

oxylamin-Hydrochlorid behandelt. Das Dioxim schied sich nach kurzer Zeit aus: farblose Krystalle aus Alkohol, Schmp. 235—237°.

0.034, 4.205 mg Sbst.: 0.566 ccm N (19°, 766 mm), 0.484 ccm N (19°, 766 mm).
 $C_{11}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 13.46. Gef. N 13.30, 13.56.

V. Versuch zur Kondensation von Butadien mit Xylochinon.

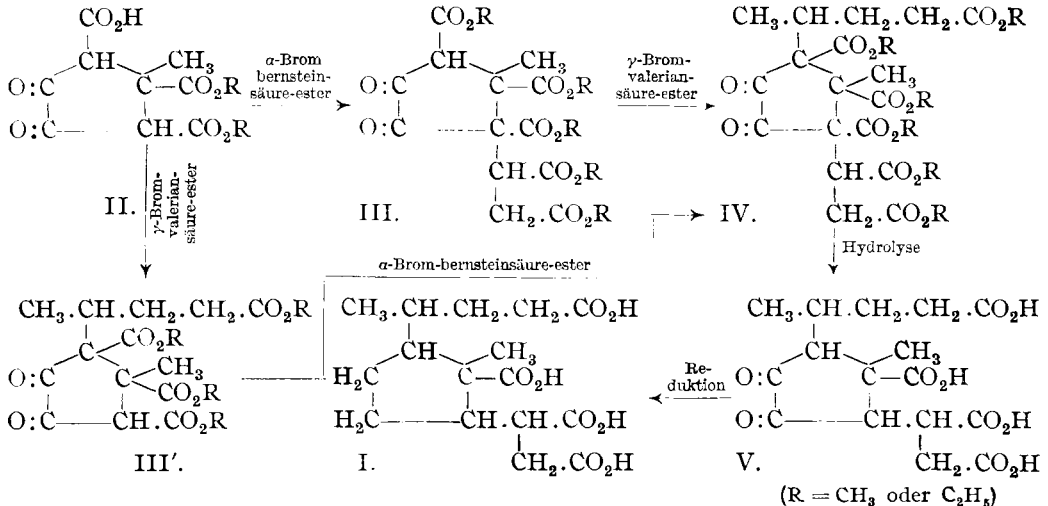
Der Kondensations-Versuch wurde unter den im folgenden kurz zusammengefaßten Bedingungen ausgeführt: 1) 1 g Xylochinon wurde 5 Stdn. mit 1 Mol. Butadien in 5 g Benzol im Rohr auf 110° erhitzt. 2) Ein Überschuß an Butadien wurde angewandt. 3) Unter Anwendung eines Überschusses von Butadien wurde das Gemisch 10 Stdn. auf 150° erhitzt. 1) und 2) ergaben nur das unveränderte Xylochinon, während 3) ein dickes, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer lösliches Öl lieferte, das ein hochpolymerisiertes Produkt zu sein scheint und nicht weiter untersucht wurde.

Shanghai, 10. Februar 1935.

174. Chang-Kong Chuang und Chi-Ming Ma: Kondensation von Oxalester mit β -Methyl-tricarbaldehyd-säure-ester.

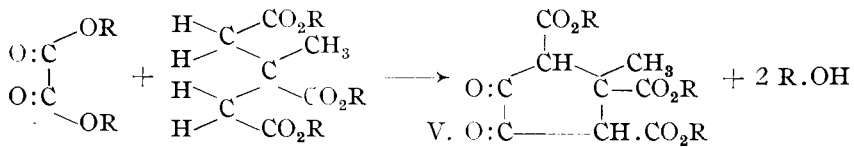
[Aus d. National Research Institute of Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, China.]
 (Eingegangen am 19. März 1935.)

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Synthese der 2-Methyl-4.5-dioxo-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) (V) aus Oxalester und β -Methyl-tricarbaldehyd-säure-ester, die das letzte Produkt der Synthese einer Säure von der Struktur I sein könnte, die vorläufig der Säure $C_{16}H_{24}O_8$, einem Abbauprodukt der Gallensäure¹⁾, zugeschrieben wurde. Wenn es möglich wäre, die 2-Methyl-4.5-dioxo-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) synthetisch darzustellen, so müsste durch auf einander folgende Kondensation mit α -Brom-bernsteinsäure-ester und γ -Brom-valeriansäure-ester ein Dioxo-cyclopentan-polycarbonsäure-ester (IV) erhalten werden können. Vollständige Hydrolyse dieser Verbindung unter Abspaltung zweier Carboxylgruppen und darauffolgende Reduktion der beiden Carbonylgruppen zu Methylengruppen würde eine Säure der gewünschten Struktur I liefern:



¹⁾ Wieland u. Schlichting, Ztschr. physiol. Chem. **134**, 276 [1924].

