

**43. Richard Willstätter und Charles Hugh Clarke:
Über die Methylierung des Diacet-bernsteinsäureesters.**

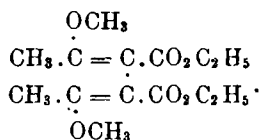
[Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1913.)

Durch die neueren Analysen der Hämopyrrole, besonders durch die Isolierung des Phyllopyrrols, wird die Aufmerksamkeit auf tri- und tetrasubstituierte Pyrrole gelenkt, und es ist ihre vollständige Kenntnis wünschenswert geworden. Die ersten Aufgaben der Synthese sind in rascher Folge von H. Fischer, L. Knorr, G. Ciamician und von N. Colacicchi gelöst worden. Bei dem Bestreben, zu den Methoden der Pyrrol-Synthese auch einen Beitrag zu geben, sind wir bei den Ausgangsstoffen, γ -Diketoverbindungen, länger verweilt, um unerwartete Beobachtungen über ihr Verhalten bei der Alkylierung zu verfolgen. Zwischen dem Acetessigester und dem Diacet-bernsteinsäureester sind dabei große Unterschiede zutage getreten; die Alkylierung des letzteren war bisher nicht untersucht.

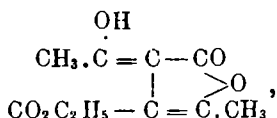
Der Diacet-bernsteinsäureester ist nach den grundlegenden Arbeiten von Knorr, Acetyl-aceton nach Paal Ausgangsmaterial für die α, α -substituierten Pyrrole. Gelingt es, die mono- und dialkylierten Derivate zu erhalten, so werden dadurch viele tri- und tetrasubstituierte Pyrrole zugänglich.

Für den Diacet-bernsteinsäureester sind die üblichen Bedingungen der Acetessigester-Methylierung unbrauchbar; er liefert so ein kompliziertes Gemisch, das wenig *C*-Alkylderivat enthält. Intermediär entsteht wohl unter anderem die *C*-Monomethyl-Verbindung, aber sie wird sogleich zum beträchtlichen Teil durch Alkohololyse zersetzt. Die Methylierung und Äthylierung der trocknen Alkalisalze mit den Alkylsulfaten nimmt hingegen einen ziemlich glatten Verlauf, aber es entsteht nur *O*-Dialkylderivat, z. B.



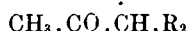
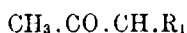
Weder *C*-Di- noch Monoalkyl-Verbindung sind so zu gewinnen.

Es verdient daher Interesse, daß der Isocarbopyrotritar-säureester, bekanntlich ein Lacton von der Formel

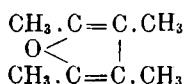
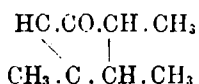


sich in seinem Verhalten zwischen Acetessigester und Diacet-bernsteinsäureester stellt und die indirekte Bildung von *C*-Homologen des Diacet-bernsteinsäureesters ermöglicht. Zu ungefähr gleichen Mengen entsteht hier *C*- und *O*-Alphyl-Derivat, welche beide wir durch Addition von Natriumäthylat zu den entsprechenden *C*- und *O*-Methyl- oder Äthyl-diacet-bernsteinsäureestern aufzuspalten vermögen. Ein Teil der Aufgabe ist also auf diesem Umweg gelöst und außer den *O, O*- sind die *O, C*-dialphylierten sowie die an Sauerstoff und an Kohlenstoff monosubstituierten Homologen erhalten worden, nur nicht die *C, C*-Dialphyl-Derivate.

In diesem Zusammenhange verdient von den verschiedenen Möglichkeiten, zu den Homologen des Acetonyl-acetons von der Formel



vorzudringen, die Methylierung des Diacet-buttersäureesters Erwähnung. Die Verbindung verhält sich im Gegensatz zu den oben erwähnten ähnlich dem Acetessigester, indem sie zunächst am Kohlenstoff substituiert wird. Allein die Dimethyl-Verbindung ist in solchem Maße kondensationsfähig, daß sie schon bei der Bildung zum beträchtlichen Teil unter Austritt von einem Molekül Wasser in Trimethyl-cyclopentenon-carbonsäureester übergeht. Das Homologe des Acetonyl-acetons entsteht bei der Keton-Spaltung nur in Form zweier Anhydroprodukte, eines Trimethyl-cyclopentenons und des Tetramethyl-furans:



Die fehlenden *C, C*-Homologen des Diacet-bernsteinsäureesters lassen sich auch nicht synthetisch aus Methyl-acetessigester mit Jod oder umgekehrt aus Brom-methyl-acetessigester mit Natrium bilden; die Verknüpfung des tertiären mit dem tertiären Kohlenstoff stößt auf gleiche Schwierigkeiten wie die Substitution des Diacet-bernsteinsäureesters an seinen tertiären Kohlenstoffatomen. Die Verknüpfung von zwei Molekülen Methyl-äthyl-ke-ton durch Chlorieren und Behandlung mit Natrium ist zwar in vorläufiger Weise von D. Vladesko¹⁾ erwähnt worden, aber diese Reaktion gelingt, wenn überhaupt, dann sehr schlecht.

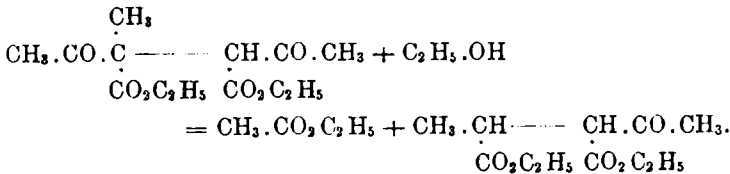
¹⁾ Bl. [3] 5, 142 [1890] und 6, 807 [1891]; vergl. G. Plancher und T. Zambonini. R. A. L. [5] 21, I, 598 [1912].

Nur mit den Methylengruppen des Methyl-äthyl-ketons selbst bat sich die Verknüpfung erzielen lassen; das ist eine der eleganten Synthesen, die Ciamician und Silber¹⁾ mit Hilfe des Sonnenlichts ausgeführt haben. Sie erhielten das γ -Diketon und daraus Tetramethyl-pyrrol.

Methylierung des Diacet-bernsteinsäureesters in alkoholischer Lösung.

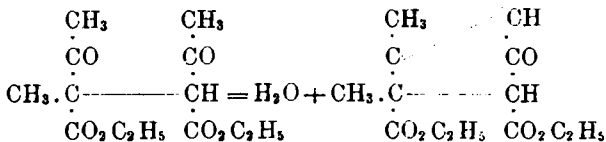
Unter den üblichen Bedingungen der Alkylierung des Acetessigesters nimmt die Methylierung von Diacet-bernsteinsäureester einen komplizierten Verlauf; die beiden von L. Knorr beschriebenen Zersetzungen des Esters, nämlich die Bildung des Furan-Derivates Carboxypyrroltritorsäureester und des Lactons Isocarboxypyrroltritorsäureester, treten in störendem Maße ein. Außerdem wird *O, O*-Dimethyl-diacet-bernsteinsäureester und reichlich *C*-Monomethyl-diacet-bernsteinsäureester gebildet, der letztere aber unter den Entstehungsbedingungen alsbald nach 3 Richtungen verändert.

Durch alkoholytische Spaltung verliert er nämlich ein Carboxyl und bildet β -Methyl-acet-bernsteinsäureester nach der Gleichung:



Ein Teil wird weiter methyliert; durch Verseifung des Reaktionsproduktes erhalten wir symmetrische Dimethyl-bernsteinsäure. Sie könnte wohl auch aus Dimethyl-diacet-bernsteinsäure hervorgegangen sein, ist aber wahrscheinlicher aus der Dimethyl-monoacetyl-Verbindung entstanden.

