

Öl über, das gewöhnlich geringe Mengen der festen Säure mitreißt und gelb gefärbt ist.

Man destilliert es aus dem Kölbchen, das als Vorlage diente, sogleich noch einmal bei 15 mm Druck und wechselt die Vorlage aus, nachdem bei ca. 80° geringe Mengen von Wasser und sonstigen Verunreinigungen übergegangen sind.

Diese Art des Destillierens wird noch mehrere Male wiederholt, bis das Öl schließlich unter einem Druck von 20 mm bei 103—105° übergeht.

Das so erhaltene  $\alpha$ -Methyl-isoxazol (etwa 0.7 g aus 1.5 g Säure) stellt eine leicht bewegliche, fast farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch dar. Die nachfolgenden Analysen lehren, daß das eben beschriebene Verfahren unerlässlich ist, wenn man ein einigermaßen reines Methylisoxazol erhalten will.

Das Material für die Analysen I, II und IV war nur zweimal destilliert und ergab daher ziemlich ungenaue Werte.

Zu den Bestimmungen III und V wurde nach obigem Verfahren hergestelltes, mehrmals destilliertes Material benutzt.

I. 0.2420 g Sbst.: 0.4765 g CO<sub>2</sub>, 0.1323 g H<sub>2</sub>O. — II. 0.2005 g Sbst.: 0.4189 g CO<sub>2</sub>, 0.1110 g H<sub>2</sub>O. — III. 0.1542 g Sbst.: 0.3243 g CO<sub>2</sub>, 0.0855 g H<sub>2</sub>O. — IV. 0.3164 g Sbst.: 45.6 ccm N (19°, 744 mm). — V. 0.1331 g Sbst.: 19.95 ccm N (18°, 734 mm).

C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> ON. Ber. C 57.77,	H 6.06,	N 16.86.
I.    II.    III.	I.    II.    III.	IV.    V.
Gef. » 53.70, 56.98, 57.36,	» 6.12, 6.19, 6.20,	» 16.13, 16.58.

Stuttgart, Laboratorium für Reine und Pharmazeutische Chemie an der Kgl. Techn. Hochschule.

### 223. W. Dieckmann und Arthur Kron: Über die Acetessigester-Kondensation und ihre Umkehrung.

[Mittel. aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 4. April 1908.)

In einer Mitteilung<sup>1)</sup> gleichen Titels hat der eine von uns vor längerer Zeit gezeigt, daß die als Umkehrung der Esterkondensation aufzufassende Spaltung von 1.3-Dicarbonylverbindungen (speziell  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern) unter der Einwirkung von Natriumalkoholat abhängig ist von der Acidität, derart, daß die neutralen Dialkyl- $\beta$ -ketoncarbonsäureester durch Natriumalkoholat katalytisch gespalten werden, während die salzbildenden  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester eine mit der Ac-

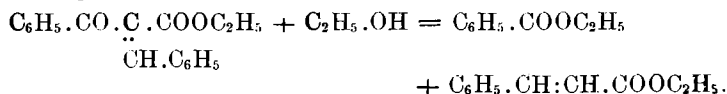
<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2670 [1900].

dität zunehmende Beständigkeit gegen Natriumäthylat zeigen. Auf die katalytische Spaltbarkeit der Dialkyl- $\beta$ -ketoncarbonsäureester durch Natriumäthylat wurde weiter die wiederholt festgestellte Tatsache zurückgeführt, daß Ester und Ketone der Formel  $R_2CH.CO.R$ , die in Nachbarschaft zur Carbonylgruppe keine  $CH_3$ - oder  $CH_2$ -Gruppe enthalten, der Esterkondensation nicht zugänglich sind.

Das seinerzeit mitgeteilte experimentelle Material haben wir inzwischen durch weitere Versuche ergänzt und haben die früher aufgestellten Regeln und die aus ihnen gezogenen Konsequenzen allgemein bestätigt gefunden.

Die früher nur für  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester nachgewiesene Beständigkeit fand sich, wie am Benzoylacetone festgestellt wurde, auch bei den nicht substituierten 1,3-Diketonen wieder. Die zu der leichten Spaltbarkeit der acyclischen Monoalkyl- $\beta$ -ketoncarbonsäureester in eklatantem Gegensatz stehende Beständigkeit des Succinylbernsteinsäureesters gegen Natriumalkoholat ließ deutlich hervortreten, wie die mit der cyclischen Struktur verbundene Verstärkung der Acidität die Beständigkeit gegen Natriumalkoholat erhöht <sup>1)</sup>.

Die katalytische Spaltbarkeit <sup>2)</sup> der dialkylierten  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester wurde beim Dibenzylacetessigester und den alkylierten Propionylpropionsäureestern neuerdings bestätigt und auch beim Benzaldehydester wiedergefunden, der sich als in der Methylengruppe disubstituierter Benzaldehydester den Dialkyl- $\beta$ -ketoncarbonsäureestern anschließt und unter analogem Zerfall in Benzoesäureester und Zimtester gespalten wird:



<sup>1)</sup> Vergl. über das Verhalten anderer cyclischer  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester diese Berichte **33**, 2673 [1900].

<sup>2)</sup> Eine ähnliche katalytische Spaltung durch Natriumalkoholat haben wir auch beim Triphenylisocyanurat beobachtet, das durch Kochen mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung katalytisch in Phenylurethan (Phenylcarbaminsäureäthylester, Schmp. 52°):

0.1289 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 719 mm).

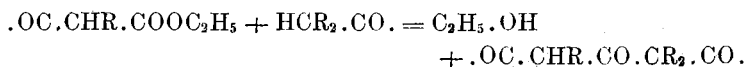
$C_9H_{11}O_2N$ . Ber. N 8.49. Gef. N 8.55,

gespalten wird, während es andererseits nach früheren Beobachtungen mit Hrn. J. Hoppe (Dissertation, München 1902, S. 30) aus Phenylisocyanat bei Einwirkung von Spuren trocknen Natrium- oder Kaliumalkoholats in ätherischer Suspension (ebenso wie nach Hantzsch und Mai, diese Berichte **28**, 2472 [1895] durch Natriumphenolat) unter heftiger Reaktion katalytisch gebildet wird.

Die früher ausgesprochene Voraussicht<sup>1)</sup>, daß sich der Propionylpropionsäureäthylester entgegen den darüber vorliegenden Angaben<sup>2)</sup> in normaler Weise nach der von Otte und v. Pechmann<sup>3)</sup> modifizierten Conrad-Limpachschen Methode alkylieren lassen würde, konnte durch Darstellung des Äthyl- und Benzylpropionylpropionsäureesters bestätigt werden.

