

## 4.5-Diamino-1.8-dioxy-phenanthrenchinon (V).

5 g Phenanthrenchinon-4.5-diazid werden mit 150 ccm verd. Schwefelsäure (2 Vol. Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser) angeteigt. Das Diazid geht unter lebhafter Stickstoff-Entwicklung in Lösung. Die Lösung wird zur Vervollständigung der Reaktion noch auf dem Wasserbad erwärmt, hierauf in 400 ccm Wasser gegossen und eine Viertelstunde auf 80° erwärmt. Es fällt ein braunschwarzer Niederschlag. Dieser Rückstand (0.8 g) enthält neben hochmolekularen Zersetzungsprodukten geringe Mengen von 4.5-Diamino-1.8-dioxy-phenanthrenchinon. Letzteres erkennt man daran, daß es siedenden Alkohol schwach rotviolett und verd. Alkali schwach olivgrün anfärbt. Die Hauptmenge des 4.5-Diamino-1.8-dioxy-phenanthrenchinons fällt beim Neutralisieren des Filtrats aus. Es löst sich schwer mit rotvioletter Farbe in Alkohol und kann durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol in kleinen, schwarzen Blättchen erhalten werden. In Alkali löst es sich nicht leicht mit olivgrüner, in Pyridin mit braunvioletter Farbe.

0.1211 g Subst.: 0.6208 g CO<sub>2</sub>, 0.0413 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 62.22, H 3.73. Gef. C 62.08, H 3.82.

Sein Charakter als Farbstoff ist mangelhaft.

### 39. F. Adickes: Die $\alpha$ -Keto-pimelinsäure und die $\alpha$ -Keto-korksäure und ihr Verhalten gegen konz. Schwefelsäure.

(Eingegangen am 6. Dezember 1924.)

Bei dem Abbau der Gallensäuren hat Wieland<sup>1)</sup> in mehreren Fällen die Einwirkung konz. Schwefelsäure auf mehrbasische  $\alpha$ -Ketosäuren mit einer zweiten Carboxylgruppe in 1.7- oder 1.8-Stellung benützt. Hierbei gingen die Säuren offenbar unter Abspaltung von je 1 Mol. Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd in die um zwei C-Atome ärmeren Keto-Fünf- oder -Sechsringe über.

Um die Reaktion auf allgemeine Gültigkeit zu prüfen, stellte ich als einfachste Analoga die  $\alpha$ -Keto-pimelinsäure und  $\alpha$ -Keto-korksäure her. Es zeigte sich aber, daß bei diesen die Neigung zur Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser neben der allen  $\alpha$ -Ketosäuren gemeinsamen Abspaltung von Kohlenoxyd bedeutend geringer ist. Es wurden nur ca. 5% eines Moles CO<sub>2</sub> bei der  $\alpha$ -Keto-pimelinsäure abgespalten, 25% bei der Keto-korksäure. Cyclopentanon und Cyclohexanon werden bei dieser Temperatur von konz. Schwefelsäure sofort angegriffen, weswegen sie natürlich nicht isoliert werden konnten. Da die Ringbildung entschieden leichter geht, wenn Carboxyle an CH<sub>2</sub>-Ketten in Orthostellung an einem Cyclohexan-Ring sitzen, beabsichtige ich die Herstellung solcher substituierter  $\alpha$ -Keto-pimelin- und  $\alpha$ -Keto-korksäuren, um ihr Verhalten in dieser Richtung zu prüfen.

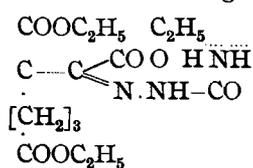
Die Hitze-Zersetzung im Stickstoff-Strom zeigte bei der  $\alpha$ -Keto-pimelinsäure die Abspaltung von nahezu je einem Mol. Kohlendioxyd und Wasser, während die  $\alpha$ -Keto-korksäure nur 1/2 Mol. Kohlendioxyd und 1 Mol. Wasser abgab. Kohlenmonooxyd-Abspaltung, im CO<sub>2</sub>-Strom geprüft, fand bei beiden nur zu 2% eines Mols statt. Das hiernach aus der  $\alpha$ -Keto-pimelinsäure zu erwartende, eigentliche 1.2-Diketo-cyclohexan zu erhalten, gelang auf keine Weise. Die beiden Säuren verhalten sich also in Bezug auf die

<sup>1)</sup> H. 128, 213, 130, 144.