Der Monomethyl-diacet-bernsteinsäureester erleidet ferner eine Kondensation zu einem Cyclopentenon-Derivat, das alkalilöslich und daher in folgender Weise gebildet ist:



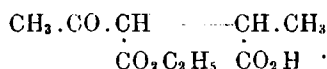
¹⁾ R. A. L. [5] 21, I, 547 [1912]; B. 45, 1540 [1912].

Dieser Ringschluß entspricht namentlich der von E. Knoevenagel¹⁾ untersuchten Bildung von Cyclohexenonen aus 1.5-Diketonen. Die 1.4-Diketone neigen bekanntlich vor allem zur Furan-Bildung; erst wenn die Substitution diesen Ringschluß unmöglich macht, erfolgt die Kondensation zu einem Cyclopentenon, so auch unten bei Diacetylbuttersäureester. In der Literatur wird noch mit Unrecht als ein Dimethyl-cyclopentenon eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_{10}O$ registriert, welche R. Fittig²⁾ bei der Destillation von Methylmethronsäure neben der Methylpyrotritisäure erhalten hat. Sie ist ebensowohl als Trimethylfuran zu interpretieren wie Fittigs Methylketopentamethylen aus Methronsäure als Dimethylfuran erkannt worden ist.

In die erkaltete Auflösung von 9.2 g Natrium in 500 ccm absolutem Alkohol trugen wir 51.6 g Diacetbernsteinsäureester und 55 g Jodmethyl ein und erhitzen bis zum Eintritt neutraler Reaktion, etwa 1¼ Stunden. Für die Aufarbeitung wurden 5 solche Portionen vereinigt. Beim Versetzen mit Wasser und Äther blieb Säure in der wäßrigen Schicht; bei deren Ansäuern fiel Isocarbopyrotritisäureester (62 g) aus, dazu kamen beim Aussalzen und Ausäthern noch weitere 32 g eines öligen Gemenges von Säuren. Die mit Äther extrahierten Ester waren zum Teil in Alkali löslich, zum Teil indifferent. Die Trennung wurde mit ¼ n.-Natronlauge ausgeführt, womit wir 12 bis 16 Male je eine Minute lang durchschüttelten, um jeden Auszug sofort in Säure fließen zu lassen. Auch bei dieser vorsichtigen Behandlung ließ sich die Verseifung eines Teiles nicht vermeiden; die alkalilösliche Fraktion gab darauf beim Waschen ihrer ätherischen Lösung mit Soda 15.4 g neu gebildete Säure und 47.1 g sodaunlöslichen Ester; die Menge der alkalionlöslichen Ester betrug 80.4 g.

Führt man die Methylierung in konzentrierter Lösung aus, so entsteht mehr von den in Natronlauge unlöslichen Estern (hauptsächlich Carbo-pyrotritisäureester); die Natur der Reaktionsprodukte, die Menge hochsiedender Verbindungen wird im übrigen von den Bedingungen des Versuchs wenig beeinflusst.

Aus dem alkalilöslichen Ester war bei der Isolierung mit verdünnter Natronlauge eine in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche, nur in Petroläther unlösliche Estersäure entstanden, welche Prismen vom Schmp. 66–67° bildete. Da sie beim Erhitzen einen Acetessigester liefert, so ist ihre Formel:



0.1578 g Sbst.: 0.3080 g CO_2 , 0.1016 g H_2O . — 0.1506 g Sbst.: 0.2960 g CO_2 , 0.0978 g H_2O .

¹⁾ A. **281**, 25 [1894]; **288**, 321 [1895]; **299**, 113 [1897].

²⁾ A. **250**, 210 [1888].

$C_9H_{14}O_3$. Ber. C 53.43, H 6.98.
Gef. » 53.23, 53.60, » 7.20, 7.27.

Die mit Natriumcarbonat gereinigten, alkalilöslichen Ester zerfielen bei fraktionierter Destillation in zwei Anteile. Bei 94—95° unter 0.07 mm destillierten 25—27 g β -Methyl-acet-bernsteinsäure-ester, ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Öl von $d_4^{17.5} = 1.0620$, das durch Verseifung zur Methyl-bernsteinsäure gekennzeichnet und mit einem nach M. Conrad¹⁾ dargestellten Vergleichspräparat identifiziert wurde.

0.1434 g Sbst.: 0.3013 g CO_2 , 0.1015 g H_2O . — 0.1602 g Sbst.: 0.3373 g CO_2 , 0.1135 g H_2O .

$C_{11}H_{18}O_3$. Ber. C 57.35, H 7.88.
Gef. » 57.30, 57.42, » 7.92, 7.93.

Eine zweite Fraktion, 10 g vom Sdp. 110—112° (0.03 mm Druck), bestand nach der Analyse und dem Ergebnis der Hydrolyse aus einem Gemisch von wenig Methyl-diacet-bernsteinsäureester und viel Dimethyl-cyclopentenon-dicarbon säureester. Durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure isolierten wir daraus das 3.4-Dimethyl- Δ^2 -cyclopentenon als ein dünnflüssiges Öl vom angenehmen Geruch der cyclischen Ketone. Es war gegen Permanganat unbeständig und addierte leicht Wasserstoff. Sein Siedepunkt war bedeutend höher als der des isomeren Trimethyl-furans, nämlich unter 9 mm Druck bei 67—68°.

0.0725 g Sbst.: 0.2030 g CO_2 , 0.0614 g H_2O .

$C_7H_{10}O$. Ber. C 76.31, H 9.16.
Gef. » 76.36, » 9.43.

Das alkaliunlösliche Produkt unserer Methylierung destillierte in ziemlich weiten Grenzen, überwiegend zwischen 90° und 113° unter 0.07 mm Druck. Der Vorlauf bestand aus Mono- und Dimethyl-bernsteinsäureester zusammen mit etwas 1.4-Diketon, die Hauptfraktion aus Carbopyrotitarsäureester, Dimethyl-monoacetbernsteinsäureester und wenig α -Methyl-acet-bernsteinsäureester. In dem bei 115—120° siedenden Nachlauf war u. a. in beträchtlicher Menge *o,o*-Dimethyl-diacet-bernsteinsäureester enthalten, da bei kurzem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure Diacet-bernsteinsäureester auftrat.

Methylierung²⁾ von Natrium-diacet-bernsteinsäureester mit Methylsulfat.

Dinatriumsalz und Kaliumsalz des Diacet-bernsteinsäureesters werden in ätherischer Suspension von Dimethylsulfat bei gewöhnlicher

¹⁾ A. 188, 226 [1877]; 206, 319 [1880].

²⁾ Vergleiche die Anmerkung am Schlusse dieser Mitteilung.

Temperatur glatt methyliert und zwar ausschließlich am Sauerstoff; unter den nämlichen Bedingungen erhalten wir aus Acetessigester nur sein Kohlenstoff-Homologes.

Der Dimethyläther des Diacet-bernsteinsäureesters tritt in zwei *cis-trans*-isomeren Formen auf, von denen eine ölig ist, während die zweite gut kristallisiert; beide werden sehr leicht zum Diacet-bernsteinsäureester hydrolysiert. Mit Hilfe von Diazomethan lassen sich dieselben Dimethyl-Verbindungen erhalten, indessen in einer sehr träge verlaufenden Reaktion.

