abgesaugt, mit kaltem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt annähernd 1 g.

Das so gewonnene Natriumsalz stellt ein fein krystallinisches Pulver von intensiv orangegelber Farbe dar, welches leicht in die freie Säure verwandelt werden kann: 1 g Natriumsalz wird in 7 ccm eiskaltem Wasser gelöst, filtrirt, mit 3 ccm Wasser nachgewaschen und das klare, gelbe Filtrat unter Eiskühlung mit 10 ccm Normal-Salzsäure auf einmal versetzt. Der weisse, krystallinische Niederschlag wird nach einigen Minuten rasch abgesaugt, mit kaltem Wasser völlig ausgewaschen und sofort im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1719 g Sbst.: 0.3910 g CO<sub>2</sub>, 0.0850 g H<sub>2</sub>O. — 0.1770 g Sbst.: 10.6 ccm N (17°, 754 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 47.76, H 5.47, N 6.96.

Gef. » 47.75, » 5.53, » 6.89.

Die Verbindung schmilzt bei 80°.