Leichtigkeit der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung bei der Hitze-Zersetzung und der Schwefelsäure-Reaktion gerade umgekehrt. Die Möglichkeit zur 6-Ring-Bildung scheint begünstigt.

Zur Herstellung der beiden Säuren ging ich den von Gault<sup>2)</sup> bei den niedrigeren Homologen eingeschlagenen Weg über die entsprechenden  $\alpha$ -Oxal-triäthylester. Es zeigte sich aber, daß bei der Spaltung und gleichzeitigen Verseifung mit Salzsäure in beiden Fällen nicht wie bei Gault glatt die gewünschte Ketosäure entsteht, sondern auch Oxalsäure und die Ausgangssäure zurückerhalten wird, wodurch die Gewinnung der Ketosäuren sehr erschwert wurde.

Der  $\alpha$ -Oxal-adipinsäure-ester (von Wislicenus und Schwantaler<sup>3)</sup> hergestellt) gab mit Semicarbazid nach langem Stehen ein Semicarbazon, bei dem offenbar Ring-Bildung unter Alkohol-Abspaltung eingetreten ist. Der



$\alpha$ -Oxal-pimelinstern aber ergab weder mit Semicarbazid, noch mit Phenyl-hydrazin, Benzhydrazid oder Thio-semicarbazid ein Keton-Derivat. Bei der Hitze-Zersetzung spaltete er ebensowenig wie der  $\alpha$ -Oxal-adipin-ester bei Wislicenus quantitativ  $\text{CO}$  ab. Auf diesem Wege die  $\alpha$ -Carboxy-pimelinsäure analog der  $\alpha$ -Carboxy-adipinsäure von Wislicenus zu erhalten, gelang nicht. Es wird nämlich bei der Hitze-Zersetzung zugleich nahezu 1 Mol.  $\text{CO}_2$  abgespalten.

### Beschreibung der Versuche.

1.  $\alpha$ -Oxal-adipinsäure-triäthylester, von Wislicenus<sup>3)</sup> zuerst dargestellt, wurde nach Gaults<sup>2)</sup> Vorschrift für den  $\alpha$ -Oxal-glutarsäure-triäthylester gewonnen. Es genügt aber bei Zimmertemperatur, nicht in der Kälte, etwa 5 Tage stehen zu lassen, da sich, wie Wislicenus fand, kein Cyclohexandion-dicarbonsäureester bildet. Man bekommt etwa ein Drittel des angewandten Adipinesters zurück und etwa 90% des Gewichtes des angewandten Adipinesters an  $\alpha$ -Oxal-adipinsäure-triäthylester. Das sich im Äther abscheidende Natriumsalz des Oxalesters abzufiltrieren und getrennt aufzuarbeiten, bietet keine Vorteile. Die Adipinsäure wurde nach Mannich<sup>4)</sup> hergestellt. Die Veresterung mit Thionylchlorid nach H. Meyer gibt weit bessere Ausbeute als mit Alkohol und Säure.

Das Phenylhydrazon des  $\alpha$ -Oxal-adipinsäure-esters konnte nicht erhalten werden. Mit salzsaurem Semicarbazid in wäßrig alkohol. Lösung erhält man nach langem Stehen einen Körper, der offenbar durch Alkohol-Abspaltung unter Ring-Bildung aus dem Semicarbazon entstanden ist. Mit Alkohol und Äther gewaschen und aus viel Wasser umkrystallisiert, schmilzt er bei 158 bis 159<sup>0</sup> unzersetzt. Sinterung bei ca. 154<sup>0</sup>. Farblose, kurze, vierseitige Prismen. Der Körper hat schwach saure Eigenschaften, löst sich leicht in normaler Lauge, schwer in Wasser und verd. Säuren.