Die Konstitutionsannahmen für die vielen im Folgenden beschriebenen *O*- und *C*-Methyl-Verbindungen sind durch die Methoxylbestimmung nach der Methode von Zeisel geprüft worden. Sie gab uns bei den *C*-Alphyl-Verbindungen scharfe, bei den *O*-Alphyl-Derivaten brauchbare, aber nur annähernd genaue Werte; sie sind hier öfters etwas zu niedrig ausgefallen. Da die methylierten Carbonsäureäthylester Jodmethyl + Jodäthyl abspalten, führen wir die Ergebnisse nach dem Vorschlage von Willstätter und Stoll¹⁾ als Jodsilberzahlen an (abgekürzt I-z), d. i. in der Form des Quotienten

$$\frac{\text{gef. AgI}}{\text{angew. Subst.}} \cdot 100.$$

Dinatrium-Salz. Zur Lösung von 25.8 g Diacet-bernsteinsäureester in etwa 500 ccm Äther lassen wir durch den Frankensteinischen Rührer langsam die Auflösung von 4.6 g Natrium in 80 ccm absolutem Alkohol eintropfen. Erst, wenn mehr als die Hälfte eingetragen ist, beginnt das Salz sich auszuscheiden. Man erhält es so in schön kristallinischem und in reaktionsfähigem Zustand. Da es leicht noch etwas Natriumäthylat enthält, fahren wir nach dem Zufügen des Äthylats noch mindestens eine Viertelstunde mit dem Rühren fort. Die quantitativ abgeschiedene Natriumverbindung läßt sich gut abfiltrieren und mit trockenem Äther auswaschen.

Das Kalium-Salz scheidet sich nach demselben Verfahren nur als gelatinöse Masse ab, die im Exsiccator erhärtet.

Methylierung. Das Salz aus 52 g Ester suspendieren wir in 150—200 ccm absolutem Äther, fügen 50.5 g neutral reagierendes Methylsulfat hinzu und schütteln an der Maschine, bis die Reaktion beinahe neutral wird. Dafür sind je nach der Beschaffenheit des Salzes einige Stunden erforderlich oder ein ganzer Tag; anfangs kühlt man die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit. Die ätherische Lösung wird am Ende mit Wasser gewaschen, dann von ein wenig Diacet-bernsteinsäureester und Monomethyläther mit verdünnter Natronlauge befreit und endlich zur völligen Entfernung von Dimethylsulfat mit Ammoniak geschüttelt. Das ist erforderlich, da der Dimethyläther bei Gegenwart von Methylsulfat schon bei etwa 70° unter Entbindung von Methyläther zersetzt wird und Carbopyrotritarsäureester liefert. Der reine Ester erleidet diesen Zerfall erst bei höherem Erhitzen im Einschlußrohr.

¹⁾ A. 378, 18 [1910].

Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum der Ölpumpe ging nach einem geringen Vorlauf die Hauptmenge des Esters (39.5 g, d. i. über 60% der Theorie) in engen Grenzen über als ein farbloses, dickes Öl, das sich durch seine Viscosität von Carbopyrotritar-säure-ester deutlich unterscheidet. Es ist mit den meisten organischen Solvenzien mischbar, nur in Petroläther schwer löslich.

Die Dimethyl-Verbindung siedet unter ca. 0.2 mm Druck bei 134.5—136.5°; $d_4^{15} = 1.1214$.

0.2339 g Sbst.: 0.5014 g CO₂, 0.1626 g H₂O. — 0.1166 g Sbst.: 0.3427 g AgI (nach Zeisel).

C₁₄H₂₂O₆. Ber. C 58.70, H 7.75, I-z 328.
Ger. » 58.46, » 7.78, » 294.

Der Dimethyläther reagiert nicht mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung; er addiert in alkoholischer Lösung Brom. Beim Kochen mit 2-n. Schwefelsäure wird er in zwei bis drei Minuten fast vollständig zu alkalilöslichem Ester verseift und mit guter Ausbeute in krystallisierten Diacet-bernsteinsäureester zurückverwandelt.

Beim Aufbewahren zeigt das Öl keine Veränderung, während eines Jahres schieden sich keine Krystalle aus. Bei höherer Temperatur verwandelt es sich teilweise in das krystallisierende Isomere, z. B. bei der Destillation im Vakuum der Wasserstrahlpumpe.

Zur Bildung des krystallisierten Dimethyläthers wird das Öl während einer Stunde auf 200° erhitzt; es bräunt sich und krystallisiert zum Teil. Durch Auflösen in Benzol und vorsichtiges Fällen mit wenig Petroläther ließ sich die schwerer lösliche krystallisierte Substanz in einer Ausbeute von etwa 20% isolieren. Besser gewinnt man sie direkt durch Methylierung des Dikalium-Salzes, suspendiert in wasserfreiem Äther, mit Methylsulfat. In einigen Stunden wird die Reaktion neutral. Aus 49 g Kaliumsalz waren 5.7 g alkalilöslicher Ester zurückgebildet, der alkaliumlösliche Ester war ziemlich dünnflüssig und schied die derben Krystalle des Methyläthers (9.4 g) aus, die durch Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther rein erhalten wurden und in reinem Zustand unverändert aufbewahrt werden können. Das übrig bleibende Öl bestand hauptsächlich in Carbopyrotritar-säureester.

Die Substanz ist in den üblichen Solvenzien sehr leicht löslich, nur in Petroläther unlöslich; sie bildet rhomboedrische und fast würfelförmige Krystalle vom Schmp. 106°. Von verdünnter Schwefelsäure wird sie in der Wärme sehr leicht in Diacet-bersteinsäureester verwandelt, gegen verdünntes Alkali ist sie dagegen recht beständig.

0.1510 g Sbst.: 0.3242 g CO₂, 0.1064 g H₂O. — 0.1900 g Sbst.: 0.4090 g CO₂, 0.1348 g H₂O. — 0.0677 g Sbst.: 0.2163 g AgI (nach Zeisel).

$C_{14}H_{22}O_6$. Ber. C 58.70, H 7.75, l-z. 328.
 Gef. » 58.55, 58.71, » 7.88, 7.94, » 320.

Auch bei der Einwirkung von Methylsulfat auf das in siedendem Xylol suspendierte Diacet-bernsteinsäureester-natrium entsteht in rasch verlaufender Reaktion nur *O*-Methylverbindung neben Carbopyrotitarsäureester, der die Isolierung der ersteren erschwert. Von der Hauptfraktion gaben z. B. 19 g bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure außer Diacet-bernsteinsäureester nur 2 g alkalilöslichen Ester, nämlich Carbopyrotitarsäureester. Methylierung am Kohlenstoff war also nicht erfolgt.

Die Methylierung mit Diazomethan in ätherischer oder alkoholischer Lösung erforderte, ohne quantitativ zu verlaufen, zwei bis drei Wochen. Wir haben z. B. 4 g Diacet-bernsteinsäureester mit 50 ccm Alkohol einige Zeit gekocht und dann in die ätherische Lösung von 1.5 g Diazomethan eingetragen; die Farbe war noch nach vierzehn Tagen beträchtlich und 1.5 g von alkalilöslichem Ester wurden zurückgewonnen. Der in verdünnter Natronlauge unlösliche Teil (1.7 g) war ein dickes Öl und erstarrte zum Teil krystallinisch. Bei der Trennung mit Benzol-Petroläther erhielten wir die beschriebenen zwei Formen des *O*-Dimethyläthers.

Dipropionyl-bernsteinsäureester, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CO_2 C_2 H_5$,
 $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot \overset{\cdot}{C}H \cdot CO_2 C_2 H_5$.

