

dampfung der Säure als solcher beruhen, denn der Rückstand zeigt denselben Titer wie zuvor; das Wasser ist also ziemlich fest gebunden. Dennoch hege ich des niedrigen Schmelzpunktes wegen Bedenken, die Säure als Hydracrylsäure aufzufassen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt. Insbesondere erscheint mir die Frage von Interesse, ob sich ein Gesetz ergibt dahingehend, daß β -Phenyl- β -alkyl-hydracrylsäuren mit Alkylgruppen ungerader Kohlenstoffzahl spontan Wasser abspalten, während die Säuren mit Alkylgruppen gerader Atomzahl beständig sind.

Um dies zu erforschen, wird die Reihe der bisher dargestellten Homologen durch einige weitere Glieder ergänzt und erweitert werden.

219. G. Schroeter und C. Stassen: Über die Bildung eines Tetramethylenringes durch Kondensation von *symm.* Dimethylaceton-dicarbon säureester.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März 1907.)

Durch Aufbau aus Acetondicarbon säureestern hat G. Schroeter mit seinen Schülern¹⁾ eine Anzahl von Derivaten der Citronensäure und β -Aminotricarballylsäure erhalten, welche u. a. wegen ihrer Spaltungsprodukte Interesse hatten; z. B. hatte sich gezeigt, daß die Acylcitronenimidsäureester in alkalischer Lösung, die Anilinitricarballylimidsäureester in saurer Lösung glatt in Aconitinimidsäure neben Carbonsäuren bezw. Anilinen zerfallen.

Wir versuchten, diese Reaktionen auf *symm.* Dimethylaceton-dicarbon säureester, $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, zu übertragen. Allein dieser Ester erwies sich sowohl gegen Aniline als gegen Blausäure ganz indifferent²⁾, so daß die beabsichtigten Synthesen nicht zu erzielen waren.

¹⁾ G. Schroeter und Carl Kirnberger, diese Berichte **35**, 2081 [1902]; G. Schroeter und Leonhard Schmitz, diese Berichte **35**, 2085 [1902]; G. Schroeter (mit Schwaborn und Stassen), diese Berichte **38**, 3181 [1905]; G. Schroeter (mit Schmitz, Schwaborn und Stassen), diese Berichte **38**, 3190 [1905].

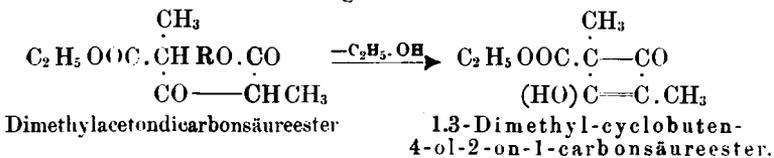
²⁾ Vergl. Petrenko-Kritschenko und Ephrussi, Ann. d. Chem **289**, 58 [1896].

Dagegen fanden wir, daß der *symm.*-Dimethylacetondicarbon säureester, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, ein Mol. Alkohol abspaltet und in eine schön krystallisierende, einbasische Säure übergeht.

Anfangs waren wir geneigt, diesen Kondensationsprozeß für dimolekular zu halten und ihn der Bildung von Orcinricarbonsäureester aus Acetondicarbon säureester an die Seite zu stellen, welche bekanntlich nicht nur durch alkalische, sondern auch durch saure Reagenzien bewirkt wird¹⁾. Allein die Säure aus Dimethylacetondicarbon säureester gab bei der Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkts erniedrigung in Phenol und in Eisessig Werte, welche auf die Formel $C_9H_{12}O_4$ stimmten. Die Säure entsteht also aus einem Molekül Dimethylacetondicarbon säureester durch Abspaltung von einem Molekül Alkohol. Die Untersuchung wird dadurch etwas erschwert, daß die Säure nur eine begrenzte Haltbarkeit hat: in unreinem Zustande zerfließt sie in 2—3 Tagen, in reinem Zustande erst nach erheblich längerer Zeit zu einem Öl, über dessen chemische Natur wir noch nicht im klaren sind. Die Säure entfärbt alkalische Permanganatlösung sofort, auch Brom in Chloroformlösung wird entfärbt, jedoch unter gleichzeitiger Entwicklung von Bromwasserstoff. Gegen Ketonreagentien ist sie nicht ganz so indifferent wie der Dimethylacetondicarbon säureester, jedoch erhält man die stickstoffhaltigen Produkte mit Phenylhydrazin, Hydroxylamin und Semicarbazid in so geringer Menge, daß sie zur Charakterisierung ungeeignet erschienen. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure löst sich die Säure und wird zersetzt unter Bildung ketonartig riechender Substanzen. Beim Kochen mit Barytwasser spaltet sie alsbald Kohlensäure ab und wird auch zum großen Teil weitgehend zersetzt; zu ca. 13 % der Theorie entsteht jedoch eine neue Säure, welche der Analyse und Titration zufolge die Formel $C_6H_8O_2$ hat.