Die Beobachtung<sup>4)</sup>, daß die spaltende Wirkung des Natriumäthylats auf Dialkyl- $\beta$ -ketoncarbonsäureester durch die Gegenwart einer äquivalenten Menge einer aciden 1.3-Dicarbonylverbindung (durch Salzbildung) aufgehoben wird, wurde ergänzt und erweitert durch den Nachweis, daß Verbindungen, die wie asymmetrischer Dimethylacetondicarbonsäureester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , und  $\gamma$ -Acetyldimethylacetessigester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOCH}_3$ , neben einer neutralen, an sich katalytisch spaltbaren Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{CO}$  eine acide salzbildende Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  enthalten, selbst beim Kochen mit überschüssigem Natriumalkoholat kaum angegriffen werden. Diese Beständigkeit ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß in Verbindungen solcher Art die spaltbare Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{CO}$  infolge der Salzbildung in die Gruppe  $:\text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{CR}_2 \cdot \text{CO}$  übergeführt wird, und daß durch diese konstitutive Änderung die Spaltbarkeit aufgehoben wird. Auch die Folgerung, daß diese Beständigkeit verschwindet, wenn die stark saure 1.3-Dicarbonylgruppe  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$  durch Alkylierung in eine weniger saure Gruppe  $\text{CO} \cdot \text{CHR} \cdot \text{CO}$  übergeführt ist, fand sich bei dem durch Methylierung des asymmetrischen Dimethylacetondicarbonsäureesters erhaltenen Trimethylacetondicarbonsäureester bestätigt.

Die schon früher gezogene Folgerung<sup>5)</sup>, daß auch die Gruppe  $\text{R}_2 > \text{CH} \cdot \text{CO}$  der Esterkondensation zugänglich werden müßte, wenn gleichzeitig mit dem Eintritt der Kondensation eine salzbildende, die rückspaltende Wirkung des Natriumalkoholats aufhebende Gruppe gebildet würde, gewann durch diese Beobachtung eine kräftige Stütze. Von den dieser Bedingung genügenden Reaktionen des allgemeinen Schemas



<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2679 [1900].

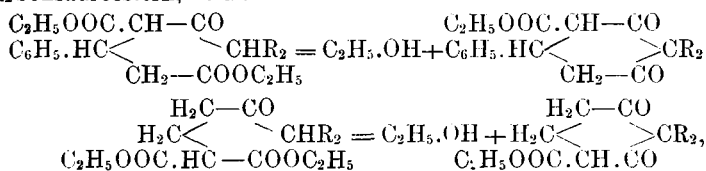
<sup>2)</sup> Israel, Ann. d. Chem. **231**, 199; Pingel, Ann. d. Chem. **245**, 90.

<sup>3)</sup> Diese Berichte **22**, 2119 Anm. [1889].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **33**, 2676 [1900].

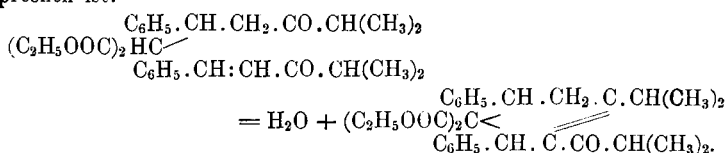
<sup>5)</sup> loc. cit. 2677.

bot, wie früher ausgeführt<sup>1)</sup>, eine intramolekular unter Schließung eines 5- oder 6-gliedrigen Ringes verlaufende Kondensation am meisten Aussicht auf Realisierbarkeit (da solche Ringschlüsse durch glatten Verlauf ausgezeichnet sind und überdies zu stark sauren, daher relativ beständigen Produkten führen). Eine solche Kondensation liegt vor in der Bildung von Hydroresorcincarbonsäureestern aus  $\delta$ -Ketondicarbonsäureestern, z. B.

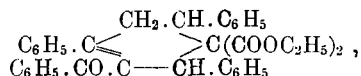


<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 2677 [1900]. Der damals ausgesprochenen Vermutung gemäß ließ sich die nicht mit einem solchen Ringschluß verbundene Kondensation des Methylmalonesters zu Dimethylacetonicarbonsäureester nicht verwirklichen.

Bei der Einwirkung von Natriummalonester und Benzalmethylisopropylketon resultierte neben dem normalen Additionsprodukt (vergl. Vorländer, Ann. d. Chem. **294**, 267 und 334) und dessen cyclischem Kondensationsprodukt (?) in reichlicher Menge ein gut krystallisierender, schwer löslicher, neutraler Körper, der nach Eigenschaften und Zusammensetzung vermutlich aus 2 Mol. Benzalmethylisopropylketon und 1 Mol. Malonester d. h. durch Addition des primären normalen Additionsproduktes an ein zweites Molekül Benzalmethylisopropylketon und darauffolgenden Austritt von Wasser aus dem entstandenen 1.6-Diketon unter Schließung des Cyclohexanringes gebildet wird und als Isopropyl-diphenyl-isobutyryl-cyclohexen-dicarbonsäureäthylester anzusprechen ist:



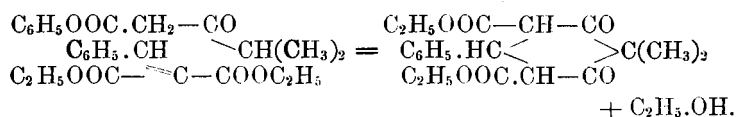
Auch bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Benzalacetophenon (Vergl. Vorländer, Ann. d. Chem. **294**, 332) entsteht ein völlig analoges, vermutlich als 2.4.6-Triphenyl-3-benzoyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäurediäthylester-(1.1),



aufzufassendes Produkt, dessen Konstitution [durch weitere Versuche festgestellt werden soll. Bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Benzalpinakolin (Vorländer, diese Berichte **30**, 2271 [1897]) scheint ein analoges Produkt nicht zu entstehen, was vielleicht auf]sterische Hinderung zurückzuführen ist.

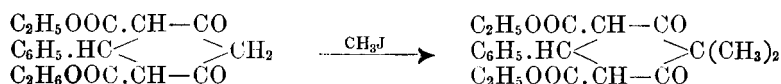
bei der Schließung des Sechsrings zur Bildung einer 1.3-Dicarbonylgruppe von relativ großer Acidität führen würde.

Tatsächlich konnte bei Versuchen in dieser Richtung z. B. bei Einwirkung von Natriummalonester auf Benzalmethylisopropylketon und von Natriumisobutyrylessigester auf Zimtsäureester der Eintritt solcher Esterkondensation durch Nachweis Eisenchlorid färbender Produkte wahrscheinlich gemacht werden. Während die Isolierung und Reingewinnung dieser Kondensationsprodukte in den genannten Fällen bisher nicht möglich war, gelang es, das bei der analogen Kondensation von Benzalmalonester mit *i*-Butyrylessigester durch Addition und Esterkondensation entstehende Produkt in reinem Zustand zu isolieren und als 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3)-dicarbonsäurediäthylester-(4.6) zu charakterisieren:



Damit ist der Beweis erbracht, daß die Gruppe  $\text{R}_2 > \text{CH}\cdot\text{CO}$  unter den vorausgesehenen Bedingungen der Esterkondensation zugänglich ist.