0.020 mg Stbst.: 0.485 ccm N (21<sup>0</sup>, 730 mm). —  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{N}_3$ . Ber. N 13.42. Gef. N 13.45.  
(Berechnet für das Semicarbazon 11.73% N.)

Äthoxyl-Bestimmung. 0.1020 g Stbst.: 0.1460 g AgJ.

Ber.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  28.77. Gef.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  27.46.

(Berechnet für das Semicarbazon 37.72%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .)

<sup>2)</sup> Bl. [4] 11, 383 [1912].

<sup>3)</sup> A. 297, 110.

<sup>4)</sup> B. 41, 575 [1908].

2.  $\alpha$ -Keto-pimelinsäure.

Der  $\alpha$ -Oxal-adipinsäure-ester wird nach der Vorschrift Gaults<sup>6)</sup> für die niedrigeren Homologen durch kochende Salzsäure (1 Tl. Ester, 2 Tle. konz. Salzsäure, 4 Tle. Wasser) verseift und gespalten. Hierbei entsteht nicht wie dort glatt  $\text{CO}_2$  und die  $\alpha$ -Ketosäure, sondern ein Teil wird zu Oxalsäure und Adipinsäure zurückgespalten. Es entstehen 20—30% der möglichen Oxalsäure. Nach dem Verseifen und Spalten wurde darum die Flüssigkeit im Vakuum auf dem Wasserbad bis nahe zur Trockne eingengt, mit Soda neutralisiert, essigsauer gemacht und die Oxalsäure mit Natriumacetat und Calciumchlorid gefällt. Ist das Oxalat noch verunreinigt, wird es gelöst und zum zweiten Mal gefällt. Nun wurden die Filtrate eingedampft, schwefelsauer gemacht und ausgeäthert. Die eingedampften Äther-Auszüge wurden im Vakuum auf dem Wasserbad von Essigsäure befreit und die  $\alpha$ -Keto-pimelinsäure durch vielmaliges Auskochen mit Benzol ausgezogen. Nach einigen Tagen hat sie sich in harten Warzen fast vollständig abgesetzt. Die Adipinsäure ist in Benzol fast unlöslich. Man kann auch gleich nach der Spaltung im Vakuum zur Trockne eindampfen, mit Benzol auskochen und dann die Oxalsäure, die zum Teil mit in Benzol geht, als Calciumoxalat ausfällen. An roher Ketosäure betrug die Ausbeute ca. 50% der mit Berücksichtigung der Rückspaltung möglichen Ausbeute. Das sind aus 50 g Adipinester etwa 10 g roher  $\alpha$ -Keto-pimelinsäure. Sie wird aus Chloroform umkrystallisiert, aus dem sie farblos in dicht zu Kugeln oder Warzen verwachsenen Krystallen herauskommt. Sie schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 93—94°. Sinterung bei ca. 90°.

0.1607 g Sbst.: 0.2826 g  $\text{CO}_2$ , 0.0838 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ . Ber. C 48.26, H 5.79. Gef. C 47.98, H 5.83.

0.0976 g Sbst. verbrauchten 11.25 ccm  $n_{10}$ -Lauge. Ber. Äq.-Gew. 87. Gef. Äq.-Gew. 86.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, Aceton, den Alkoholen, Essigsäure, Essigester, Äther. Nicht leicht in heißem, schwer in kaltem Benzol, Petroläther, Ligroin, Xylol, Toluol.

Das Semicarbazon fällt sofort krystallin aus der wäßrigen Lösung molekularer Mengen Säure und salzsauren Semicarbazids. Durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser, wenn nötig unter Entfärben mit Tierkohle, erhält man schöne, farblose Krystalle, teils oktaederähnliche Formen, teils vierseitige Prismen durch Pyramiden derselben Ordnung begrenzt. Schmelzpunkt bei langsamen Erhitzen 194°, bei schnellem 196—197°. 5.405 mg Sbst.: 0.8771 ccm N (24°, 730 mm). —  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_3$ . Ber. N 18.18. Gef. N 17.91.