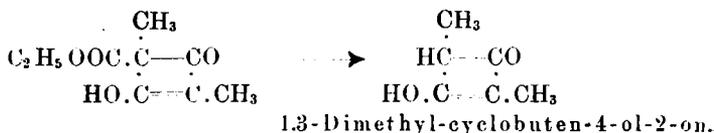
Die glatteste Umsetzung erzielten wir beim Kochen des Natriumsalzes der ursprünglichen Säure mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung. Hierbei entsteht in fast quantitativer Ausbeute Trimethylacetondicarbon säureester.

Nach diesen Daten halten wir es für wahrscheinlich, daß die Kondensation des Dimethylacetondicarbon säureesters durch konzentrierte Schwefelsäure sich in folgender Art vollzieht:

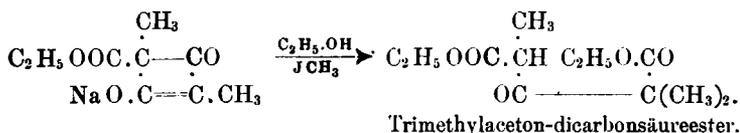


¹⁾ Vergl. v. Pechmann, diese Berichte **31**, 2011 [1898]; Ormerod, Proc. Chem. Soc. **22**, 205 [1906].

Die Säure, welche aus dem Dimethylcyclobutenolencarbonsäureester durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung entsteht, ist alsdann ein Dimethylcyclobutenol:



Die Bildung des Trimethylaceton-dicarbon säureesters aus dem Natriumsalz der Säure mit Jodmethyl und Alkohol schließlich ist folgendermaßen zu formulieren:



Wir wollen diese Formulierungen nicht als endgültig bewiesen hinstellen, vielmehr bedarf es dazu der Herbeischaffung größeren experimentellen Materials, als bis jetzt vorliegt. Jedoch wird man die folgenden Schlüsse als wahrscheinlich anerkennen können:

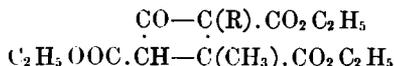
1. Die Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_4$ folgt aus den Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen.

2. Die acide Natur der Substanz wird durch die Gruppe $\dot{\text{C}}(\text{OH})\cdot\dot{\text{C}}\cdot\text{CO}$ im Ring bedingt und findet in den sauren Eigenschaften der Dihydroresorcine, der Tetronsäuren u. a. m. ihre Analoga.

3. Das Vorhandensein einer Carboxäthylgruppe wird durch das Resultat der alkalischen Verseifung (s. oben) wahrscheinlich gemacht.

4. Die Gruppe $\cdot\text{C}(\text{ONa})\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}$ wird durch Jodmethyl in normaler Weise in $\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}$ übergeführt; da jedoch das Produkt dabei seine saure Natur einbüßt und jedenfalls in einen Zustand größerer Labilität übergeht, wird es alkoholytisch zu Trimethylaceton-dicarbon säureester gespalten.

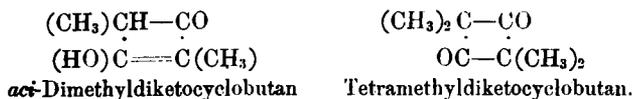
Die Bildung des Cyclobutanringes aus Dimethylaceton-dicarbon säureester kann den Kondensationen an die Seite gestellt werden, welche nach Michael¹⁾ zwischen Natrium-Malonester oder Natrium-Alkylmalonestern und Citraconsäureester verlaufen und zu Cyclobutan-derivaten folgender allgemeinen Formel führen.



¹⁾ Diese Berichte **33**, 3742 [1900].

Auch diese Produkte haben saure Eigenschaften; sie werden jedoch aus den alkalischen Lösungen schon durch Kohlensäure ausgefällt, was bei unserer Säure keineswegs der Fall ist; letztere ist also viel stärker sauer.

Wenn die aufgestellten Formeln richtig sind, sollte das Produkt, welches wir aus unserer Säure durch Verseifung und Kohlensäure-
abspaltung erhielten, das Dimethylcyclobutenolon oder *aci*-Dimethyl-
diketocyclobutan, das niedere Homologe derjenigen Substanz sein,
die Wedekind und Weißwange¹⁾ aus Isobutyrylchlorid mit Tri-
äthylamin und aus Bromisobutyrylbromid mit Zink erhielten und als
Tetramethyldiketocyclobutan auffassen; folgende Nebeneinanderstellung
zeigt diese Formelanalgie:



Eine Analogie der Eigenschaften beider⁶ Körper haben wir vorläufig noch nicht feststellen können.