Versuche, die Konstitution des Kondensationsproduktes durch Synthese auf anderem Wege — Kondensation von *asymm.* Dimethylacetonedicarbonsäureester und Zimtsäureester oder Kondensation von Dimethylmalonester und  $\beta$ -Phenylglutarsäureester — zu beweisen, führten nicht zum Ziel, dagegen gelang es wider Erwarten<sup>1)</sup>, den gleichen Körper durch Methylierung von 5-Phenyl-cyclohexandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.6)-diäthylester (Phenyl-hydroresorcin-dicarbonsäureester) zu erhalten:



und damit obige Konstitutionsformel außer Zweifel zu stellen.

Mit dieser stehen weiter die Eigenschaften des erhaltenen Kondensationsproduktes in vollem Einklang. An Stelle der stark sauren Gruppe  $\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}$  des Phenylhydroresorcin-dicarbonesters enthält es die neutrale Gruppe  $\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}$  und zeigt daher nicht mehr die

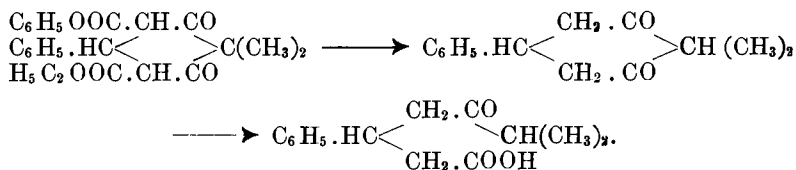
<sup>1)</sup> Nach Analogie der Bildung von *O*-Benzylderivat bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumphenylhydroresorcin (Vorländer, Ann. d. Chem. 294, 304) war auch hier *O*-Alkylierung zu erwarten.

starke Acidität der Hydroresorcine <sup>1)</sup>, entspricht vielmehr an Acidität etwa dem  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester. Von freiem Alkali, nicht aber von Alkalicarbonat, wird es gelöst und aus dieser Lösung partiell schon durch Ausziehen mit indifferenten Lösungsmitteln, vollständig durch Einleiten von Kohlensäure abgeschieden. Durch Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge nicht zu geringer Konzentration wird ein in Alkohol schwer lösliches Dikaliumsalz gefällt, das bei längerer Einwirkung des Alkalis unter Aufspaltung des Ringes verseift wird.

Gegen Natriumalkoholat erweist es sich beim Kochen in alkoholischer Lösung ähnlich beständig wie  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester, indem die Spaltbarkeit der  $\text{CO.C(CH}_3)_2\text{CO}$ -Gruppe durch Salzbildung in den benachbarten sauren Gruppen aufgehoben wird (s. oben).

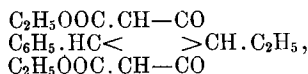
Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung des Esters eine tief blauviolette Färbung. Kupferchlorid fällt aus einer mit 2 Mol. Alkali versetzten alkoholischen Lösung des Esters ein grünes Kupfersalz. Phenylhydrazin führt den Ester beim Kochen in alkoholisch-essigsaurer Lösung in ein Bis-phenyl-pyrazolonderivat über.

Kochen mit verdünnter Mineralsäure führt über das durch Abspaltung der Carbäthoxygruppen (Ketonspaltung) zu erwartende Diketon [2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexadion-(1.3)] hinaus zu der aus diesem durch Ringsprengung unter Aufnahme von Wasser resultierenden  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenyl-buttersäure:



Überführung in 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3) durch Ketonspaltung unter Vermeidung der Ringsprengung konnte dagegen

<sup>1)</sup> Der zum Vergleich aus *n*-Butyrylessigester und Benzalmalonester dargestellte 2-Äthyl-5-phenyl-cyclohexandion-1.3-dicarbonsäurediäthylester-(4.6),



zeigt als Monoalkylhydroresorcinderivat stark saure Eigenschaften, ist mit Alkali glatt titrierbar und in kohlensaurem Alkali löslich. Durch Kochen mit Mineralsäuren wird er unter Ketonspaltung und Ringsprengung in *n*-Butyryl- $\beta$ -phenyl-buttersäure übergeführt.

in glatter Weise erzielt werden durch längeres Kochen des Esters mit hochprozentiger Essigsäure<sup>1)</sup>.

Das 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3) ist ein farbloser, krystallisierender, neutraler Körper, der in Alkali unlöslich ist und keine Eisenchloridreaktion zeigt. Im Gegensatz zu dem gegen Alkali sehr beständigen, intracarbonyl nicht alkylierten Hydroresorcinen, z. B. Phenylhydroresorcin, wird es durch Alkali außerordentlich leicht, schon in der Kälte, unter Ringsprengung in  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenyl-buttersäure übergeführt und analog durch Ammoniak (beim Schütteln mit konzentriert wäßrigem Ammoniak in der Kälte) unter Bildung von  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenyl-buttersäureamid aufgespalten.

Durch Darstellung seines Dioxims und Diphenylhydrazons wurde es als Diketon charakterisiert.

#### Experimentelles.

##### *I. Versuche über Spaltbarkeit von 1.3-Dicarbonylverbindungen durch Natriumalkoholat.*

1. Dibenzyl-acetessigsäureäthylester wurde durch etwa 3-stündiges Kochen mit Natriumalkoholat ( $1/10$  Mol.) in absolut-alkoholischer Lösung vollständig unter Bildung von Dibenzyl-essigsäureäthylester (farbloses Öl vom Sdp. 196—198°/14 mm) gespalten.

0.1612 g Sbst.: 0.4776 g CO<sub>2</sub>, 0.1086 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.60, H 7.46.

Gef. » 80.80, » 7.48.

Der erhaltene Ester konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden, während der Dibenzylessigsäureäthylester in der Literatur<sup>2)</sup> als fester Körper vom Schmp. 88—89° beschrieben wird. Um ihn mit Sicherheit als Dibenzylessigsäureäthylester zu charakterisieren, haben wir ihn mit methylalkoholischem Kali verseift, wobei genau die berechnete Menge Kali verbraucht wurde, und so in Dibenzylessigsäure vom Schmp. 89—90° übergeführt, die sich als völlig identisch mit einem auf anderem Wege aus Dibenzylmalonester dargestellten Präparat erwies. Überdies wurde Dibenzylessigsäureäthylester zum Vergleich noch direkt aus reiner Dibenzylessigsäure nach der Methode von E. Fischer und Speier<sup>3)</sup> dargestellt und in allen Eigenschaften mit dem

<sup>1)</sup> Nach Versuchen mit Hrn. Th. Jenner lassen sich nach diesem Verfahren auch in anderen Fällen analoge Spaltungen, wie durch Erhitzen mit Wasser unter Druck in einfacher und meist sehr glatter Weise erzielen.

<sup>2)</sup> Fichter und Schiess, diese Berichte **34**, 1998 [1901].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **28**, 3252 [1895].

durch Spaltung des Dibenzylacetessigesters gewonnenen Produkt identisch gefunden.