Zum Vergleich mit Diacet-bernsteinsäureester bei der Methylierung haben wir sein Homologes aus Propionyl-essigester dargestellt und von den verschiedenen Modifikationen eine gut krystallisierende Ketoform untersucht, die dem β -Diacet-bernsteinsäureester entspricht.

Den Propionyl-essigester gewinnt man nach dem Verfahren von E. Blaise¹⁾; durch Anwendung von 2 $\frac{1}{2}$ Molen Jodäthyl für 1 Mol Cyan-essigester und zweitägige Einwirkung der Grignardschen Verbindung läßt sich die Ausbeute bedeutend erhöhen. Zur Magnesiumverbindung aus 250 g Jodäthyl lassen wir die Mischung von 70 g Cyan-essigester mit ebensoviel Äther unter Schütteln langsam zufließen. Nach 48 Stunden zersetzt man das Reaktionsprodukt mit Wasser, säuert an und äthert aus. Man kann den beim Abdampfen erhaltenen Ester durch gründliches Ausziehen mit Bisulfit reinigen, doch genügt auch die Destillation unter vermindertem Druck; Sdp. 78° unter 11 mm Druck, Ausbeute 53.5 g.

Die Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz verläuft wie bei Acetessigester. Zu 4.6 g Natriumstaub in 400 ccm Äther fügen wir

¹⁾ C. r. 132, 978 [1901].

28.8 g Propionyl-essigester und führen die Einwirkung durch Erwärmen und Schütteln zu Ende. Dann lassen wir durch den Frankensteinischen Rührer die Lösung von 25.4 g Jod in 300 ccm Äther einlaufen. Das Rohprodukt krystallisiert zur Hälfte; nach dem Absaugen der Krystalle ketisieren wir den öligen Ester durch Schütteln mit verdünnter Sodalösung nach den Angaben von L. Knorr¹⁾ für Diacetbernsteinsäureester. Dadurch wird noch viel krystallisierender Ester von etwas niedrigerem Schmelzpunkt gebildet; die Ausbeute betrug 19.3 g, d. i. 67% der Theorie.

Der Dipropionyl-bernsteinsäureester ist in Äther leicht, in warmem Alkohol sehr leicht, schwer in kaltem löslich. Er krystallisiert daraus in schönen rhombenförmigen Tafeln vom Schmp. 87°.

0.1621 g Subst.: 0.3493 g CO₂, 0.1131 g H₂O.

C₁₄H₂₂O₆. Ber. C 58.70, H 7.75.

Gef. » 58.77, » 7.81.

Der krystallisierte Dipropionyl-bernsteinsäureester gibt keine Eisenchloridreaktion. Er läßt sich durch Auflösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit eiskalter Schwefelsäure enolisieren; das ölige Isomere verwandelt sich bei der Destillation im Hochvakuum in die Ketoform.

Mit Hydroxylamin reagiert die Substanz wie Diacetbernsteinsäureester nach L. Knorr²⁾; der gebildete 1-Oxy-2.5-diäthylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester ist ein dickliches Öl, das unter etwa 0.05 mm Druck bei 205—206° destilliert.

0.2098 g Subst.: 8.5 ccm N (16°, 757 mm).

C₁₄H₂₁O₅N. Ber. N 4.94. Gef. N 4.76.

Durch Ammoniumacetat wird der Dipropionyl-bernsteinsäureester leicht in den 2.5-Diäthylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester verwandelt, ein Öl vom Sdp. 170° (unter ca. 0.025 mm Druck).

0.2074 g Subst.: 10.0 ccm N (18°, 742 mm).

C₁₄H₂₁O₄N. Ber. N 5.25. Gef. N 5.52.

Die Umwandlung in die Dinatrium-Verbindung, welche schön krystallinisch ausfällt, und ihre Methylierung mit Dimethylsulfat in Äther nahm denselben Verlauf wie bei Diacetbernsteinsäureester. Begleitet von etwas Furanderivat entstand nur der O-Dimethyläther, ein Öl vom Sdp. 130—135° (unter ungefähr 0.1 mm Druck), das bei kurzem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Krystalle des Dipropionyl-bernsteinsäureesters zurückbildet.

0.1559 g Subst.: 0.3477 g CO₂, 0.1150 g H₂O. — 0.0776 g Subst.: 0.2064 g AgI (nach Zeisel).

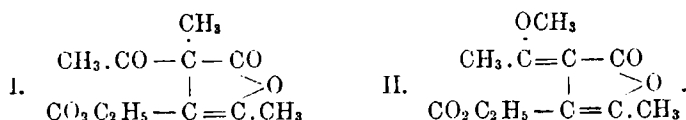
¹⁾ A. 306, 332, 341 [1899].

²⁾ A. 236, 296 [1886].

$C_{16}H_{26}O_6$. Ber. C 61.11, H 8.34, I-z 299.
Gef. » 60.82, » 8.25, » 266.

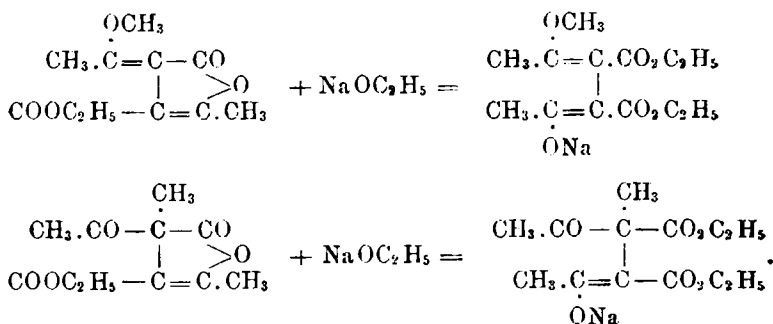
Alkylierung des Isocarbopyrotritarsäureesters.

Der Isocarbopyrotritarsäureester steht im Verhalten bei der Methylierung zwischen Acetessigester und Diacet-bernsteinsäureester. Wir erhalten aus seinem trocknen Natriumsalz mit Methylsulfat stets ein Gemisch von drei, in etwa gleicher Menge entstehenden Derivaten, nämlich von *C*-Methyl- (Formel I) und den zwei *cis-trans*-isomeren *O*-Methyl-Verbindungen (Formel II).



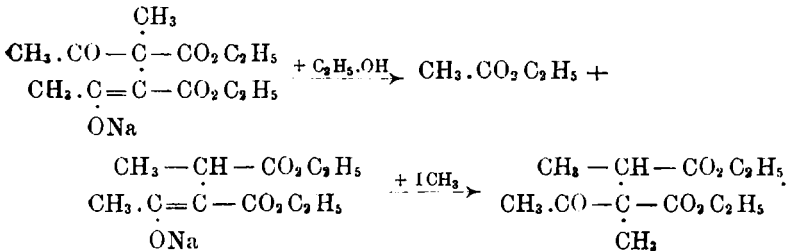
Die Isomeren lassen sich durch fraktionierte Destillation trennen; die Darstellung des *C*-Homologen in reinem Zustand gelingt leicht durch Behandeln des Gemisches mit verdünnter Säure, wodurch die am Sauerstoff alphylierten Ester in alkalilöslichen Isocarbopyrotritarsäureester zurückverwandelt werden.