Experimenteller Teil.

symm. Dimethylacetondicarbonensäureester wurde nach der Vorschrift von Dünschmann und v. Pechmann²⁾ aus Acetondicarbonensäureester mit 2 Atomen Natrium und Jodmethyl in alkoholischer Lösung dargestellt; Dünschmann und v. Pechmann lieferten den Strukturnachweis durch Abbau des Dimethylacetondicarbonensäureesters zu Diäthylketon. Da dieser Abbau indessen nicht quantitativ verfolgt wurde, enthielt der sogenannte *symm.* Dimethylacetondicarbonensäureester vielleicht noch Monomethyl- und Trimethylacetondicarbonensäureester³⁾, welche sehr ähnliche Siedepunkte haben, als Beimengung. Dies wird wahrscheinlich gemacht durch den Nachweis ähnlicher Verhältnisse bei den Benzylierungsprodukten des Acetondicarbonensäureesters, welchen Fichter und Schieß⁴⁾ erbracht haben.

1.3-Dimethyl-cyclobuten-4-ol-2-on-1-carbonsäureäthylester (*aci*-Dimethyl-diketocyclobutan-carbonsäureester).

25 g dieses Dimethylacetondicarbonensäureesters werden unter Kühlung in 75 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst; nach etwa 20-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die Lösung auf Eis ge-

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1631 [1906].

²⁾ Ann. d. Chem. **261**, 182 [1891].

³⁾ Vergl. auch Petrenko-Kritschenko, Ann. d. Chem. **289**, 55 [1896].

⁴⁾ Diese Berichte **34**, 1996 [1901].

gossen; es scheidet sich ein weißer, voluminöser, krystallinischer Körper ab, der noch mit öligen Bestandteilen durchtränkt ist. Nach dem Waschen des abgesogenen Produktes mit Wasser und Äther und gründlichem Trocknen im Vakuumexsiccator hinterbleiben ca. 6 g eines fast reinen Produktes, das, zur völligen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, farblose, lange Nadeln bildet, die bei 133—135° schmelzen; wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes tritt Gasentwicklung und Zersetzung unter Braunfärbung ein. Die Ausbeute ist keine schlechte, wenn man bedenkt, daß der rohe Dimethylaceton-dicarbonensäureester erhebliche Mengen Mono- und Trimethylprodukt enthält, letztere beiden Körper aber nicht an der Kondensation teilnehmen.

In der Tat erhielten wir aus dem sog. Monomethylaceton-dicarbon-säureester¹⁾ mit Schwefelsäure nur geringe Mengen des Produktes vom Schmp. 133—135°, dessen Bildung auf Beimengung von dimethyliertem Ester zurückzuführen ist; der später zu beschreibende reine trimethylierte Ester aber gibt bei gleicher Behandlung gar keine krystallinische Ausscheidung.

Der neue Körper ist in viel heißem Wasser löslich und krystallisiert beim Erkalten in feinen Nadeln. In Alkohol, Phenol, Chloroform und Eisessig ist er leicht löslich, schwer löslich in Benzol und in Äther. Er ist eine einbasische Säure, die sich mit Phenolphthalein und Natronlauge scharf titrieren läßt:

0.2570 g Sbst. brauchten 13.9 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$C_9H_{12}O_4$. Ber. NaOH 21.70. Gef. NaOH 21.75.

0.1788 g Sbst.: 0.3833 g CO_2 , 0.1082 g H_2O . — 0.1542 g Sbst.: 0.3314 g CO_2 , 0.0927 g H_2O .

$C_9H_{12}O_4$. Ber. C 58.69, H 6.52.

Gef. » 58.47, 58.61, » 6.77, 6.73.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit dem Beckmannschen Apparat durch Depressionsmessungen des Gefrierpunktes in Phenol und Eisessig ausgeführt:

1. In Phenol.

0.2055 g Sbst., 13.6 g Phenol: $d = 0.577$. — 0.3699 g Sbst., 13.6 g Phenol: $d = 1.080$.

$C_9H_{12}O_4$. Ber. M 184. Gef. M 196, 189.

2. In Eisessig.

0.1286 g Sbst., 18.26 g Eisessig: $d = 0.148$. — 0.2074 g Sbst., 10.52 g Eisessig: $d = 0.376$.

$C_9H_{12}O_4$. Ber. M 184. Gef. M 185, 203.

¹⁾ Dünshmann und v. Pechmann, loc. cit.

Die Salze der Säure sind meist leicht löslich. Beim Versuch zur Darstellung des Silbersalzes trat Silberabscheidung ein. Das Natriumsalz wurde erhalten aus äquivalenten Mengen Natriumalkoholat und Säure in alkoholischer Lösung: Äther fällt aus dieser Lösung das Natriumsalz als weißes, luftbeständiges Pulver.