Das Oxim, das schon von Dieckmann<sup>6)</sup> auf anderem Wege erhalten wurde, wurde aus molekularen Mengen salzsauren Hydroxylamins und Säure in konzentriert wäßriger Lösung erhalten. Nach einigen Tagen wurde die harte, krystalline Ausscheidung aus Wasser von 60° umkrystallisiert. Schmp. 142° unter stürmischer Zersetzung. (Dieckmann: 142—143°.) Das schwerlösliche aus Wasser umkrystallisierbare Silber-salz, Aggregate von flimmernden Täfelchen, bewies die Identität.

Das Phenyl-hydrazon wird aus molekularen Mengen in entsprechend essigsaurer konz. Lösung als allmählich krystallisierendes Öl erhalten. Bei langsamem Wasser oder verd. Essigsäure nach dem Entfärben mit Tierkohle lange, schwachgelbliche Prismen. Schmp. 143—144° unt. Zers. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester.

Mit 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin gibt  $\alpha$ -Keto-pimelinsäure sofort einen feinen, gelben Niederschlag des 2,4-Dinitrophenyl-hydrazons. Aus sehr viel kochendem Wasser oder verd. Essigsäure oder wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, erhält man den Körper in langen, gelben, geraden Nadeln. Schmp. 190—191° unter schwacher Zersetzung.

<sup>6)</sup> Bl. [4] 11, 383 [1912].

<sup>6)</sup> B. 33, 593 [1900].

In Laugen löst es sich mit tiefdunkelroter Farbe, mit Säuren ist es wieder ausfällbar. 5,862 mg Sbst.: 0,8281 ccm N (23°, 731 mm). —  $C_{15}H_{14}O_8N_4$ . Ber. N 15,82. Gef. N 15,67.

### Verhalten gegen konz. Schwefelsäure.

0,4734 g  $\alpha$ -Keto-pimelinsäure wurden mit 30 ccm reiner konz. Schwefelsäure im gereinigten N-Strom erhitzt. Der N-Strom durchstrich zuerst Washwasser, dann Barytwasser, zuletzt Palladiumchlorür-Lösung.

Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 80°: ein Hauch Carbonat, ganz wenig CO; 10 Min. auf 90°: ganz geringe Zunahme; 5 Min. auf 100°: stärker CO; 15 Min. 110°: etwas Carbonat sitzt ab; 15 Min. auf 120°: Lösung noch weinrot, Zunahme des Carbonats.  $\frac{1}{2}$  Stde. auf 130°: dabei Lösung schwarz gefärbt, fluoreszierend, keine Zunahme.

Das abfiltrierte Bariumcarbonat verbraucht 2,7 ccm  $n_{10}$ -Säure = 1,24 %  $CO_2$  (1 Mol.  $CO_2$  = 25,3 %), also ca. 5 % der berechneten Menge. Aus der konz. Schwefelsäure wurde die durch CO-Abspaltung entstandene Adipinsäure isoliert.

Ein zweites Mal wurde der mit Wasser gewaschene und wieder getrocknete N-Strom im Mikro-Kaliapparat von  $CO_2$  befreit. Bei 2-stdg. Erhitzen auf 95—100° wurden aus 0,2152 g Sbst. 2,891 mg  $CO_2$  aufgefangen = 1,34 %  $CO_2$ .

Die CO-Abspaltung wurde im luftfreien  $CO_2$ -Strom verfolgt: 31,383 mg Sbst. gaben nach 25 Min. auf 80°: 0,4 ccm CO; 15 Min. auf 90°: weitere 0,6 ccm; 25 Min. auf 100°: weitere 1,0 ccm; 15 Min. auf 110—115°: weitere 0,3 ccm; 20 Min. auf 120°: weitere 0,2 ccm; 45 Min. auf 130—140°: 0,3 ccm.

Zusammen 2,8 ccm (17°, 736 mm), d. s. 10,16 % CO (1 Mol. CO wäre 16 %).