Aus den am Kohlenstoff und den am Sauerstoff substituierten Isocarbopyrotritarsäureestern lassen sich die entsprechenden monoalphylierten Diacet-bernsteinsäureester gewinnen durch Einwirkung von Natriumäthylat in der Kälte, das einfach addiert wird:

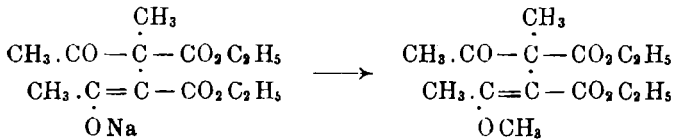


Die *C*-Monoalphyldiacet-bernsteinsäureester werden so in der für die weitere Alkylierung geeigneten Form der Natriumsalze erhalten. Aber leider gelingt es nicht, sie nach Art des Acetessigesters zu alkylieren. Sie reagieren träge wie Diacet-bernsteinsäureester selbst; dabei geht ihnen sehr leicht durch Alkoholyse ein Acetyl verloren,

so daß sie in Homologe des Monoacetyl-bernsteinsäureesters übergehen, z. B. beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Jodmethyl:



Arbeitet man aber unter gelinderen Bedingungen, z. B. mit Dimethylsulfat in der Kälte, so erfolgt die Substitution am Sauerstoff:



Daher sind durch die Anwendung des Isocarbopyrotritisäureesters außer den *O*-Dimethyl- die *O, C*-Dimethyl-, die *O*-Monomethyl-, die *C*-Monomethyl- und -äthyl-Derivate des Diacet-bernsteinsäureesters leicht zugänglich geworden, nur nicht die *C, C*-Dialphyl-Verbindungen.

Methylierung. Das Natriumsalz des Isocarbopyrotritisäureesters krystallisiert aus der warmen alkoholischen Lösung des Esters beim Vermischen mit der berechneten Menge Natriumalkoholat-Lösung; das Kaliumsalz gewannen wir aus der alkoholischen Esterlösung mit konzentrierter wäßriger Kalilauge. Wir erhitzen die Suspension der Natriumverbindung (117 g) in Xylol (450 ccm) mit der berechneten Menge Dimethylsulfat (63 g) eine bis anderthalb Stunden, bis man das Salz vollständig in gelatinöses methylschwefelsaures Natrium verwandelt sah. Die Xylolschicht wurde mit Wasser und zur Beseitigung von ein wenig Isocarbopyrotritisäureester mit Soda gewaschen und unter vermindertem Druck eingedampft.

Bei der fraktionierten Destillation im Vakuum der Ölpumpe bildete das *C*-Methyl-Derivat die erste Hauptfraktion (34 g bei 99–112°), der niedriger schmelzende *O*-Äther die zweite Fraktion (39.9 g bei 112–126°) und der zweite, höher schmelzende Äther war Hauptbestandteil des Nachlaufs (15.4 g bei 126–140°). Die *C*-Methyl-Verbindung läßt sich durch Wiederholung der fraktionierten Destillation (bei 100–103° 30.5 g) oder besser durch Behandeln der ersten Hauptfraktion mit 1-prozentiger alkoholischer Salzsäure in der Kälte z. B. durch eintägige Einwirkung vollkommen reinigen. Der beigemischte isomere Methyläther liefert Isocarbopyrotritisäureester zurück, den man durch Waschen der Ätherlösung mit Natrium-

carbonat entfernt. Nach letzterem Verfahren gewannen wir ein Drittel der theoretischen Ausbeute, nämlich aus 406 g Natriumverbindung 126 g reinen *C*-Methyl-isocarbopyrotritorsäureester. Dieser bildet ein farbloses, ein wenig dickliches Öl vom Sdp. 142—143° unter 9 mm Druck; $d_4^{20} = 1.1468$.

0.1631 g Subst.: 0.3481 g CO₂, 0.0897 g H₂O. — 0.1854 g Subst.: 0.3967 g CO₂, 0.1030 g H₂O. — 0.2898 g Subst.: 0.3071 g AgI (nach Zeisel).

C₁₁H₁₄O₅. Ber. C 58,38, H 6,24, I-z 104.
Gef. = 58,21, 58,36, = 6,15, 6,22, » 106.

Während nach L. Knorr und F. Haber¹⁾ Isocarbopyrotritorsäureester beim Erhitzen mit Alkohol auf 180° im Einschlußrohr in 1—2 Stunden Diacet-bernsteinsäureester bildet, verlor das Homologe bei gleicher Behandlung ein Acetyl und lieferte β -Methyl-acet-bernsteinsäureester (Sdp. 90—95° unter ungefähr 0.1 mm), den wir durch Analyse und Verseifung zur Methyl-bernsteinsäure, identifiziert haben.

Noch mehr von der *C*-Methyl-Verbindung und weniger von den Äthern entstand aus dem Kaliumsalz des Isocarbopyrotritorsäureesters beim Kochen in Xylol mit Methylsulfat; aus 34 g Salz gewannen wir 13 g des Homologen.

Wenn es sich nur um die Gewinnung des *C*-Methyl-Derivates handelte, haben wir nach der ersten Destillation alle höher siedenden Anteile in Isocarbopyrotritorsäureester zurückverwandelt, entweder durch Stehenlassen mit 10-prozentiger, wäßrig-alkoholischer Salzsäure oder besser durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Aceton.

Die zwei *O*-Methyl-isocarbopyrotritorsäureester lassen sich nur durch fraktionierte Destillation unter niedrigem Druck einigermaßen trennen und weiter durch Umkrystallisieren reinigen. Die tiefer siedenden Anteile lieferten bei der Krystallisation aus Äther-Petroläther den niedriger schmelzenden Methyläther (α), die Rückstände der Destillation beim Krystallisieren aus Benzol-Petroläther und sehr gut aus Alkohol das höher schmelzende Isomere (β) in reinem Zustand. Wenn eines dieser Präparate Spuren des andren enthält, so verflüssigt es sich beim Aufbewahren, indem es sich mehr und mehr in ein Gemisch der *cis-trans*-isomeren Formen verwandelt; einheitliche Präparate sind viel haltbarer.

Der Methyläther (α) krystallisiert in großen sechsseitigen, domatisch begrenzten Prismen und schmilzt bei 63°; er ist in allen

¹⁾ B. 27, 1151, 1158 [1894] (mit M. Scheidt).

gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, nur in Petroläther unlöslich.

0.1610 g Sbst.: 0.3440 g CO₂, 0.0888 g H₂O. — 0.1896 g Sbst.: 0.3797 g AgI (nach Zeisel).

C₁₁H₁₄O₅. Ber. C 58.38, H 6.24, I-z 208.

Gef. » 58.27, » 6.17, » 200.

Beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 165° bildet die Verbindung Carbopyrotritisäureester.

Der β-Äther unterscheidet sich von α durch seine geringere Löslichkeit in Äther, Benzol und Alkohol; er ist in diesen Solvenzien nur mäßig löslich und läßt sich daraus umkrystallisieren. Er bildet flache quadratische Tafeln vom Schmp. 95°.

0.1475 g Sbst.: 0.3151 g CO₂, 0.0820 g H₂O. — 0.1630 g Sbst.: 0.3046 g AgI (nach Zeisel).

C₁₁H₁₄O₅. Ber. C 58.38, H 6.24, I-z 208.

Gef. » 58.26, » 6.22, » 187.

Der C-Äthyl-isocarbopyrotritisäureester entsteht bei Anwendung von Diäthylsulfat analog der Methylverbindung und in ähnlicher Ausbeute. Durch Destillation unter vermindertem Druck von der Hauptmenge des O-Äthylderivates und von den letzten Anteilen derselben durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Aceton befreit, bildete der Ester ein farbloses, etwas dickes Öl vom Sdp. 143—144° (9 mm Druck); $d_4^{15} = 1.1133$.

0.1346 g Sbst.: 0.2943 g CO₂, 0.0835 g H₂O. — 0.1811 g Sbst.: 0.1846 g AgI (nach Zeisel).