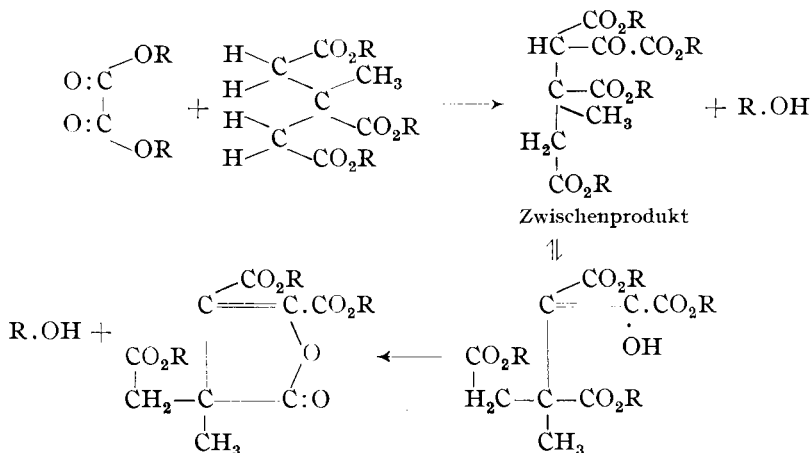
Die Synthese des 2-Methyl-4.5-dioxo-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) ist durch Kondensation von Oxalester mit β -Methyl-tricarballylsäure-ester ausgeführt worden:



Eine ähnliche Reaktion ist früher zur Synthese der 4.5-Dioxo-cyclopentan-dicarbonsäure-(1.3) und ihrer in 2-Stellung substituierten Produkte²⁾ angewandt worden. Bekanntlich ergaben sich aber große Schwierigkeiten bei der Kondensation von Oxalester mit Dimethyl-glutarsäure-ester³⁾ bei Komppas Synthese der Camphersäure. Ein orientierender Versuch, Oxalsäure-äthylester mit β -Methyl-tricarballylsäure-äthylester zu kondensieren, blieb erfolglos. Nur durch sorgfältiges Verbessern der Versuchsbedingungen und durch Einsetzen der Methyl ester statt der Äthylester wurde die Kondensation schließlich erreicht.

Die so erhaltene 2-Methyl-4.5-dioxo-cyclopentan-tricarbonsäure-(1.2.3) ist eine farblose, krystalline Substanz, Schmp. 176—177.5°, leicht löslich in Alkalien, aus denen sie durch verd. Säuren unverändert wieder ausgefällt werden kann. Sie gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung.

Da es möglich war, daß die Kondensation von Oxalester mit β -Methyl-tricarballylsäure-ester auch unter Bildung einer isomeren Verbindung mit Lacton-Struktur verlaufen könnte, wurde die Struktur unserer Verbindung durch eine Anzahl von Reaktionen sorgfältig festgestellt:



Die Lacton-Struktur war durch die Tatsache ausgeschlossen, daß das Produkt $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_8$ zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoff-Atome enthält.

²⁾ Dieckmann, B. **27**, 965 [1894], **32**, 1930 [1899]; Wislicenus u. Schwannhäuser, A. **297**, 98 [1897].

³⁾ Komppa, B. **34**, 2472 [1901]; A. **368**, 126 [1909].

Die Silber- bzw. Natriumverbindung besaß eine Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_8$, die nicht mit der Lacton-Struktur in Einklang zu bringen war. Weiter wurde die 4.5-Diketon-Struktur durch die Bildung eines gelben Phenazins bei Einwirkung von *o*-Phenylendiamin, das alle charakteristischen Färbungen der Chinoxalin-Derivate gab, endgültig sicher gestellt. Die Verbindung lieferte auch eine Anzahl von Mono-keton-Derivaten.

Versuche, diese Verbindung zur Synthese der Säure (I) nach dem oben angegebenen Schema zu verwenden, sind im Gange.

Beschreibung der Versuche.

β -Methyl-tricarballylsäure-methylester.

β -Methyl-tricarballylsäure wurde nach der von Hope⁴⁾ angegebenen Methode dargestellt. Aus 78 g Kaliumcyanid (2 Mol.), 78 g Acetessigsäure-äthylester (1 Mol.) und 69 g Cyan-essigsäure-äthylester (1.02 Mol.) in 150 ccm absol. Alkohol wurden 115 g noch unreiner α , β -Dicyan- β -methyl-glutarsäure-äthylester erhalten, der bei der Hydrolyse durch 6-stdg. Kochen mit 150 ccm konz. Salzsäure 65 g rohe β -Methyl-tricarballylsäure als ein Öl lieferte, das direkt für die Veresterung benutzt wurde: 65 g der Säure wurden mit 250 g eines Gemisches von Methanol und Schwefelsäure (200 g Methanol, 50 g konz. Schwefelsäure) 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt und der neutrale Ester in der üblichen Weise isoliert. Bei der Destillation unter 10 mm Druck ging der β -Methyl-tricarballylsäure-methylester bei 138—140° als farbloses Öl über. Ausbeute 15 g. Bei einem anderen Versuch wurde die rohe Säure 5 Stdn. mit Methanol, das mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt war, erhitzt und die unveränderte Säure oder der saure Ester wiederum verestert, aber die Ausbeute wurde dadurch nicht verbessert.