0.2286 g Sbst.: 0.6742 g CO<sub>2</sub>, 0.1558 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.60, H 7.46.

Gef. » 80.43, » 7.57.

Der noch nicht beschriebene Dibenzyl-essigsäuremethylester (aus Dibenzylessigsäure und Methylalkohol nach E. Fischer und Speier) bildet farblose Nadeln vom Schmp. 40—41°.

0.1418 g Sbst.: 0.4186 g CO<sub>2</sub>, 0.0928 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.32, H 7.09.

Gef. » 80.51, » 7.27.

Nach diesem Befund ist dem von Fichter und Schieß (diese Berichte **34**, 1998 [1901]) als Dibenzylessigsäureäthylester beschriebenen Körper kaum diese Konstitution zuzuschreiben, zumal der angegebene Schmp. (88—89°) fast so hoch liegt wie der der freien Säure (89—90°), was für einen Äthylester kaum wahrscheinlich ist. Nach seiner Entstehung beim Verseifen von Tribenzylacetondicarbonsäureäthylester könnte in ihm vielleicht der Ester COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.C(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> vorliegen.

## 2. Spaltung von Benzal-benzoyl-essigester durch Natriumalkoholat.

Benzalbenzoylessigester (8 g), mit einer Lösung von 0.3 g Natrium ( $\frac{1}{5}$  At.) in ca. 6 g absolutem Alkohol drei Stunden gekocht, ergab ein Estergemisch, das unter gewöhnlichem Druck vollständig zwischen 206° und 263° siedete<sup>1)</sup> und durch Fraktionierung in zwei Fraktionen vom Sdp. 114—150°/38 mm (3 g) und 150—170°/38 mm (4 g) zerlegt wurde.

In der höher siedenden Fraktion wurde Zimtsäureäthylester durch Überführung in sein bei 76—77° schmelzendes Dibromid nachgewiesen:

0.2708 g Sbst.: 0.3083 g AgBr.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 47.62. Gef. Br 48.45.

Eine Trennung der durch Verseifung des Estergemisches erhaltenen Säuren gelang leicht durch fraktionierte Fällung mit Salzsäure, wobei die Zimtsäure zuerst abgeschieden wird. Durch Umkrystallisieren gereinigt, wurden die Säuren durch Schmelzpunkt und Mischprobe, die Benzoessäure weiter durch Titration:

0.1214 g Sbst. erforderten zur Neutralisation 9.85 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (ber. 9.95 ccm);

<sup>1)</sup> Der Siedepunkt des Benzalbenzoylessigesters liegt über 300°.



die Zimtsäure durch Überführung in das bei 195° schmelzende Dibromid identifiziert.

0.3330 g Sbst.: 0.4072 g AgBr.

$C_9H_8O_2Br_2$ . Ber. Br 51.95. Gef. Br 52.04.

Benzalbenzoylessigester wird demnach durch Natriumalkoholat in Benzoessäureester und Zimtsäureester gespalten.

3. Die Beständigkeit acider 1.3-Dicarbonylverbindungen gegen Natriumalkoholat fand sich bei folgenden Versuchen bestätigt:

Benzoylacetone wurde nach dreistündigem Kochen mit Natriumalkoholat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung zum großen Teil (ca. 70%) unverändert wiedergewonnen und durch Schmelzpunkt (61°) und Kupfersalz (Schmp. 195°) charakterisiert.

Succinylbernsteinsäure-diäthylester: Aus 2.6 g wurden nach 15-stündigem Kochen mit 4 Mol. Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung (2.4 g) völlig unverändert wiedergewonnen. Andererseits ergab 24-stündiges Kochen von Bernsteinsäureester (7 g) mit Natriumalkoholat (2 Mol.) in absolut alkoholischer Lösung nur eine Ausbeute von ca. 5% der Theorie (0.25 g) an Succinylbernsteinsäureester, während die Hauptmenge des Bernsteinsäureesters (5 g) unverändert zurückerhalten wurde<sup>1)</sup>.

$\gamma$ -Acetyl- $\alpha$ -dimethyl-acetessigester<sup>2)</sup>,  $CH_3.CO.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO.OH$ . Der Ester (10 g) wurde nach zweistündigem Kochen mit 1 1/2 Mol. Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung zum größten Teil (8 g) unverändert zurückgewonnen und durch die Analyse seines Kupfersalzes identifiziert.

0.2524 g Sbst.: 0.0442 g CuO.

$(C_{10}H_{15}O_4)_2Cu$ . Ber. Cu 14.68. Gef. Cu 13.96.

*asymm.* Dimethyl-aceton-dicarbonsäureäthylester<sup>3)</sup>,  $COOC_2H_5.CH_2.CO.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$ , erwies sich nach 3-stündigem Kochen mit 1 1/2 Mol. Natriumalkoholat als fast völlig unverändert (wie durch Sdp. 171—172°/40 mm, Eisenchloridreaktion und Alkalilöslichkeit nachweisbar). — Im Gegensatz zu diesem Ester wird der aus ihm durch Methylierung gewonnene Trimethyl-acetondicarbonsäureester<sup>4)</sup> durch Natriumalkoholat in ein Gemisch niedriger siedender Ester (Methylmalonester und *i*-Buttersäureester) gespalten.

## II. Versuche mit Propionyl-propionsäureester.

Propionylpropionsäureäthylester wurde nach der von Hantzsch<sup>5)</sup> modifizierten Methode Israels<sup>6)</sup> durch Einwirkung von Natrium auf

<sup>1)</sup> Vergl. die Diskussion zwischen Claisen, diese Berichte **38**, 716 [1905], und Michael, diese Berichte **38**, 1925 [1905].

<sup>2)</sup> Vergl. Conrad, diese Berichte **31**, 1342 [1898], Dieckmann, diese Berichte **33**, 2683 [1900].

<sup>3)</sup> Gewonnen durch Kondensation von Dimethylmalonester mit Essigester nach W. H. Perkin jr. und Smith, Journ. Chem. Soc. **83**, 12.

<sup>4)</sup> W. H. Perkin jr. und Smith, Chem. Zentralbl. **1903**, II, 190.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **20**, 1320 [1887]. <sup>6)</sup> Ann. d. Chem. **231**, 199.

Propionsäureester als farbloses Öl vom Sdp. 87—88°/16 mm (92—93°/20 mm) erhalten.

0.4030 g Sbst.: 0.8969 g CO<sub>2</sub>, 0.3232 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 60.76, H 8.86.

Gef. » 60.70, » 8.91.

Nachfolgende Versuche zeigen, daß sich der Ester, entgegen den Angaben von Israel<sup>1)</sup>, bei Einhaltung der nötigen Kautelen nach der von Otte und v. Pechmann<sup>2)</sup> modifizierten Conrad-Limpachschen Methode in normaler Weise alkylieren läßt.