### Die Hitze-Zersetzung der $\alpha$ -Keto-pimelinsäure.

0,3804 g Sbst. wurden im N-Strom zersetzt und  $CO_2$  im Kaliapparat,  $H_2O$  im Chlorcalcium-Rohr aufgefangen. Nach  $\frac{3}{4}$  Stden. auf 160—170°: 0,0241 g  $CO_2$ , 0,0090 g  $H_2O$ . Schmelze schon ziemlich dunkelbraun.  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 180—190°: weitere 0,0237 g  $CO_2$ , 0,0106 g  $H_2O$ ; 1 Stde. auf 210°: 0,0124 g  $CO_2$ , 0,0090 g  $H_2O$ ;  $1\frac{1}{8}$  Stdn. auf 230°: 0,0224 g  $CO_2$ , 0,0156 g  $H_2O$ . Bei höherem Erhitzen tritt vollständige Schwärzung ein. Es sind zusammen 0,0826 g  $CO_2$  = ca. 21 %  $CO_2$  (1 Mol.  $CO_2$  = 25,29 %) und 0,0442 g  $H_2O$  = ca. 11 %  $H_2O$  (1 Mol.  $H_2O$  = 10,34 %).

Die CO-Abspaltung wurde im luftfreien  $CO_2$ -Strom geprüft. 37,495 mg 1 Stde. auf 170—180°: 0,24 ccm CO; 1 Stde. auf 210°: weitere 0,38 ccm;  $\frac{1}{8}$  Stde. auf 230—240°: 0,32 ccm CO.

Im ganzen 0,70 ccm (24°, 732 mm) = 0,774 mg = 2,06 % CO (1 Mol. CO = 16,1 %).

Das hieraus zu erwartende von Wallach<sup>7)</sup> hergestellte Cyclohexandion-1,2 bzw. dessen Enol-Form konnte als Dioxim mit Nickelsalz nicht nachgewiesen werden.

3. Der  $\alpha$ -Oxal-pimelinsäure-ester wurde wie der  $\alpha$ -Oxal-adipinsäure-ester hergestellt. Es schied sich nur ganz wenig Natriumsalz des Esters im Äther ab. Man erhält etwa ein Drittel des angewandten Pimelinsters zurück. Die Pimelinsäure wurde nach Einhorn<sup>8)</sup> aus Salicylsäure hergestellt, was bedeutend billiger ist als aus Piperidin. Man reduziert vorteilhaft vier Portionen nebeneinander in langhalsigen Kolben mit eingehängten Bülow-Kühlern, was die Einführung des Natriums und das Zutropfen des Amylalkohols am einfachsten macht. Die Säure wurde mit Thionylchlorid gleich in den Ester übergeführt, weswegen die auf diesem Wege unvermeidlichen öligen Beimengungen nicht störten. Der Pimelinsäure-diäthylester geht unter 740 mm bei 260° über. Die Farbreaktion des  $\alpha$ -Oxal-pimelinsäure-esters mit Ferrichlorid ist die gleiche wie bei den niedrigeren Homologen. Es konnte weder mit Phenyl-hydrazin noch Semicarbazid, noch Benzhydrazid, noch Thiosemicarbazid ein Derivat erhalten werden. Beim Erhitzen auf 200° im luftfreien  $CO_2$ -Strom wurden das eine Mal 5,67 % CO, das zweite Mal mit

<sup>7)</sup> A. 437, 148.    <sup>8)</sup> A. 286, 260.

noch einmal durch Aufnehmen in Pottasche und Ausfällen mit Säure gereinigtem Ester 5.72% CO erhalten, während sich für 1 Mol. 8.86% berechnen. Die Prüfung auf CO<sub>2</sub>-Abspaltung ergab, daß bei 200° 11.77% CO<sub>2</sub> abgespalten werden, berechnet für 1 Mol. 14.3% CO<sub>2</sub>. Der übrige Ester zeigte bei der Destillation den Siedepunkt des Pimelinsäure-esters. Auch schon bei 150 bis 160° wurden in 1½ Stdn. 8% CO<sub>2</sub> abgespalten. So konnte die α-Carboxy-pimelinsäure nicht analog der α-Carboxy-adipinsäure nach Wislicenus gewonnen werden. Bei der Titration mit Phenol-phthalein wird bis zu deutlichen Rotfärbung zu viel Lauge verbraucht. Diese ist aber wegen der starken Färbung des Esters schwer zu erkennen.