0.221 g Sbst.: 0.0740 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na}$. Ber. Na 10.65. Gef. Na 10.81.

Das Salz löst sich leicht in Wasser; Mineralsäuren fällen aus dieser Lösung die Säure unverändert in voluminösen Krystallflocken.

1.3-Dimethyl-cyclobuten-4-ol-2-on (*aci*-1.3-Dimethyl-2.4-diketocyclobutan).

10 g des rohen Kondensationsproduktes wurden mit einer gesättigten Lösung von 20 g krystallisiertem Barythydrat 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht; bei beginnendem Kochen schied sich bereits eine beträchtliche Menge Bariumcarbonat ab. Nach beendeter Verseifung wurde der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt. Die filtrierte Lösung wurde eingeeengt und angesäuert; nach einiger Zeit schieden sich Krystalle vom scharfen Schmp. 135° ab, von denen insgesamt etwa 0.7—0.8 g gewonnen wurden. Im Gegensatz zu der ursprünglichen Säure ist das Abbauprodukt in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und auch löslich in Äther; aus Benzol läßt es sich bequem umkrystallisieren. Auch dieser Körper ist eine einbasische Säure.

0.1622 g Sbst. brauchten 14.4 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. NaOH 35.71. Gef. NaOH 35.58.

0.1507 g Sbst.: 0.3552 g CO_2 , 0.1004 g H_2O .

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 64.26, H 7.19.

Gef. » 64.28, » 7.45.

Die Umsetzungen dieser Säure sind noch nicht genügend untersucht, um bündige Aussagen darüber zu machen.

Trimethylaceton-dicarbonensäureester.

4 g des reinen Kondensationsproduktes wurden mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat und einem Überschuß von Jodmethyl in alkoholischer Lösung 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht; darauf wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser geschüttelt, um das Jodnatrium zu entfernen, das Öl mit Äther aufgenommen, getrocknet und destilliert. Unter 12 mm Druck ging konstant bei 132 — 133° fast die ganze Menge des Öls wasserhell über: Ausbeute 4 g. Die Analysen wiesen auf Trimethylacetondicarbonensäureester hin.

0.1782 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.1312 g H₂O. — 0.1654 g Sbst.: 0.3553 g CO₂, 0.1230 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₅. Ber. C 59.01, H 8.15.
Gef. » 58.68, 58.59, » 8.24, 8.32.

Der Trimethylacetondicarbonsäureäthylester ist im Gemisch mit niederen Methylierungsprodukten von Petrenko-Kritschenko (Ann. d. Chem. **289**, 57 [1896]) dargestellt und auf sein Verhalten gegen Phosphorpentachlorid geprüft worden. Wahrscheinlich ist die hier von uns beschriebene Methode die beste, um den Ester in reinem Zustande zu erhalten. Er gibt mit Eisenchlorid keine Violettfärbung; durch konzentrierte Schwefelsäure wird er nicht kondensiert.

Versuche, den Dimethylcyclobutenololn-carbonsäureester bei Abwesenheit von Alkohol mittels Natrium und Jodmethyl zu methylieren und so den Cyclobutanring zu konservieren, blieben resultatlos: beim Erhitzen des Natriumsalzes in ätherischer Suspension mit Jodmethyl, oder ohne Äther mit einem Überschuß von Jodmethyl im Rohr auf 120° blieb das Salz zum größten Teil unverändert; glatte Methylierung tritt also nur dann ein, wenn der Ring gleichzeitig Gelegenheit hat, sich aufzuspalten.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

220. G. Schroeter: Über dimolekulare Anhydride der Anthranilsäure.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 27. März 1907.)

In einer Mitteilung »über die Acylierung von Anilinsulfosäuren«, die ich der Gesellschaft vor Jahresfrist vorlegte¹⁾, habe ich gezeigt, daß Benzolsulfonsulfanilsäure und Benzolsulfonaphthionsäure mit diazotirtem *p*-Nitranilin zu echten Azofarben kuppeln, mit den Diazolösungen anderer aromatischer Amine dagegen Diazoniumsalze liefern.

Dieses Resultat veranlaßte mich, auch die Benzolsulfonaminobenzoesäuren auf ihr Kupplungsvermögen zu prüfen.

Ich stellte daher Benzolsulfonanthranilsäure, von der bisher nur eine Anzahl von Derivaten bekannt geworden ist²⁾, dardurch Behandlung von Anthranilsäure in alkalischer Lösung mit Benzolsulfchlorid. Die gewünschte Säure entstand in befriedigender Ausbeute, daneben aber erhielt ich in wechselnder, einigemal in erheblicher Menge

¹⁾ Diese Berichte **39**, 1559 [1906].

²⁾ Vergl. Francke, Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 422 [1891].