

der weiteren Behandlung resultierte: 1. ein orangegelber Körper, 2. in dessen Filtrat mit Essigsäure gefällt, ein schwach gelb gefärbter, pulveriger Körper. 1.): Ausbeute: 3.8 g, Schmp. (Zers.) 219°. 2.): Ausbeute: sehr wenig, Schmp. 223—230° (Zers.). Der Körper 2 ist mit grünlicher Farbe in Alkohol, Äther, Aceton leicht, in Chloroform in der Wärme löslich. Durch seine Löslichkeit in Ammoniak und Fällbarkeit mit Säure aus dieser Lösung wird sein Säurecharakter bewiesen. Wie die Phenylsäure, als deren Homologes er anzusehen ist, wurde er aus Chloroform umkrystallisiert und in schwach ammoniakalischer Lösung in das Silbersalz übergeführt. Die erhaltene Menge reichte jedoch nicht für eine Analyse aus.

Der rotgelbe Körper vom Schmp. 219° ist in Äther fast gar nicht, in Methylalkohol wenig, in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform in der Wärme löslich.

Die Verbindung wurde aus Alkohol und zum zweiten Male aus Aceton umkrystallisiert. Sie sah nun leuchtend gelb aus und schmolz bei 239° (Zers.).

0.1933 g Sbst.: 0.5519 g CO<sub>2</sub>, 0.0895 g H<sub>2</sub>O. — 0.1262 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 760 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>3</sub>. Ber. C 77.92, H 5.12, N 7.93.

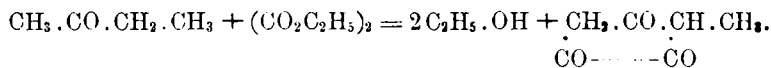
Gef. » 77.87, » 5.18, » 7.94.

#### 244. Otto Diels und Alex Böcking: Über Versuche zur Darstellung eines Methyl-cyclopentantetrone.

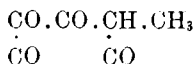
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. April 1909.)

Vor längerer Zeit haben O. Diels, J. Sielisch und E. Müller<sup>1)</sup> gezeigt, daß es unter bestimmten Bestimmungen gelingt, Methyl-äthylketon mit Oxalester zum Methyl-(1)-cyclopentan-trion-(2.4.5) zu kondensieren:



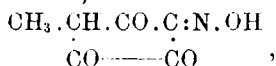
Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über Versuche, dieses verhältnismäßig leicht zugängliche Produkt zur Gewinnung eines Methyl-cyclopentantetrone von der Struktur:



zu verwerten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1328 [1906].

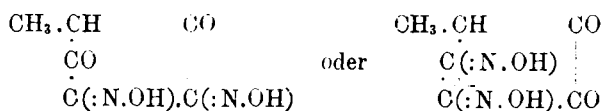
Am einfachsten und zweckmäßigsten erschien es zu diesem Zwecke, in das Methyl-cyclopentantrion die Isonitrosogruppe einzuführen. Dies gelingt am besten unter Verwendung von Äthylnitrit, wobei man sich mit großem Vorteil des von Dieckmann empfohlenen Zusatzes von Acetylchlorid<sup>1)</sup> zur Beschleunigung der Reaktion bedienen kann. Man erhält unter diesen Bedingungen das Isonitroso-methyl-cyclopentantrion,



in ausgezeichneter Ausbeute.

Eigentümliche Beobachtungen wurden bei der Analyse dieses Isonitrosokörpers gemacht. Es hat sich nämlich herausgestellt, daß der letztere im wasserfreien Zustand beim Liegen an der Luft mit großer Begierde  $1\frac{1}{2}$ —2 Moleküle Wasser anzieht, ohne im übrigen dadurch irgendwie verändert zu werden. Diese Wassermenge läßt sich im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei  $80^\circ$  langsam beinahe vollständig wieder austreiben, wird aber dann von der Substanz mit großer Schnelligkeit von neuem aus der Atmosphäre angezogen und zwar je nach dem Feuchtigkeitsgrade der Luft wieder  $1\frac{1}{2}$ —2 Moleküle. Der Schmelzpunkt der trocknen Substanz stimmt mit dem der wasserhaltigen überein, was wohl auf das Entweichen des Wassers unterhalb des Schmelzpunkts zurückzuführen ist.