#### 4. α-Keto-korksäure.

Bei der Spaltung mit HCl erhält man ungefähr ein Drittel der möglichen Oxalsäure zurück. Diese wird wie bei der α-Keto-adipinsäure nach dem Abdampfen der Salzsäure im Vakuum bis nahe zur Trockne entfernt. Beim Ausäthern geht zuerst die Pimelinsäure, dann die Keto-korksäure in den Äther. Die letzten Reste Pimelinsäure werden noch durch Stehenlassen des fein zerriebenen Produktes unter kaltem Äther entfernt. Ist sie stark gefärbt, wird sie erst aus heißem Toluol oder Xylol umkrystallisiert und dann aus Chloroform, worin die Säure nicht sehr leicht löslich ist. Sie schmilzt nun bei 123—124° nicht sehr schnell. Sinterung etwa 5° vorher. Kleine, unregelmäßige, farblose, gestreifte Blättchen.

0.1170 g Sbst.: 0.2168 g CO<sub>2</sub>, 0.0686 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 51.05, H 6.43. Gef. C 50.55, H 6.56.

0.1228 g Sbst. verbrauchten 12.97 ccm n<sub>10</sub>-Lauge. — Ber. Äq.-Gew. 94. Gef. Äq.-Gew. 94.9.

Die Säure ist leicht löslich in den Alkoholen, Essigester, Wasser, Aceton. Kalt schwer, heiß leichter, in Chloroform, Benzol, Toluol, Xylol, schwer in Petroläther und Ligroin.

Das Semicarbazid fällt aus ziemlich konz. Lösung molekularer Mengen Säure und salzsauren Semicarbazids nach kurzer Zeit voluminös weiß aus. Kleine Kugeln. Beim Umkrystallisieren aus sehr verd. Lösung erhält man es in feinen, langen Prismen, sonst wieder in scheinbar amorphen, aber aus winzigen Prismen zusammengesetzten Kügelchen. Schmp. 167—168° bei schnellem, 164—165° bei langsamem Erhitzen.

3.010 mg Sbst.: 0.4753 ccm N (26°, 733 mm). — C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 17.16. Gef. N 17.43.

Das 2.4-Dinitrophenyl-hydrizon wird in verdünnter salzsaurer Lösung sofort als ein gelber, am besten aus viel heißem Wasser umkrystallisierbarer Niederschlag von feinen, gelben Nadeln, die zu zu moosartigen Gebilden verwachsen sein können, erhalten. Schmp. 173—174° bei schnellem Erhitzen, unter schwacher Zersetzung. Leicht löslich in Äther, verd. Essigsäure, Alkohol.

7.396 mg Sbst.: 0.9898 ccm N (23°, 734 mm). — C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 15.22. Gef. N 14.96.

#### Einwirkung von konz. Schwefelsäure.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei der α-Keto-pimelinsäure. 0.1818 g mit 10 ccm konz. Schwefelsäure 10 Min. auf 80°: hauchartige Trübung des Barytwassers, keine Schwärzung des Palladiumchlorürs. 20 Min. auf 90°: etwas CO, nicht mehr CO<sub>2</sub>; 15 Min. auf 100°: bei beidem schwache Steigerung; 15 Min. auf 110°: das Barytwasser ist milchig; 20 Min. auf 120°: Bariumcarbonat setzt sich ab. Die Schwefelsäure ist noch nicht sehr viel dunkler gefärbt. 30 Min. auf 130°: es ist keine Zunahme zu bemerken. Die Lösung ist dunkelrot-schwarz geworden. Das abfiltrierte Bariumcarbonat verbrauchte 4.80 ccm n<sub>10</sub>-Säure = 5.8% CO<sub>2</sub> (1 Mol. = 23.4% CO<sub>2</sub>), also 25% der berechneten Menge. Aus der konz. Schwefelsäure konnte etwas Pimelinsäure isoliert werden.

Beim 2-stdg. Erhitzen auf 95—100° und Auffangen des CO<sub>2</sub> im Kaliapparat wurden aus 44.79 mg Sbst. 3.008 mg CO<sub>2</sub> erhalten. Das sind 6.88% CO<sub>2</sub>. Aus Cyclohexanon konnte nach der Einwirkung von konz. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur Adipinsäure in ganz kleiner Menge isoliert werden. Es tritt Dunkelbraunfärbung und SO<sub>2</sub>-Entwicklung auf.