C₁₂H₁₆O₅. Ber. C 59.96, H 6.67, I-z 98.

Gef. » 59.63, » 6.94, » 102.

C-Methyl-diacet-bernsteinsäureester, C₁₃H₂₀O₆.

Zu 50 g C-Methyl-isocarbopyrotritisäureester, verdünnt mit 250 ccm trockenem Äther, ließen wir unter Rühren während einer halben Stunde die Auflösung von 5 g Natrium in 75 ccm absolutem Alkohol einfließen; wenn etwa ein Viertel vom Alkoholat eingetragen ist, geht die anfangs entstandene Fällung in Lösung. Die Addition des Natriumäthylats ist sogleich beendet; bei der Aufarbeitung ist etwas Estersäure, entstanden durch Verseifung des empfindlichen Methyl-diacet-bernsteinsäureesters und eine erhebliche Menge Methyl-monoacet-bernsteinsäureester abzutrennen. Man versetzt mit Schwefelsäure, wäscht dann die ätherische Schicht mit Soda und unterwirft das Produkt wiederholter Fraktionierung im Hochvakuum. Der Verlauf besteht hauptsächlich in Monoacetyl-Verbindung; die Hauptfraktion (114—123°) wurde schließlich nochmals unter 11 mm Druck destil-

liert, wobei 37.5 g (62% der Theorie) zwischen 150° und 160° destillierten. Der Monomethyl-diacet-bernsteinsäureester war zufolge der Methoxyl-Bestimmung rein; der unscharfe Siedepunkt läßt ein Gemisch von Desmotropen vermuten.

Der Ester ist dünnflüssiger als das isomere *O*-Methyl-Derivat; er gibt in nicht zu verdünnter Lösung eine rotviolette Eisenchlorid-Reaktion. $D_4^{15} = 1.1168$.

0.1326 g Sbst.: 0.2795 g CO₂, 0.0878 g H₂O. — 0.1380 g Sbst.: 0.2906 g CO₂, 0.0924 g H₂O. — 0.1997 g Sbst.: 0.3415 g AgI (nach Zeisel). — 0.1772 g Sbst.: 0.3082 g AgI (nach Zeisel).

C₁₃H₂₀O₆. Ber. C 57.32, H 7.41, I-z 173.

Gef. » 57.49, 57.43, » 7.41, 7.49, » 171, 174.

Der Methyl-diacet-bernsteinsäureester ist in verdünnter Natronlauge leicht und vollständig löslich, aber verdünnt mit Äther löst er Natriummetall nur schwierig auf und wird von Natriumalkoholat-Lösung nicht gefällt. Man erhält daher kein schönes Natriumsalz. Bei kurzem Erwärmen mit Natriumäthylat und schon bei der Einwirkung in der Kälte tritt der Geruch von Essigester auf infolge der alkoholytischen Spaltung, die den Verlauf der Methylierung beeinträchtigt.

Die aus Methyl-isocarbopyrotritisäureester gebildete ätherisch-alkoholische Lösung des Natriumsalzes setzte sich mit Jodmethyl in der Kälte nicht um; nach Abdampfen des Äthers im Vakuum und Erwärmen mit überschüssigem Jodmethyl war die Reaktion in einer Viertelstunde neutral. Bei der Fraktionierung im Hochvakuum wurde in der Hauptmenge Dimethyl-monoacet-bernsteinsäureester isoliert; die höher siedenden Anteile enthielten zufolge der Methoxyl-Bestimmung nur *O*-Methyläther.

Die Methylierung und zwar am Sauerstoff erfolgt ohne beträchtliche Alkohololyse in kalter alkoholischer Lösung mit Methylsulfat. Wir trugen 10 g Methyl-diacet-bernsteinsäureester unter Kühlung in die Auflösung von 0.85 g Natrium in 20 ccm Alkohol ein und fügten 5 g Dimethylsulfat hinzu; nach zweistündigem Stehen, anfangs bei 0°, dann bei Zimmertemperatur, war die Reaktion neutral. Durch Waschen der ätherischen Lösung mit 1-prozentiger Natronlauge gewannen wir etwas unveränderten Ester zurück; das Produkt der Methylierung destillierte unter 10 mm Druck bei 160—161° (7 g, d. i. $\frac{2}{3}$ der Theorie); $d_4^{15} = 1.1022$.

0.1313 g Sbst.: 0.2830 g CO₂, 0.0913 g H₂O. — 0.1188 g Sbst.: 0.2458 g CO₂, 0.0825 g H₂O. — 0.0882 g Sbst.: 0.2074 g AgI. — 0.1032 g Sbst.: 0.2444 g AgI. — 0.1127 g Sbst.: 0.2587 g AgI (nach Zeisel).

$C_{14}H_{22}O_6$. Ber. C 58.70, H 7.75, I-z 246.
Gef. » 58.78, 58.50, » 7.78, 7.77, » 235, 237, 230.

Ungeachtet der etwas niedrig gefundenen Jodsilber-Zahl war die Substanz reines *O*-Methyl-Derivat; bei kurzem Kochen in acetonig-wäßriger Schwefelsäure verwandelt sie sich nämlich vollständig in alkalilöslichen Ester vom Sdp. 150—160° (9 mm) und der Jodsilber-Zahl 168.

Wird bei der Methylierung Natrium durch Kalium ersetzt oder das aus alkoholischer Lösung durch Eindampfen erhaltene Natriumsalz (nach dem Vorbild der Methylierung von Isocarbopyrotritisäureester) in siedender Xylol-Suspension mit Methylsulfat behandelt, so entsteht gleichfalls der *O*-Methyläther.

Diäthylsulfat wirkt auf die alkoholische Lösung des Natriumsalzes träger, aber in gleichem Sinne. Den *O*-Äthyläther, ein ziemlich dickes Öl vom Sdp. 163—164° unter 14 mm Druck, erhalten wir leichter durch eintägiges Stehenlassen des Monomethyl-diacetbernsteinsäureesters in konzentrierter alkoholischer Salzsäure.

0.1242 g Sbst.: 0.2720 g CO_2 , 0.0875 g H_2O . — 0.1088 g Sbst.: 0.2597 g AgI (nach Zeisel).

$C_{15}H_{24}O_6$. Ber. C 59.96, H 8.06, I-z 235.
Gef. » 59.73, » 7.88, » 239.

C-Äthyl-diacet-bernsteinsäureester, $C_{14}H_{22}O_6$.

Der *C*-Äthyl-isocarbopyrotritisäureester addiert in alkoholisch-ätherischer Lösung ein Mol Natriumäthylat und liefert den entsprechenden Äthyl-diacet-bernsteinsäureester, der durch fraktionierte Destillation von etwas β -Äthyl-monoacetyl-Verbindung (Sdp. 142—143° unter 11 mm Druck) getrennt wird. Er stimmt mit dem niedrigen Homologen in den Eigenschaften überein; Sdp. 158—163° unter 10 mm Druck.

0.1902 g Sbst.: 0.4084 g CO_2 , 0.1313 g H_2O . — 0.1165 g Sbst.: 0.1787 g AgI (nach Zeisel).

$C_{14}H_{22}O_6$. Ber. C 58.70, H 7.75, I-z 164.
Gef. » 58.56, » 7.72, » 153.

Von Methylsulfat wird auch dieser Ester am Sauerstoff substituiert; der Methyläther siedet bei ca. 156—157° unter 9 mm Druck.

0.1345 g Sbst.: 0.2974 g CO_2 , 0.1011 g H_2O . — 0.1020 g Sbst.: 0.2458 g AgI (nach Zeisel).