Äthylierung des Propionyl-propionsäureesters: Zu einer absolut-alkoholischen Lösung von 10 g Propionylpropionsäureester und 17 g Jodmethyl (ber. 16.2 g) wurde unter Kochen auf dem Wasserbad eine Lösung von 1.3 g Natrium (ber. 1.46 g) in 30 ccm absolutem Alkohol langsam zuge tropft und bis zur neutralen Reaktion gekocht. Erhalten: ca. 8 g Äthylpropionyl-propionsäureäthylester, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO.C(CH<sub>3</sub>)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; farbloses Öl vom Sdp. 97—98°/16 mm.

0.1428 g Sbst.: 0.3359 g CO<sub>2</sub>, 0.1239 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 64.52, H 9.68.

Gef. » 64.15, » 9.64.

Die Benzylie rung des Propionyl-propionsäureäthylesters gelingt nach dem gleichen Verfahren mittels Benzylchlorid oder glatter (mit einer Ausbeute von etwa 75% der Theorie) mittels Benzylbromid. Benzylpropionyl-propionsäureäthylester, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.CO.C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, farbloses Öl vom Sdp. 179—183°/20—21 mm.

0.3180 g Sbst.: 0.8459 g CO<sub>2</sub>, 0.2281 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 72.58, H 8.07.

Gef. » 72.55, » 7.97.

Dreistündiges Kochen mit Natriumalkoholat (1/5 Mol.) in absolut-alkoholischer Lösung bewirkt völlige Spaltung und führt glatt zum Methylbenzyl-essigsäureäthylester, CH<sub>3</sub>.CH(CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; farbloses Öl vom Sdp. 142—143°/20—21 mm.

0.3871 g Sbst.: 1.0597 g CO<sub>2</sub>, 0.2886 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 8.33.

Gef. » 74.66, » 8.28.

### III. Kondensation von Isobutyryl-essigester und Benzal-malonsäureester zu 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3)-dicarbonsäureester-(4.6).

Eine ätherische Lösung von Natriumisobutyrylessigsäureäthylester — erhalten durch Lösen von Natrium (1 Atom) in einer absolut-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **231**, 216.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **22**, 2119 [1889] Anmerkung; vergl. diese Berichte **33**, 2679 [1900].

ätherischen Lösung von Isobutyrylessigester (1 Mol.)<sup>1)</sup> — wurde mit Benzalmalonsäureäthylester (1 Mol.) versetzt und zunächst am Rückflußkühler, dann zur Vollendung der Reaktion nach dem Abdampfen des Äthers etwa zwei Stunden auf Wasserbadtemperatur erwärmt. Nach Zerlegung des resultierenden, bräunlich gefärbten, halbfesten Produktes durch verdünnte Schwefelsäure wurde in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit Sodalösung von geringen Mengen stärker saurer Verbindungen (besonders Phenylhydroresorcindicarbonsäureester, herrührend von einem geringen Gehalt des angewandten Isobutyrylessigesters an Acetessigester) befreit. Die nun mit Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterläßt beim Abdampfen des Äthers einen dickflüssigen Rückstand, aus dem sich beim Erkalten, besonders nach Zusatz von etwas Alkohol reichliche Mengen von Krystallen abscheiden. Der so erhaltene Körper wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen, kleinen Prismen vom Schmp. 146° gewonnen und erweist sich durch Analyse und Verhalten als 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.6)-diäthylester<sup>2)</sup>.

1) Der Isobutyrylessigsäureäthylester wurde aus dem nach Bouveault und Bongert (Bull. soc. chim. [3] 27, 1038 [1902]) dargestellten *C*-Isobutyrylacetessigester durch Kochen mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung gewonnen. Unter der Einwirkung von etwas Natriumalkoholat addiert er sich an Benzalacetophenon unter Bildung des Isobutyrylessigester-Benzalacetophenons (1-Isobutyryl-3-benzoyl-2-phenyl-propan-1-carbonsäureäthylester). Farblose Krystalle aus Alkohol, Schmp. 112°.

0.1555 g Sbst.: 0.4294 g CO<sub>2</sub>, 0.0999 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.37, H 7.16.

Gef. » 75.32, » 7.19.

2) Der in gleicher Weise aus Isobutyrylessigsäureäthylester und Anisalmalonsäureäthylester erhaltene 2.2-Dimethyl-5-*p*-methoxyphenyl-cyclohexandion-1.3-dicarbonsäure-4.6-diäthylester schmilzt bei 141° und zeigt in seinem ganzen Verhalten völlige Analogie mit obigem Ester.

0.3437 g Sbst.: 0.8108 g CO<sub>2</sub>, 0.2071 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 64.62, H 6.67.

Gef. » 64.34, » 6.69.

Mehrfach variierte Versuche, durch analoge Kondensation von Natrium-Isobutyrylessigester und Zimtsäureester zum entsprechenden cyclischen Monocarbonsäureester [2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3)-carbonsäureäthylester-(4)] zu gelangen, lieferten neben unveränderten Ausgangsmaterialien eine bei 190—210°/14 mm siedende Fraktion, die blaviolette Eisenchloridreaktion zeigte, beim Schütteln mit Kupferacetatlösung durch Grünfärbung die Bildung eines Kupfersalzes erkennen ließ und bei wiederholtem Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge an diese geringe Mengen einer öligen, die gleichen Reak-

0.1780 g Sbst.: 0.4346 g CO<sub>2</sub>, 0.1073 g H<sub>2</sub>O. — 0.1888 g Sbst.: 0.4613 g CO<sub>2</sub>, 0.1160 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.63, H 6.71.  
Gef. » 66.59, 66.64, » 6.74, 6.87.

Die Ausbeute an diesem Ester beträgt etwa 15% der Theorie. Aus den öligen Nebenprodukten, die anscheinend zum Teil aus dem primär entstehenden acyclischen Additionsprodukt bestehen, lassen sich durch wiederholte Behandlung mit Natriumalkoholat noch weitere Mengen des gleichen Esters gewinnen. In etwa gleicher Ausbeute wurde der Ester auch bei Ausführung der Kondensation in absolut-alkoholischer Lösung erhalten.

Der Ester ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, schwerer in Benzol, schwer löslich in Äther und Alkohol. Von Alkali wird er seiner ätherischen Lösung ähnlich wie  $\beta$ -Keto-hexamethylencarbonsäureester nur unvollkommen entzogen. In Alkalicarbonat ist er unlöslich. Eisenchlorid erzeugt in seiner alkoholischen Lösung eine zunächst kaum merkliche, rasch an Intensität zunehmende blauviolette Färbung. Gegen Permanganat ist der Ester in der Kälte ziemlich beständig.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.5866 g Ester bewirkten in 84.1 g Essigester (mol. Siedepunktserhöhung 25.1) eine Siedepunktserhöhung von 0.05°. Mol.-Gew. Ber. 360. Gef. 350.15.