Die quantitative Prüfung auf CO-Abspaltung ergab: 28.180 mg gaben 30 Min. auf 80° erhitzt 2.2 ccm CO; 30 Min. auf 95°: weitere 1.0 ccm; 50 Min. auf 110°: weitere 0.3 ccm.

Zusammen 3.5 ccm CO (18°, 737 mm) 14.12% CO (1 Mol. CO = 14.88%).

#### Hitze-Zersetzung der $\alpha$ -Keto-korksäure.

0.1582 g wurden im N-Strom erhitzt: nach 1 Stde. auf 170—180° 0.0092 g CO<sub>2</sub>, 0.0084 g H<sub>2</sub>O; 1 Stde. auf 200—210°: weitere 0.0074 g CO<sub>2</sub>, 0.0078 g H<sub>2</sub>O; 1 Stde. auf 230—240°: weitere 0.0020 g CO<sub>2</sub>, 0.0036 g H<sub>2</sub>O. Nun war die Schmelze dunkelbraun. Es sind zusammen 0.0186 g CO<sub>2</sub> = ca. 12% (1 Mol. CO<sub>2</sub> = 23.4%) und 0.0198 g H<sub>2</sub>O = ca. 13% (1 Mol. H<sub>2</sub>O = 9.58%).

Die CO-Abspaltung im luftfreien CO<sub>2</sub>-Strom: 38.318 mg 1 Stde. auf 170—180° erhitzt gaben 0.22 ccm CO; 1 Stde. auf 200—210°: weitere 0.27 ccm CO, 1 Stde. auf 230—240°: weitere 0.25 ccm CO.

Zusammen 0.74 ccm (22°, 732 mm) 2.15% CO (1 Mol. CO = 14.88%).

### 40. H. P. Kaufmann und E. Richter: Eisenchlorid-Reaktion und Brom-Addition der Enole. (Keto-Enol-Desmotropie, IV.)

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 28. November 1924.)

Bei der Untersuchung der isomeren Diacet-bernsteinsäure-äthylester haben H. P. Kaufmann und W. Gras<sup>2)</sup> den Beweis erbracht, daß die Enol-Formen teils Brom nicht addieren, teils mit Eisen(3)-chlorid keine Farbreaktion geben. So konnten durch Kombination der bromometrischen und colorimetrischen Bestimmung verschiedene Enole nebeneinander analysiert werden. Unter Hinzuziehung der Ozon-Spaltung<sup>3)</sup> gelang es, Einblick in komplizierteste Verhältnisse der Keto-Enol-Desmotropie zu nehmen. Nachstehend geschilderte Versuche mit anderen Verbindungen sollen für die theoretische Deutung eine breitere Basis schaffen.

#### Dibenzoyl-bernsteinsäure-äthylester.

Die strukturelle Analogie mit den entsprechenden Diacetylverbindungen vereinfachte die Untersuchung, die Vorherrschaft der Keto-Formen in Gleichgewichten schuf jedoch für die Bestimmung der Enole weniger günstige Verhältnisse.

In der Nomenklatur der isomeren Formen, von denen 13 möglich sind (4 stereoisomere Diketo-Formen, 3 *cis-trans*-isomere Di-enole, 2 *cis-trans*-isomere, optisch aktive Halbenole mit je 3 Isomeren), schließen wir uns eng an die der Diacet-bernsteinsäure-ester an. Der von Baeyer und Perkin<sup>4)</sup> durch Einwirkung ätherischer Jodlösung auf das Natriumsalz des Benzoylessigsäure-äthylesters gewonnene Ester vom Schmp. 130°,  $\beta$ -Ester, ist als Racemform der beiden optischen inaktiven Keto-Formen anzusprechen.

<sup>1)</sup> Vorherige Mitteilung: B. 57, 934 [1924].      <sup>2)</sup> A. 429, 247 [1922].

<sup>3)</sup> B. 56, 2521 [1923].      <sup>4)</sup> B. 17, 60 [1884].