$C_{15}H_{24}O_6$. Ber. C 59.96, H 8.06, I-z 235.
Gef. » 60.30, » 8.41, » 241.

O-Methyl-diacet-bernsteinsäureester, $C_{13}H_{20}O_6$.

Die am Sauerstoff alkylierten Isocarboxypropionsäureester lassen sich mit Natriumäthylat alkoholisieren und zwar nach demselben Verfahren wie die Kohlenstoff-Homologen. Sie bilden dabei primäre *O*-Äther des Diacet-bernsteinsäureesters; etwas alkali-unlösliches Nebenprodukt (Carboxypropionsäureester) ist abzutrennen. Der bei 63° schmelzende α -Äther des Isocarboxypropionsäureesters liefert eine bei 164 – 165° unter 13 mm siedendes viscoses Öl, das in Natronlauge löslich ist und eine violette Färbung mit Eisenchlorid gibt. Durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Krystalle des Diacet-bernsteinsäureesters verwandelt.

0.1364 g Sbst.: 0.2875 g CO_2 , 0.0952g H_2O . — 0.1365 g Sbst.: 0.3225 g AgI (nach Zeisel).

$C_{13}H_{20}O_6$. Ber. C 57.32, H 7.41, I-z 259.

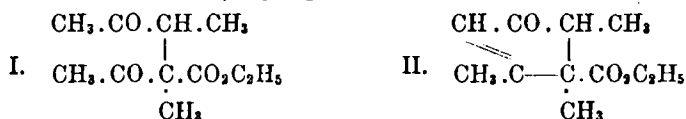
Gef. » 57.48, » 7.81, » 236.

Methylierung des α, β -Diacet-buttersäureesters.

Da die monoalkylierten Diacet-bernsteinsäureester sich nicht am Kohlenstoff weiter substituieren ließen, haben wir bei der carboxyl-ärmeren Verbindung, dem Diacetyl-buttersäureester, die Alkylierung untersucht, um zu Homologen des Acetonyl-acetons zu gelangen. In der Tat treten hier die Alkyle an den Kohlenstoff. Wir kommen daher zu Derivaten des Dimethyl-acetonylacetons, welches selbst in den schönen Untersuchungen von G. Ciamician und P. Silber¹⁾ über die chemischen Lichtwirkungen, aus Methyl-äthyl-keton erhalten und in Tetramethyl-pyrrol verwandelt worden ist.

Der methylierte und noch mehr der äthylerte Ester, bei denen kein Übergang in Furan-Derivate mehr möglich ist, kondensieren sich leicht zu Cyclopentenonen, ähnlich wie im ersten Abschnitt dieser Mitteilung für die alkylierten Diacet-bernsteinsäureester angegeben wurde.

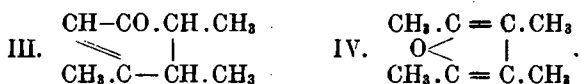
Da dieser Ringschluß in alkalischem Medium eintritt, so entsteht z. B. bei der Methylierung stets ein durch fraktionierte Destillation kaum zu trennendes Gemisch von Methyl-diacetyl-buttersäureester (Formel I) und Trimethyl-cyclopentenon-carbonsäureester (II)²⁾:



¹⁾ B. 45, 1540 [1912].

²⁾ Von zwei möglichen Formeln ist nach Analogie mit der Kondensation des Methyl-diacet-bernsteinsäureesters die wahrscheinlichere gewählt worden.

Unterwirft man dieses Estergemenge der Keton-Spaltung in alkalischer Lösung, so macht die Kondensation zum Cyclopenten-Derivat (III) noch Fortschritte, so daß sich neben diesem das Dimethyl-acetylaceton nicht mehr isolieren ließ. Auch bei der Keton-Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure oder Bromwasserstoff-Eisessig ging das Diketon zum großen Teil verloren, es verwandelte sich nämlich in das noch nicht bekannte Tetramethyl-furan (IV), das sich von den niederen Homologen durch größere Beständigkeit des Furan-Ringes unterscheidet.



Den α, β -Diacet-buttersäureester hat aus Acetessigester mit Methyl- α -chloräthyl-ke-ton G. Korschun¹⁾ dargestellt, dessen Angaben ein wenig der Ergänzung bedürfen.

65 g Acetessigester werden in die erkaltete Auflösung von 11.5 g Natrium in 120 g Alkohol eingetragen und mit 55 g Chlorketon bis zur neutralen Reaktion gekocht. Bei der fraktionierten Destillation des Esters tritt auch im Hochvakuum gegen Ende hin Zersetzung und Sinken der Temperatur ein; dabei entsteht ein chlorhaltiges, gelbliches Öl. Bei diesem Punkt ist die Destillation sofort zu unterbrechen. Nach wiederholter Destillation im Vakuum betrug die Ausbeute an reiner Fraktion, die vollständig alkaliflöslich war, 27—28 g (d. i. ebenso viel Prozente der Theorie). Siedepunkt des Diacet-buttersäureesters 121—124° unter 11 mm Druck.

0.1457 g Sbst.: 0.3212 g CO₂, 0.1068 g H₂O.

C₁₀H₁₆O₄. Ber. C 59.96, H 8.06.

Gef. > 60.12, > 8.20.

Der Ester gibt kein krystallinisches Natriumsalz; aus der alkoholischen Lösung fällt Äther das Salz als ein Öl. Von Alkalien wird der Diacet-buttersäureester besonders leicht verseift, was bei seinen Homologen nicht der Fall ist. Daher ist es zweckmäßig, bei seiner Alkylierung die für Acetessigester üblichen Bedingungen abzuändern.

In die siedende Mischung von 30 g Ester und überschüssigem Jodmethyl (40 g) lassen wir sehr langsam, in etwa zwei Stunden, die Alkoholat-Lösung aus 3.45 g Natrium eintropfen; kurz darauf ist die Reaktion beendet. Aus der ätherischen Lösung des Produktes ist durch Natronlauge eine kleine Menge der angewandten Substanz zu entfernen. Bei der mehrmaligen Vakuumdestillation mit Fraktioniervorrichtung ging der Ester in ziemlich weiten Grenzen über, nämlich 16.5 g bei 125—135° (11 mm); nach der Analyse vieler Präparate bestand er in einem Gemisch der beiden Verbindungen C₁₁H₁₈O₄ und C₁₁H₁₆O₃ und enthielt von letzterem etwa ein Drittel

¹⁾ B. 38, 1125 [1905]; G. 41, I, 186 [1911].

Zum Beispiel: 0.1696 g Sbst.: 0.3943 g CO₂, 0.1271 g H₂O. — 0.1528 g Sbst.: 0.3570 g CO₂, 0.1141 g H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 0.2070 g AgI (nach Zeisel).

C ₁₁ H ₁₈ O ₄ .	Ber. C 61.64,	H 8.47,	I-z 109.7.
C ₁₁ H ₁₆ O ₃ .	» » 67.30,	» 8.22,	» 119.8.
	Gef. » 63.41,	63.72,	» 8.39, 8.36,
			» 113.0.

Im Vorlauf überwiegt der Diketonester; wir fanden z. B. C 62.31, H 8.23; in den höchst siedenden Anteilen ist das cyclische Kondensationsprodukt etwas angereichert; z. B. gef. C 63.93, H 8.41.

Verseifung mit Schwefelsäure. Wir erhitzen 10 g Estergemisch mit 50 ccm 17-prozentiger Schwefelsäure während 6 Stunden, in denen die Hydrolyse nicht ganz zu Ende ging. Der höchst siedende Teil des Reaktionsproduktes war nämlich unverändert und zwar noch Gemisch der beiden Ester (gef. C 64.68, H 8.42). Im niedrigst siedenden Teile lag unreines Tetramethyl-furan vor. Wir erhitzen dieses 5 Stunden lang mit sehr verdünnter Salzsäure im Rohr nach dem Verfahren, mit welchem Dimethyl-furan und andere aufgespalten werden.