Ein endgültiger Beweis für die Anwesenheit einer NOH-Gruppe konnte bisher nicht erbracht werden. Weder hat sich die Substanz mit Phenylisocyanat zu einer Carbanilidoverbindung vereinigen, noch mit Dimethylsulfat oder Diazomethan in einen Methyläther überführen lassen. Auch Reaktionsprodukte mit Benzolsulfochlorid haben nicht gefaßt werden können. Dagegen bildet Dimethylanilin mit dem Isonitroso-methylcyclopentantrion ein Salz, das sich leicht rein darstellen läßt, und ebenso kann man die Verbindung mit salzsaurem Hydroxylamin in ein Oxim verwandeln. Ganz analog dem Methylcyclopentantrion tritt auch hier selbst bei Anwendung eines großen Hydroxylamin-Überschusses und bei hoher Temperatur nur eine Carbonylgruppe in Reaktion, und es entsteht ein Dioxim, dem wir wahrscheinlich die Formel



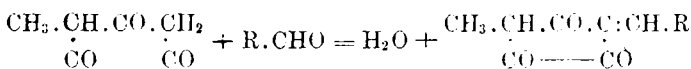
zu geben haben. Das Dioxim liefert nämlich mit Stickstofftetroxyd ein unbeständiges Öl, das sich selbst beim Versuch, es bei sehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte **33**, 590 [1900].

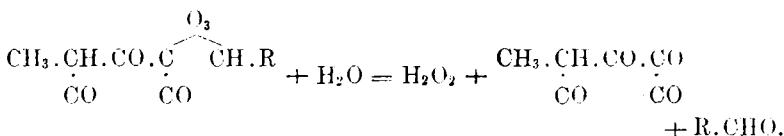
niederen Druck zu destillieren, unter starker Wärmeentwicklung heftig zersetzt. Diese Eigenschaften stimmen mit denen eines Glyoximperoxydes<sup>1)</sup> überein, das nur entstehen kann, wenn sich die beiden NOH-Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen befinden.

Für die weitere Synthese konnte weder die Isonitrosoverbindung noch das Dioxim verwendet werden, denn beide lassen sich ohne tiefere Zersetzung auf keine Weise des Stickstoffs berauben und so in das gesuchte Tetraketon umwandeln.

Hierauf wurde versucht, die bereits in der ersten Abhandlung beschriebenen Kondensationsprodukte des Methylcyclopentantrions mit Aldehyden für die Synthese des Tetrons zu benutzen. Das Trion läßt sich sehr glatt mit Benzaldehyd, Furfurool, *p*-Oxybenzaldehyd usw. in normaler Weise kondensieren:



Man durfte nun hoffen, durch Anlagerung von Ozon an diese Verbindung Ozonide zu erhalten, die bei der Aufspaltung mit Wasser in die betreffenden Aldehyde und das Tetron zerfallen mußten:



Allein es zeigte sich, daß die Wirkung des Ozons eine tiefergreifende ist. Die Reaktion bleibt nicht bei der Bildung des erwähnten Ozonids stehen, sondern das gesamte Molekül wird zerkümmert und in kleine Bruchstücke zerlegt.

Ein dritter Weg endlich schien von den Dihalogensubstitutionsprodukten des Methylcyclopentantrions auszugehen. Bereits in der ersten Abhandlung war gezeigt worden, daß das genannte Keton durch Brom zweifach substituiert wird. Dasselbe gilt für die Einwirkung des Chlors. Es sind nun zwei Möglichkeiten vorhanden: Entweder treten beide Halogenatome in die Methylen-Gruppe (I) oder sie werden an zwei verschiedene Kohlenstoffatome (II) gebunden:



Im ersteren Falle durfte man hoffen, durch Behandlung des Halogenids mit Silberoxyd das Halogen durch Sauerstoff ersetzen und so das Tetron darstellen zu können.

<sup>1)</sup> Vergl. z. B. diese Berichte **23**, 3496 [1890].

Allein alle Bemühungen auch in dieser Richtung blieben ergebnislos, und es ist aus diesem und anderen Gründen wahrscheinlich, daß die Halogenatome nicht an demselben Kohlenstoffatom haften.