4.231 mg Sbst.: 8.032 mg CO_2 , 2.736 mg H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 51.69, H 6.95. Gef. C 51.77, H 7.24.

Dieser Methylester wurde durch Hydrolyse zu reiner β -Methyl-tricarballylsäure vom Schmp. 163° identifiziert.

Kondensation von β -Methyl-tricarballylsäure-ester mit Oxalester: Ein orientierender Versuch mit den Äthylestern beider Säuren führte nur zu einem Öl, das offenbar nicht das Ausgangs-Material war, wie seine Färbung mit Ferrichlorid und seine leichte Löslichkeit in Alkali zeigten; es wurde aber auch bei längerem Aufbewahren nicht fest, ebenso wenig bei der Reinigung über das Kupfersalz oder beim Lösen in Alkali und Wieder-ausfällen mit Säuren. Erfolgreich verlief dagegen die Kondensation bei Verwendung der Methylester beider Säuren: 29.8 g metallisches Natrium (12 Atome) wurden unter siedendem Toluol gepulvert, das Toluol abdekantiert, das Natrium-Pulver mit absol. Äther ausgewaschen und mit 41.2 g trockenem Methanol (12 Mol. = 41.4 g) unter starkem Schütteln behandelt. Auf diese Weise wurde das Natriummethylat (alkohol-frei) als feines, weißes Pulver erhalten. Es wurde dann sorgfältig mit 76.4 g neutralem, völlig trockenem, fein verteiltem Oxalsäure-methylester (6 Mol. = 76.28 g) vermischt und nach Zugabe von 150 ccm absol. Äther so lange stark geschüttelt,

⁴⁾ Hope, Journ. chem. Soc. London **101**, 911 [1912]; Hope u. Sheldon, *ibid.* **121**, 2223 [1922].

bis ein homogenes Gemisch entstanden war. Zu diesem Gemisch wurden 25 g (1 Mol.) β -Methyl-tricarballoylsäure-methylester hinzugefügt und nach weiterem Verdünnen mit 50 ccm absol. Äther wieder sorgfältig geschüttelt. Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß auf dem Wasserbade wurde der Kolben im Ölbade allmählich auf 70° erwärmt und der Äther abdestilliert. Die Temperatur des Ölbades wurde nunmehr 2 Stdn. bei 120° gehalten, dann eine weitere Stde. bei 140°. Bei 120° erfolgte eine lebhafte Reaktion, und der entstandene Alkohol destillierte allmählich über. Das Reaktionsprodukt, eine braune, trockne Masse, wurde abgekühlt, gepulvert und mit kalter verd. Schwefelsäure behandelt. Der so in Freiheit gesetzte Diketo-ester wurde, nachdem er zur Entfernung des Na-Salzes des sauren Oxalesters längere Zeit mit frischem Wasser verrührt, filtriert, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet worden war, in Form eines gelben Pulvers und schon ganz rein erhalten. Ausbeute 12.5 g = 40.6% d. Th. Aus heißem Methanol schieden sich gelbe Prismen vom Schmp. 176 bis 177.5° ab, die durch häufiges Umkrystallisieren oder durch Wieder-ausfällen aus alkalischen Lösungen mit Hilfe von Säuren zwar ganz farblos wurden, ihren Schmp. aber nicht veränderten.

5.280 mg Sbst.: 9.796 mg CO₂, 2.408 mg H₂O.

C₁₂H₁₄O₈. Ber. C 50.33, H 4.93. Gef. C 50.60, H 5.10.

Der Diketon-ester ist unlöslich in Wasser und schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht löst er sich in Natriumcarbonat, Ammoniak und Natronlauge, aus der er durch Mineralsäuren wieder ausgefällt werden kann. In alkohol. Lösung gibt er mit Ferrichlorid eine dunkelrote Färbung.

Metall-Verbindungen: Die durch Lösen des Diketon-esters in heißer 20-proz. Natronlauge dargestellte Dinatriumverbindung ist leicht löslich in Wasser und sehr hygroskopisch.

5.531, 2.230 mg Sbst.: 2.386, 0.938 mg Na₂SO₄.

Na₂C₁₂H₁₂O₈. Ber. Na 13.93. Gef. Na 13.97, 13.62.

Die Disilber-Verbindung wurde über die Ammonium-Verbindung als weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten.