Ein Kupfersalz bildet sich nicht oder nur spureweise bei Einwirkung von Kupferacetat auf den Ester, wurde aber als grüner krystallinischer Niederschlag erhalten durch Versetzen einer Lösung des Esters in der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge (2 Mol.) mit einer alkoholischen Lösung von Kupferchlorid<sup>1)</sup>. Das durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol gereinigte Salz ist kaum löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Bei der Analyse ergab es Zahlen, die keine Entscheidung

tionen zeigenden Verbindung abgab. Es gelang bisher nicht, den in dieser vermutlich vorliegenden cyclischen Ester in zur Analyse hinreichender Menge zu gewinnen, es soll aber versucht werden, ihn durch Ketonspaltung und Überführung in das 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3) mit Sicherheit nachzuweisen. Bei der Spaltung mit Eisessig-Salzsäure lieferte die bei 190—210°/14 mm siedende Fraktion  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenyl-buttersäure, die durch Schmelzpunkt und Titration identifiziert wurde.

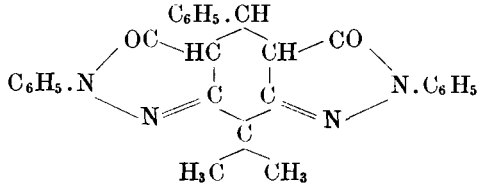
0.1215 g Sbst. brauchten zur Neutralisation 5.20 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (ber. 5.19 ccm).

Methylierung des Phenylhydroresorcinmonocarbonsäureäthylesters führte zu einem Gemisch, in dem das Dimethylderivat bisher nur qualitativ nachweisbar war.

<sup>1)</sup> Vergl. Michael, diese Berichte **38**, 2089 [1905]; W. Wislicenus, diese Berichte **31**, 3154 [1898].

zulassen, ob das normale Kupfersalz  $C_{20}H_{22}O_6:Cu$  oder ein basisches Methylat  $C_{20}H_{23}O_6.Cu.OCH_3$  vorliegt<sup>1)</sup>. Durch Mineralsäuren wird es unter Abscheidung des freien Esters zerlegt.

Das Bis-phenylpyrazolonderivat der Konstitution



scheidet sich beim Kochen des Esters mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung erst nach mehreren Stunden in fast farblosen Krystallen ab, die bei  $270^\circ$  noch nicht schmelzen und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln kaum löslich sind. Löst sich in konzentrierten Mineralsäuren und wird daraus durch Wasser gefällt.

0.1509 g Subst.: 0.4135 g  $CO_2$ , 0.0754 g  $H_2O$ . — 0.1405 g Subst.: 15.7 ccm N ( $15.5^\circ$ , 714 mm).

$C_{28}H_{24}O_2N_4$ . Ber. C 74.92, H 5.39, N 12.52.

Gef. » 74.74, » 5.55, » 12.26.

Das Bisphenylpyrazolonderivat löst sich in Alkali fast farblos auf und ist scharf titrierbar: 0.1170 g brauchen zur Neutralisation 5.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (ber. für 2 KOH: 5.22 ccm).

**Darstellung des 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.6)-diäthylesters durch Methylierung des Phenyl-hydroresorcin-dicarbonsäurediäthylesters.**

5 g Phenylhydroresorcindicarbonsäurediäthylester (aus Benzalmalonester und Acetessigester<sup>2)</sup>) wurden mit Natriumalkoholat (1 Mol.) und überschüssigem Jodmethyl in alkoholischer Lösung zwei Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach Zugabe eines zweiten Moleküls Natriumalkoholats und Jodmethyl nochmals ebenso behandelt. Das mit verdünnter Schwefelsäure zerlegte Reaktionsprodukt lieferte nach Entfernung sodalöslicher Anteile neben öligen Produkten in einer Ausbeute von etwa 20% der Theorie 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3)-dicarbonsäure-(4.6)-diäthylester, der sich in allen Eigenschaften mit dem aus Benzalmalonester und Isobutyrylessigester erhaltenen Kondensationsprodukt identisch erwies und speziell

<sup>1)</sup> Von einer eingehenden Untersuchung dieses Kupfersalzes wurde abgesehen, da die Konstitution des Esters auf anderem Wege mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

<sup>2)</sup> J. Bredt, diese Berichte **24**, 603 [1891].

durch Mischprobe und Überführung in  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenylbuttersäure mit diesem identifiziert wurde.

0.1811 g Subst.: 0.4418 g  $\text{CO}_2$ , 0.1087 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ . Ber. C 66.67, H 6.67.

Gef. » 66.54, » 6.68.

Einwirkung von Alkalien resp. Säuren  
auf den 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3)-dicarbonsäureester-(4.6).

Auf Zusatz von überschüssiger methylalkoholischer Kalilauge (ca. 3.3 Mol. in 2-fachnormaler Lösung) geht der Ester zunächst in Lösung und scheidet sich nach kurzer Zeit zum größten Teil in Form seines in Alkohol schwer löslichen, krystallisierten Dikaliumsalzes — der Kaliumgehalt wurde indirekt durch Zurücktiteren des in der Mutterlauge bleibenden überschüssigen Alkalis bestimmt — ab, aus dem Säuren den Ester unverändert regenerieren. Bleibt dieses Kaliumsalz mit der alkoholischen Kalilauge in Berührung, so tritt im Verlauf einiger Stunden Lösung ein, und aus dieser Lösung scheidet sich bei längerem Stehen abermals ein in Wasser leicht lösliches Kaliumsalz in farblosen Krystallen aus. Dieses Salz, zu dessen Bildung drei Mol. Kali verbraucht werden, ist zufolge einer Kaliumbestimmung als annähernd reines Trikaliumsalz der unter Verseifung und Ringsprengung entstandenen Tricarbonsäure aufzufassen, die beim Zerlegen mit Mineralsäuren als dickes, farbloses, keine Eisenchloridreaktion zeigendes Öl ausfällt und beim Kochen mit Mineralsäuren unter Kohlensäureabspaltung in  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenylbuttersäure übergeht.

Einwirkung von Alkali in der Wärme bewirkt weitergehende Spaltung des Moleküls, unter deren Produkten Benzaldehyd nachweisbar war.

Gegen absolut-alkoholisches Natriumalkoholat dagegen erweist sich der Ester als außerordentlich beständig: er wurde selbst nach ca. 15-stündigem Kochen mit überschüssigem Natriumalkoholat (ca. 3 Mol.) zum großen Teil unverändert wiedergewonnen.

Kochen mit verdünnten Mineralsäuren bewirkt Abspaltung der Carbäthoxylgruppen und Aufsprengung des Ringes und führt direkt zur  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenylbuttersäure. Während der Ester infolge seiner Schwerlöslichkeit von verdünnter, z. B. 50-prozentiger Schwefelsäure nur sehr langsam angegriffen wird, verläuft die Spaltung leicht und glatt beim Kochen mit Eisessig-Salzsäure-Gemisch am Rückflußkühler und ist, wie am Aufhören der Kohlensäureabspaltung erkennbar, nach etwa 12-stündigem Kochen vollständig. Aus der resultierenden Lösung scheidet sich die  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenylbuttersäure

beim Erkalten in farblosen Kristallen ab und wird durch Umkrystallisieren aus 50-prozentiger Essigsäure in farblosen Nadeln vom Schmp. 106—107° rein erhalten.