Es scheint daher, daß die Gewinnung des Methylcyclopentantetrans aus dem Trion nach den geschilderten Methoden sehr schwierig, wenn nicht unmöglich ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

### 3-Isonitroso-1-methyl-cyclopentan-2.4.5-trion.

In einem Rundkolben von 50 ccm Inhalt werden 3 g 5-Methylcyclopentan-1.3.4-trion in 9 ccm absolutem Alkohol gelöst, 5 g Äthylnitrit und 5 Tropfen Acetylchlorid (= 0.1 g) zugesetzt und die Flasche, mit einem Gummistopfen fest verschlossen, an einem kühlen Ort, am besten im Eisschrank, sich selbst überlassen. Die anfangs nur schwach gefärbte Flüssigkeit wird langsam dunkelgelb. Nach drei Tagen öffnet man die Flasche, in der bisweilen ein recht starker Druck herrscht, und gießt den Inhalt in eine Krystallisierschale, die darauf in einen Vakuumexsiccator über konzentrierte Schwefelsäure gestellt wird. Bald beginnt das Isonitrosotrion sich in großen, tafelförmigen, goldgelben Prismen abzuscheiden. Das gelbe Öl, in das sie selbst nach vollständigem Verdunsten des Alkohols eingebettet sind, läßt sich durch Verreiben mit etwas Chloroform größtenteils zum Erstarren bringen. Dann saugt man rasch ab, wäscht mit etwas Chloroform, bringt die Masse auf ein Uhrglas und läßt das Chloroform im Vakuum verdunsten. Man erhält so 2.1—2.5 g Isonitrosokörper. Die Substanz wird aus der  $3\frac{1}{2}$ -fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert und kommt dann in sehr kleinen, schwach hellgelben, sternchenförmig angeordneten, spitzen Prismen heraus.

Zur Analyse im wasserfreien Zustande wurde sie im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° konstant gemacht, was etwa 48 Stunden erfordert. Dann wurde die abgewogene Menge rasch in ein zehnfach geteiltes Verbrennungsschiffchen gebracht und, nachdem dieses wieder 3 Stunden im Vakuumapparat über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet worden war, verbrannt.

0.1201 g Sbst.: 0.2036 g CO<sub>2</sub>, 0.0384 g H<sub>2</sub>O. — 0.1212 g Sbst.: 0.2053 g CO<sub>2</sub>, 0.0372 g H<sub>2</sub>O. — 0.1294 g Sbst.: 10.4 ccm N (22°, 762 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 46.44, H 3.33, N 9.04.

Gef. » 46.24, 46.20, » 3.58, 3.43, » 9.08.

Die Wasserbestimmung durch Trocknen der Substanz im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° bis zur Konstanz ergab einen Wert zwischen  $1\frac{1}{2}$  und 2 Molekülen Wasser.

0.2328 g Sbst. nahmen um 0.0388 g ab.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N + 2H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 18.8.

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N +  $1\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O. » » 14.8.

Gef. » 16.7.

Zur Analyse im lufttrocknen Zustand wurde die Substanz sehr fein gepulvert stets an demselben Orte (im Wägezimmer) einige Tage mit einem Uhrglas überdeckt stehen gelassen und öfter mit einem Draht umgerührt, bis sich das Gewicht nicht mehr veränderte.

0.1618 g Subst.: 0.2209 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O. — 0.1827 g Subst.: 0.2529 g CO<sub>2</sub>, 0.0814 g H<sub>2</sub>O. — 0.2010 g Subst.: 12.9 ccm N (22°, 764 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>N + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 37.68, H 4.75, N 7.33.  
Gef. » 37.24, 37.75, » 5.01, 4.98, » 7.35.

Im Capillarrohr langsam erhitzt, beginnt die Isonitrosoverbindung sich gegen 130° zu bräunen und zersetzt sich bei 172° (korr.) unter starkem Aufschäumen und Zersetzung. Diese beginnt schon viel früher; denn wenn man die Substanz einige Tage auf 100° erhitzt, so verkohlt sie allmählich vollkommen. Auch schon bei 80° verändert sie nach mehreren Tagen ihr Aussehen ein wenig, muß aber bei dieser Temperatur für die Analyse getrocknet werden, weil es unterhalb 80° unmöglich ist, ihr das Krystallwasser quantitativ zu entziehen.

Sie ist sehr leicht löslich in heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, wenig in Äther, Benzol und Chloroform, so gut wie unlöslich in Petroläther. Von Alkalien wird sie entsprechend ihrem stark sauren Charakter schon in der Kälte mit rotbrauner Farbe sehr leicht aufgenommen. (Die Titration gab wegen langsamen Nachdunkelns der Lösung schlechte Werte.)

Auch in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Isonitrosoketon schon in der Kälte sehr leicht auf und fällt beim Verdünnen mit wenig Wasser unverändert wieder aus.