Ein Teil der Substanz verharzte, das übrige, ein dünnflüssiges, eigentümlich riechendes Liquidum, das bei 45—46° unter 12 mm Druck destillierte, erwies sich nun als reines Tetramethyl-furan. Es ist farblos, färbt sich aber beim Stehen gelblich; Permanganat reduziert es sofort.

0.0955 g Sbst.: 0.2705 g CO₂, 0.0831 g H₂O.

C₈H₁₂O. Ber. C 77.42, H 9.76.

Gef. » 77.25, » 9.74.

Das Hauptprodukt der Hydrolyse des Esters durch Schwefelsäure destillierte bei 85—95° (12 mm) und hatte die Zusammensetzung des Trimethyl-cyclopentenons mit einer beträchtlichen Beimischung von Dimethyl-acetyl-aceton.

Keton-Spaltung durch Alkali. 19 g Ester wurden mit 450 g 10-prozentiger Kalilauge 7 Stunden gekocht. Die nach dem Ansäuern und Aussalzen erhaltene ätherische Lösung wurde mit Soda von einer beträchtlichen Menge unzersetzter Säuren (3 g) befreit; das beim Abdampfen des Äthers hinterbliebene Öl gab 5.8 g bei 78° unter 11 mm siedender Hauptfraktion. Gemäß der Analyse (C 76.12, H 9.61) ist durch die Alkaliwirkung viel mehr Cyclopenten-Derivat, als dem Estergemisch entspricht, auf Kosten des γ -Diketons entstanden, noch mehr bei Verseifung mit Barytwasser (aus 28 g Ester 8.4 g der Fraktion 78—79°; gef. C 76.40, H 9.73).



Aus dem beschriebenen Produkt der Keton-Spaltung läßt sich das Dimethyl-acetylaceton beseitigen durch wiederholtes Waschen des

unverdünnten Öles mit Wasser; das Ringketon ist darin nicht unbedeutend löslich, daher wird von ihm ein Teil zusammen mit dem Diketon dabei verloren (1.6 g aus 5.6 g). Das Cyclopentenon löst seinerseits ziemlich viel Wasser; es wird wieder getrocknet und unter 11 mm Druck destilliert. Sdp. 78°; $d_4^{21} = 0.939$.

0.1518 g Sbst.: 0.4285 g CO₂, 0.1311 g H₂O.

C₈H₁₂O. Ber. C 77.42, H 9.76.

Gef. » 77.00, » 9.66.

Das Keton ist farblos, dünnflüssig und riecht suberon-ähnlich; es reduziert Permanganat energisch und absorbiert leicht Wasserstoff bei Gegenwart von Platin.

Sein Semicarbazon läßt sich aus heißem Alkohol umkrystallisieren und ist in kaltem sowie in Wasser fast unlöslich. Es bildet Nadelchen vom Schmp. 209°.

0.0831 g Sbst.: 16.8 ccm N (22°, 740 mm).

C₈H₁₂ON₂. Ber. N 23.19. Gef. N 22.76.

Trimethyl-cyclopentanol, C₈H₁₆O, entsteht durch Hydrierung nach der Platin-Methode rasch unter Aufnahme von zwei Molen Wasserstoff und zwar ohne merkliche Verzögerung nach der Zwischenstufe des gesättigten Ketons.

0.1289 g Sbst.: 0.3529 g CO₂, 0.1421 g H₂O.

C₈H₁₆O. Ber. C 74.92, H 12.59.

Gef. » 74.67, » 12.34.

Der Alkohol ist eine mentholartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vom Sdp. 68—70° (12 mm). Sein Naphthyl-urethan, C₈H₁₅.O.CO.NH.C₁₀H₇, krystallisiert aus wasserhaltigem Alkohol in kleinen Prismen vom Schmp. 111—112°.

0.1435 g Sbst.: 6.0 ccm N (24°, 736 mm).

C₁₉H₂₃O₂N. Ber. N 4.71. Gef. N 4.65.

Äthylierung des Diacet-buttersäureesters.

Die Äthylierung durch Jodäthyl und Natriumalkoholat, ausgeführt wie die Methylierung, ergab eine bei 138—144° unter 12 mm siedende Hauptfraktion, die zu etwa zwei Dritteln aus cyclischem Kondensationsprodukt bestand.

0.1696 g Sbst.: 0.4140 g CO₂, 0.1311 g H₂O.

C₁₂H₂₀O₄. Ber. C 63.11, H 8.84.

C₁₂H₁₈O₃. » » 68.52, » 8.63.

Gef. » 66.57, » 8.65.

Bei der Hydrolyse durch siedende 8-prozentige Lösung von kristallisiertem Bariumhydroxyd wird die Bildung des Cyclopentan-Derivates soweit vervollständigt, daß das Keton nach einmaligem Waschen mit Wasser in annähernd reinem 3.5-Dimethyl-4-äthyl-cyclopentenon besteht. Sdp. 88—89° unter 12 mm; weniger löslich in Wasser als das niedrigere Homologe.

0.1276 g Sbst.: 0.3632 g CO₂, 0.1166 g H₂O.

C₉H₁₄O. Ber. C 78.20, H 10.22.

Gef. » 77.63, » 10.23.

Semicarbazon. Krystallisiert aus wenig Alkohol in Blättchen vom Schmp. 158°.

0.0809 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 737 mm).

C₁₀H₁₇ON₃. Ber. N 21.53. Gef. N 21.56.

Anmerkung. Hr. Geheimrat Knorr, dem wir vor einigen Monaten von unserer Untersuchung Mitteilung gemacht, hat nach der Drucklegung dieser Arbeit die Freundlichkeit gehabt, uns die in seinem Laboratorium ausgeführten Dissertationen von H. Hörlein (1905) und H. Hager (1910) zur Verfügung zu stellen. Es sei nachträglich angeführt, daß in der ersteren die Bildung des *o*-Dimethyl-diacetbernsteinsäureesters mit Hilfe von Diazomethan beschrieben, in der zweiten die Methylierung von Diacetbernsteinsäureester mit Jodmethyl behandelt wird (13. Jan. 1914).

44. A. Winther: Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Reinhardt über Dinitro-tolan und einige Tolan-Derivate.

(Eingegangen am 23. Dezember 1913.)

In Heft 15 des Jahrgangs 1913 der »Berichte«, S. 3598 hat Hr. Reinhardt über Dinitro-tolan und einige Tolan-Derivate berichtet. Die hier erwähnte Untersuchung über die Einwirkung alkoholischer Ätzalkalien auf *p*-Nitro-benzalhalogenide und die weiteren Arbeiten über Dinitro-stilben-dibromid sowie die Herstellung von *p,p'*-Dinitro-tolan und *p,p'*-Diamino-tolan und die Erzeugung von substantiven Farbstoffen hat Hr. Reinhardt auf meine Anregung ausgeführt.

Die Abhandlungen von Elbs und Bauer, J. pr. [2] 34, 340 und 343 über *p,p'*-Dinitro-stilben hatten mich Ende des Jahres 1886 veranlaßt, die Untersuchung von *p*-Nitro-benzalhalogeniden in Bezug auf ihre Umwandlung in Dinitro-stilben und Dinitro-tolan bezw. deren Derivate in Angriff zu nehmen. Es leitete mich damals die Absicht, Diamino-stilben und Diamino-