0.1365 g Sbst.: 0.3596 g CO<sub>2</sub>, 0.0954 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.79, H 7.69.

Gef. » 71.85, » 7.65.

Titration: 0.1630 g brauchten zur Neutralisation 7.12 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (ber. 7.18 ccm).

Das Amid der  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenylbuttersäure<sup>1)</sup> scheidet sich beim Schütteln des durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Form eines nicht krystallisierbaren Öles erhaltenen Anhydrids der  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenylbuttersäure mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak aus und wird durch Umkrystallisieren aus Wasser oder stark verdünntem Alkohol in farblosen Kryställchen vom Schmp. 126° gewonnen.

0.1034 g Sbst.: 5.6 ccm N (15°, 722 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 6.01. Gef. N 6.02.

Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther.

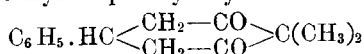
Das Semicarbazon der  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenylbuttersäure wurde durch Versetzen einer alkoholisch-wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes mit Semicarbazidchlorhydrat als ein nach einiger Zeit sich abscheidender Niederschlag erhalten und durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in farblosen Kristallen vom Schmp. 165° gewonnen.

0.1431 g Sbst.: 0.3249 g CO<sub>2</sub>, 0.0950 g H<sub>2</sub>O. — 0.1555 g Sbst.: 20 ccm N (14°, 723.5 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 62.07, H 7.24, N 14.41.

Gef. » 61.92, » 7.38, » 14.39.

### 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3),



— das Produkt der ohne Aufspaltung des Ringes verlaufenden Ketonspaltung — entsteht sehr glatt beim Kochen des 2.2-Dimethyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3)-dicarbonsäureesters-(4.6) mit hochprozentiger Essigsäure (von etwa 80% Essigsäuregehalt) bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, die erst nach mehrtägigem Kochen beendet ist. Aus dem beim Erkalten auf Zusatz von Wasser abgeschiedenen Produkt wurde es nach Abtrennung von Spuren gleichzeitig entstandener  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenylbuttersäure (durch Sodalösung) durch Umkrystallisieren aus Alkohol (zweckmäßig unter Zusatz von etwas Essigsäure) in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 86° erhalten.

<sup>1)</sup> Vergl.  $\gamma$ -Acetyl- $\beta$ -phenylbuttersäure und deren Amid: Vorländer, Ann. d. Chem. 294, 322 und 326.

0.0985 g Sbst.: 0.2814 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 77.78, H 7.41.

Gef. » 77.87, » 7.31.

Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol, Eisessig und Ligroin, kaum löslich in Wasser. Neutraler Körper, der keine Eisenchloridreaktion zeigt. Unlöslich in wäßrigem Alkali, wird er in alkoholisch-wäßriger Lösung von Alkali schon in der Kälte rasch in  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenyl-buttersäure aufgespalten und auch durch Einwirkung von Mineralsäuren sehr leicht in diese Säure übergeführt. Schütteln mit konzentriertem, wäßrigem Ammoniak führt fast momentan analoge Spaltung unter Bildung von  $\gamma$ -Isobutyryl- $\beta$ -phenylbuttersäureamid (Schmp. 126°) herbei.

Das Dioxim scheidet sich aus der mit essigsäurem Hydroxylamin versetzten und schwach erwärmten alkoholischen Lösung des Diketons nach kurzer Zeit in farblosen Krystallen vom Schmp. 235—236° ab.

0.1336 g Sbst.: 13.5 ccm N (12.5°, 722 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 11.38. Gef. N 11.37.

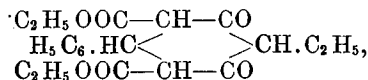
Kaum löslich in heißem Wasser, schwer in Benzol und Chloroform, etwas leichter in Äther, mäßig löslich in Alkohol.

Das Bis-phenylhydrazon fällt beim Erwärmen des Diketons mit Phenylhydrazinacetat in alkoholisch-essigsaurer Lösung nach kurzer Zeit als kristallinischer Niederschlag aus und wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in schwach gelblichen Prismen vom Schmp. 175—176° erhalten. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Eisessig.

0.1097 g Sbst.: 13.8 ccm N (11.5°, 723 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 14.12. Gef. N 14.23.

### Die Kondensation von *n*-Butyryl-essigester und Benzalmalonester zu 2-Äthyl-5-phenyl-cyclohexandion-(1.3)-dicarbonsäurediäthylester-(4.6),



vollzieht sich glatt nach dem bei der Kondensation des *i*-Butyrylessigesters mit Benzalmalonester beschriebenen Verfahren (in ätherischer oder alkoholischer Lösung). Farblose Krystalle vom Schmp. 146°, von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen wie 2.2-Dimethyl-5-phenylcyclohexandion-(1.3)-dicarbonsäurediäthylester-(4.6).

0.1826 g Sbst.: 0.4440 g CO<sub>2</sub>, 0.1095 g H<sub>2</sub>O. — 0.1400 g Sbst.: 0.3422 g CO<sub>2</sub>, 0.0863 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 66.63, H 6.71.

Gef. » 66.32, 66.66, » 6.71, 6.89.



Zeigt im Gegensatz zu seinem aus *i*-Butyrylessigester und Benzalmalonester erhaltenen Isomeren stark saure Eigenschaften, rötet blaues Lackmuspapier, löst sich in Sodalösung und ist mit Alkali glatt titrierbar.

0.1812 g Sbst. brauchen zur Neutralisation 5.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Kalilauge (statt ber. für 1 KOH 5.03 ccm).

Eisenchlorid erzeugt in seiner alkoholischen Lösung eine wenig intensive, braunviolette Färbung.

#### Kondensation von Benzalmethyl-isopropyl-keton mit Natriummalonsäurediäthylester<sup>1)</sup>.

Eine ätherische Suspension von Natriummalonester (1 Mol.) wurde nach Zusatz von Benzalmethylisopropylketon<sup>2)</sup> (1 Mol.) mehrere Stunden bis zur Lösung am Rückflußkühler, dann nach Abdestillieren des Äthers noch etwa 2 Stunden auf Wasserbadtemperatur erhitzt. Das durch Zerlegen der so erhaltenen halbfesten, zähen Masse mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Öl wurde in Äther aufgenommen und durch Ausschütteln mit Sodalösung von stärker sauren Nebenprodukten (Phloroglucindicarbonester?) befreit. Durch wiederholtes Ausziehen mit eiskalter verdünnter Kalilauge ließen sich der ätherischen Lösung nur ganz geringe Mengen eines nicht krystallisierenden Öls entziehen, das blauviolette Eisenchloridreaktion zeigt und vermutlich als der durch Esterkondensation entstandene 2.2-Dimethyl-5-phenylcyclohexandion-(1.3)-carbonsäureäthylester-(4) anzusprechen ist.