#### Dimethylanilin-Salz des Isonitroso-methyl-cyclopentantrions.

1 g Isonitroso-methylcyclopentantrion wird in 3½ ccm warmem Methylalkohol gelöst und dazu 0.65 g (1 Mol.) Dimethylanilin gegeben. Die gelbe Lösung färbt sich dabei braun und beginnt nach wenigen Minuten, das Salz in kleinen gelbgrünen Prismen abzuschneiden. Die Ausbeute beträgt 0.76 g. Man läßt die Krystalle sich einige Stunden absetzen, saugt dann ab und wäscht mit wenig kaltem Methylalkohol nach. Die Substanz krystallisiert wasserfrei und zieht auch kein Wasser aus der Luft an.

Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus drei Teilen Methylalkohol umkrystallisiert und dann lufttrocken verbrannt.

0.1182 g Subst.: 0.2630 g CO<sub>2</sub>, 0.0614 g H<sub>2</sub>O. — 0.1274 g Subst.: 10.9 ccm N (16°, 764 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 60.84, H 5.84, N 10.15.  
Gef. » 60.88, » 5.82, » 10.03.

Das Salz, das selbst nach öfterem Umkrystallisieren schwach nach Dimethylanilin riecht, ist löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigester und Eisessig, wenig in Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Petroläther. Es schmilzt bei 124° (korr.) unter Zersetzung.

#### Isonitroso-methyl-cyclopentantrion-oxim.

1 g Isonitroso-methylcyclopentantrion wird in 4 ccm siedendem Wasser gelöst und 0.4 g Hydroxylaminchlorhydrat in 1 ccm heißem Wasser hinzugefügt. Stellt man die Flüssigkeit nunmehr in Eis, so fängt nach kurzer Zeit das Oxim an, sich in kleinen hellgelben Krystallen abzuscheiden. Man überläßt die Lösung 48 Stunden sich selbst, weil die Substanz sehr langsam ausfällt. Sie wird dann auf der Nutsche filtriert, mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1 g.

Das Oxim wird aus 20 Teilen heißem Wasser umkrystallisiert und zur Analyse bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd konstant gemacht. Auch hier läßt sich das Krystallwasser erst nach ca. 48-stündigem Erhitzen austreiben, und die trockne Substanz zieht beim Herausnehmen aus dem Exsiccator wieder begierig Wasser aus der Luft an. Die Krystalle zersetzen sich bei 164° (korr.) sehr heftig. Die Analysen, die ebenso ausgeführt wurden, wie die des Isonitroso-methylcyclopentantrions, stimmen auf 2 NOH-Gruppen, so daß auch hier, wie beim Methylcyclopentantrion selbst, nur ein Carbonyl mit Hydroxylamin reagiert hat.

0.1545 g Sbst.: 0.2393 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.1130 g Sbst.: 16 ccm N (19.5°, 761 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 42.33, H 3.56, N 16.48.  
Gef. » 42.24, » 3.95, » 16.38.

Das Oxim ist leicht löslich in heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig und Essigester; dagegen wenig löslich in warmem Äther und Aceton, beinahe unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroläther.

#### Furyliden-methyl-cyclopentantrion.

1 g Methylcyclopentantrion wird bei Zimmertemperatur in 30 ccm 4-prozentiger Natronlauge gelöst und mit 0.67 g (= 1 Mol.) Furfurol 12 Stunden geschüttelt. Die rote Lösung wird mit verdünnter Salzsäure in der Kälte eben sauer gemacht, wobei sich das Kondensationsprodukt in gelben Flocken abscheidet. Es wird auf der Nutsche mit

kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen, darauf über Schwefelsäure und im Trockenschrank bei 95° getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.8 g (= 58 % d. Theorie). Zur Reinigung wird die Substanz in der 11-fachen Menge warmem Methylalkohol gelöst, aus dem sie beim Abkühlen in kleinen, rotgelben Prismen herauskommt. Für die Analyse wurde das Produkt zweimal umkristallisiert und bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd konstant gemacht.

0.1462 g Sbst.: 0.3457 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>1</sub>. Ber. C 64.70, H 3.95.

Gef. » 64.49, » 3.90.

Das Kondensationsprodukt schmilzt bei 199° (korr.) unter Zersetzung.

Es ist in der Kälte wenig, beim Kochen leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Eisessig und Essigester, sehr wenig löslich selbst beim Kochen in Wasser, Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther.