2.947, 3.018 mg Sbst.: 1.271, 1.307 mg Ag.

Ag₂C₁₂H₁₂O₈. Ber. Ag 43.17. Gef. Ag 43.13, 43.31.

Die Kupfer-Verbindung wurde durch Behandlung der alkohol. Lösung mit Cupriacetat in Form eines dunkelgrünen, in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Pulvers gewonnen.

Phenazin-Derivat: Das Phenazin-Derivat schied sich bei kurzem Erwärmen des Diketon-esters (0.1 g, 1 Mol.) mit *o*-Phenylendiamin (0.04 g, kleiner Überschuß) in Methanol in feinen, gelben Krystallen aus. Nach dem Umlösen aus Methanol oder Eisessig schmolz es bei 249—251° unt. Zers.

5.114 mg Sbst.: 11.330 mg CO₂, 2.370 mg H₂O. — 4.120, 4.063 mg Sbst.: 0.276 ccm N (19.2°, 769 mm), 0.270 ccm N (18.5°, 769 mm).

C₁₈H₁₈O₆N₂. Ber. C 60.30, H 5.07, N 7.82.

Gef. ,, 60.42, ,, 5.18, ,, 7.92, 7.87.

Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Petroläther, Aceton und Methanol, leicht löslich in Eisessig und Essigester. Es zeigt alle charakteristischen Farbenreaktionen der Chinoxalin-Derivate. Seine Lösungen in

den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders die verdünnten, zeigen eine schöne grüne Fluoreszenz; mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure gibt es eine intensiv rote Färbung, die bei Zusatz von Eisessig unverändert bleibt, aber beim Verdünnen mit Wasser verschwindet.

Monoxim: 0.4 g des Diketon-esters (1 Mol.), in wenig Methanol gelöst, wurden mit einer Lösung von 0.1 g Hydroxylamin-Hydrochlorid (1 Mol.) und 0.1 g wasser-freiem Kaliumcarbonat (1 Mol.) in wenig Wasser vermischt und das Gemisch 2 Tage bei Zimmer-Temperatur sich selbst überlassen. Da sich keine Krystalle abschieden, wurde die Lösung mit Salzsäure neutralisiert und im Vakuum-Exsiccator zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in etwas Wasser aufgenommen; aus dem Filtrat schied sich das Monoxim nach langem Aufbewahren aus und wurde aus heißem Wasser in farblosen, kleinen Nadeln erhalten, die bei 147—149° unt. Zers. schmolzen. Ein Gemisch mit der Ausgangs-Substanz (Schmp. 176—177.5°) verflüssigte sich bei 135—145°. Das Oxim war halogen-frei und gab mit Ferrichlorid-Lösung eine rote Färbung. Der Versuch wurde mit einem Überschuß von Hydroxylamin wiederholt, doch wurde kein Dioxim erhalten.

4.988 mg Sbst.: 0.201 ccm N (18°, 766.7 mm).

$C_{12}H_{15}O_8N$. Ber. N 4.65. Gef. N 4.77.

Mono-phenylhydrazon: Wurde durch Erwärmen von 0.2 g (1 Mol.) Diketon-ester in konz. alkohol. Lösung mit 0.15 g (2 Mol.) Phenylhydrazin auf dem Wasserbade dargestellt. Nach dem Erkalten schied es sich als gelbe Masse ab; aus verd. Methanol wurde es in gelben Krystallen vom Schmp. 154—155° erhalten. Es ist sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; aus seiner Lösung in Soda kann es durch verd. Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt werden. In alkohol. Lösung gibt es eine rotbraune Färbung mit Ferrichlorid.

4.354 mg Sbst.: 0.282 ccm N (18°, 768.7 mm).

$C_{18}H_{20}O_7N_2$. Ber. N 7.45. Gef. N 7.69.

Mono-semicarbazon: Wurde durch Auflösen von 50 mg Diketon-ester (1 Mol.), 80 mg Semicarbazid-Hydrochlorid (4 Mol.) und 80 mg wasser-freiem Kaliumacetat in wenig verd. Methanol und Eindampfen der Lösung nach 2-tägigem Aufbewahren bei Zimmer-Temperatur im Vakuum-Exsiccator dargestellt. Der Rückstand wurde nach dem Auswaschen mit Wasser 2-mal aus verd. Methanol umgelöst und so in farblosen Krystallen vom Schmp. 140—141° unt. Zers. erhalten.

3.445, 3.832 mg Sbst.: 0.350 ccm N (19°, 769 mm), 0.389 ccm N (19°, 769 mm).

$C_{18}H_{17}O_8N_3$. Ber. N 12.25. Gef. N 12.05, 12.00.

Alle Mikro-analysen wurden von Hrn. Yao-Tseng Huang im hiesigen Institut ausgeführt.

Shanghai, 20. Februar 1935.