Die mit Alkali mehrfach extrahierte Ätherlösung zeigte noch deutliche Eisenchloridreaktion und hinterließ beim Verdampfen des Äthers ein farbloses Öl, aus dem sich beim Stehen reichliche Mengen von Krystallen abschieden. Diese durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 190° erhaltene Verbindung er-

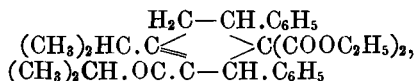
<sup>1)</sup> Vergl. die Kondensation von Anisalmethylisopropylketon und Natriummalonester (Vorländer, Ann. d. Chem. 294, 184), bei der die Bildung des normalen Additionsproduktes, nicht aber die eines hochmolekularen, dem unten beschriebenen, analogen Kondensationsproduktes beobachtet wurde.

<sup>2)</sup> Benzalmethylisopropylketon wird bequemer als nach den bestehenden Vorschriften (Harries, diese Berichte 35, 3089 [1902]; Lapworth, Journ. Chem. Soc. 81, 1489) durch Kondensation von Benzaldehyd und Methylisopropylketon mit Natronlauge in alkoholisch-wäßriger Lösung gewonnen.

Sein in Chloroformlösung dargestelltes Dibromid,  $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CH(CH_3)_2$ , krystallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 102–103°. 0.1876 g Sbst.: 0.2126 g AgBr.

$C_{12}H_{14}OBr_2$ . Ber. Br 47.90. Gef. Br 48.22.

wies sich als neutrale Substanz, die keine Eisenchloridfärbung zeigt. Analyse und Eigenschaften deuten auf eine Substanz der Konstitution



4-Isopropyl-2.6-diphenyl-3-isobutyryl-cyclohexen-  
(3)-dicarbonsäure-(1.1)-diäthylester,

hin, wie er aus 2 Mol. Benzalmethyl-isopropyl-keton und 1 Mol. Malonester durch Zusammentritt und Ringschluß unter Abspaltung von Wasser resultieren würde<sup>1)</sup>.

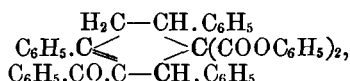
0.1438 g Sbst.: 0.3965 g CO<sub>2</sub>, 0.0981 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 75.89, H 7.75.

Gef. » 75.71, » 7.61.

Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Wird von Permanganat auch bei Gegenwart von Soda nicht angegriffen, zeigt also eine Beständigkeit gegenüber diesem Reagens, wie sie nach Japp und Lander<sup>2)</sup> allgemein bei Doppelbindung zwischen zwei nicht mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatomen in Erscheinung tritt.

Die in gleicher Weise ausgeführte Kondensation von *Benzal-acetophenon mit Natriummalonester*<sup>3)</sup> führte zu einem völlig analogen Produkt, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 197° erhalten wurde und bei der Analyse auf die Formel C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>:



(2.4.6-Triphenyl-3-benzoyl-cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-  
(1.1)-diäthylester)

stimmende Werte ergab.

0.1519 g Sbst.: 0.4428 g CO<sub>2</sub>, 0.0811 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 79.57, H 6.09.

Gef. » 79.50, » 5.93.

<sup>1)</sup> Mit dieser Deutung des Reaktionsverlaufs steht im Einklang, daß aus den öligen Nebenprodukten bei der Destillation unveränderter Malonester in reichlicher Menge, nicht aber Benzalmethylisopropylketon wiedergewonnen werden konnte. Neben Malonester enthielten diese öligen Nebenprodukte hochsiedende Anteile, die bei der Spaltung mit Eisessig-Salzsäure  $\gamma$ -Isobutyl- $\beta$ -phenyl-buttersäure lieferten.

<sup>2)</sup> Japp und Lander, Journ. Chem. Soc. 71, 123.

<sup>3)</sup> Vergl. Vorländer, Ann. d. Chem. 294, 332.

Die nur etwa 20—30 % der Theorie betragende Ausbeute läßt sich durch Verwendung von 2 Mol. Benzalketon auf 1 Mol. Natriummalonester merklich steigern.

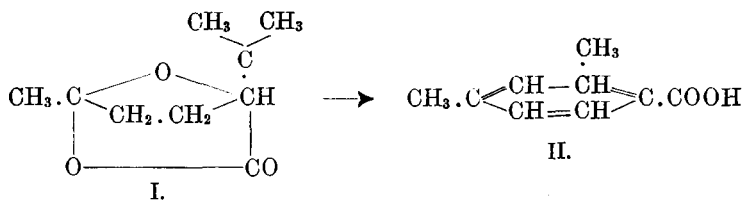
Ein Versuch, auch Benzalpinakolin und Natriummalonester zu einem analogen Produkt zu kondensieren<sup>1)</sup>, ergab kein analoges, hochmolekulares Produkt.

Hrn. Dr. B. Szeliński und Dr. O. Wedekind sprechen wir für die uns bei einem Teil dieser Versuche geleistete wertvolle Unterstützung unseren besten Dank aus.

## 224. Hans Rupe und Carl Liechtenhan: Über Kondensationen mit Cinenensäure.

(Eingegangen am 3. April 1908.)

Unlängst haben Rupe und Lotz<sup>2)</sup> gezeigt, daß beim Behandeln von Cineolsäure oder noch besser von Cineolsäure-anhydrid mit Schwefelsäure in der Kälte das Lacton einer Oxyssäure (I) entsteht, welches den ursprünglichen Oxydring des Ausgangsmaterials noch intakt enthält. Dies Lacton geht beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure glatt über in 1.3.4-Dimethylbenzoesäure (II):



Es schien nun nicht ausgeschlossen, daß alle diejenigen Körper zur Ringbildung neigen, welche, wie das in dem eben erwähnten Beispiel der Fall ist, einen Oxydring besitzen, in dem das typische Sauerstoffatom den Schluß eines 6-Ringes bildet. Einfache derartige Oxyde sind unter anderem von Rupe und Schlochoff<sup>3)</sup> kürzlich dargestellt worden, doch sind sie meistens recht schwer zugänglich. Dagegen schien die Cinenensäure, die von Rupe<sup>4)</sup> unter den Produkten der durch Erhitzen mit Wasser erfolgten Aufspaltung der Cineolsäure aufgefunden wurde, besonders zu solchen Untersuchungen geeignet. Cinen-

<sup>1)</sup> Vergl. Vorländer, diese Berichte **30**, 2271 [1897].

<sup>2)</sup> Rupe und Lotz, diese Berichte **39**, 4083 [1906].

<sup>3)</sup> Rupe und Schlochoff, diese Berichte **38**, 1498 [1905].

<sup>4)</sup> Rupe, diese Berichte **33**, 1129 [1900].