#### Dichlor-methyl-cyclopentantrion.

Man leitet eine Stunde lang einen langsamen Chlorstrom (die Blasen müssen sich noch bequem zählen lassen) durch 25 ccm Chloroform, das sich in einem geräumigen Reagenzglas befindet und durch Eis gut gekühlt wird. Mit dieser Lösung übergießt man langsam in einem Becherglase von etwa 150 ccm Inhalt bei Zimmertemperatur 3 g Methylcyclopentantrion, das nicht pulverisiert zu sein braucht. Unter stürmischer Entwicklung von Chlorwasserstoff geht das Keton zunächst klar in Lösung. Nach einigen Minuten beginnt die Flüssigkeit, das Dichlor-methylcyclopentantrion in farblosen Blättchen abzusetzen, und ist nach etwa 2 Stunden, nachdem ein großer Teil des Chloroforms sich verflüchtigt hat, fast ganz fest geworden. Man saugt dann die Krystalle auf der Nutsche ab, wäscht sie etwas mit kaltem Chloroform und trocknet sie über Schwefelsäure und im Trockenschrank bei 95°. Die Ausbeute beträgt 3.6 g (= 88 % der Theorie).

Zur Analyse wurde die Substanz aus der 7-fachen Menge heißem Benzol umkristallisiert und im Trockenschrank bei 95° getrocknet.

0.1290 g Sbst.: 0.1732 g CO<sub>2</sub>, 0.0250 g H<sub>2</sub>O. — 0.1451 g Sbst.: 0.1959 g CO<sub>2</sub>, 0.0285 g H<sub>2</sub>O. — 0.1760 g Sbst.: 0.2586 g AgCl.

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 36.94, H 2.07, Cl 36.37.

Gef. » 36.62, 36.83, » 2.17, 2.20, » 36.33.

Die Titration wurde in wäßriger Lösung mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH ausgeführt. (Phenolphthalein als Indicator).

0.1395 g Subst. verbrauchten 7.12 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. KOH. Berechnet für 1 Molekül: 7.16 ccm.

Die Verbindung schmilzt bei 149° (korr.). Sie ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Essigester, Aceton und Äther, etwas schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

**245. W. Marckwald und E. Nolda:**  
**Über einige Abkömmlinge des optisch-aktiven und**  
**des zugehörigen *d,l*-Amylalkohols.**

(V. Abhandlung über Amylalkohole<sup>1)</sup>).

[Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität zu Berlin.]  
 (Eingegangen am 23. April 1909; vorgetragen in der Sitzung am 22. März von W. Marckwald.)

Inhalt: Pseudoracemie bei Amylalkohol-Abkömmlingen. — Die optisch-aktiven Capronsäuren. — Racemisationserscheinungen.

Unter Pseudoracemie versteht man nach Kipping und Pope<sup>2)</sup> den seither nur vereinzelt, besonders in der Campherreihe, beobachteten Fall, daß zwei optische Antipoden Mischkrystalle mit einander bilden. Bakhuis Roozeboom<sup>3)</sup> hat in eingehenden theoretischen Erörterungen dargetan, in welcher Weise Schmelzpunkt und Löslichkeit als Kriterien für racemische Verbindungen, pseudoracemische Mischkrystalle und inaktive Konglomerate dienen können. Wenn man die Schmelztemperaturen aller möglichen Mischungen von *d*- und *l*-Form so durch Kurven darstellt, daß man die Mischungsverhältnisse auf der horizontalen, die Schmelzpunkte auf der vertikalen Achse des Koordinatensystems abträgt, so erhält man, wenn die *d*- und *l*-Form inaktive Konglomerate bilden Kurven von Schema I (Fig. 1); bilden sie eine Racemverbindung, so wird die Schmelzpunktskurve durch IIa oder IIb dargestellt, je nachdem der Schmelzpunkt der Racemverbindung höher oder niedriger liegt als derjenige der aktiven Komponenten. Liegt Pseudoracemie vor, so sind drei Fälle möglich. Der erste Fall (IIIa) ist mehrfach beobachtet worden. Hier liegen die Schmelzpunkte

<sup>1)</sup> Vergl. diese Berichte **34**, 479, 485 [1901]; **35**, 1595, 1602 [1902]; **37**, 1038 [1904].

<sup>2)</sup> Proc. Chem. Soc. **181**, 135 [1896/1897].

<sup>3)</sup> Ztschr. für physikal. Chem. **28**, 494 [1899].