

Die orangegelbe wäßrige Lösung gibt an Benzol keine Spur Farbstoff ab (Phasen-Probe). Gibt man etwas Essigsäure oder eine Spur Salzsäure zu, so erfolgt Hydrolyse, und der gesamte Farbstoff (Nitro-xyloidin) geht in das Benzol.

Die Hydrolyse kann auch polarimetrisch verfolgt werden. Das Kondensationsprodukt ist nahezu optisch inaktiv.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = (\pm 0.01^{\circ} \times 100) : (0.40 \times 2) = \pm 2^{\circ} \text{ (4 Vol. CH}_3\text{.OH + 1 Vol. H}_2\text{O)}.$$

Auf Zusatz von 2 Tropfen konz. Salzsäure tritt starke Rechtsdrehung auf. In der folgenden Gleichung bedeutet 298 : 150 das Verhältnis der Molekulargewichte zur Umrechnung auf freie Pentose:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = (+0.22^{\circ} \times 100) : (0.22 \times 2) \times 298/150 = +99^{\circ}.$$

Das ist derselbe Wert, den *l*-Arabinose in einem Gemisch von 4 Vol. Methanol und 1 Vol. Wasser auf Zusatz von 2 Tropfen konz. Salzsäure zeigt:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = (+0.34^{\circ} \times 100) : (0.171 \times 2) = +101^{\circ}.$$

Es wird natürlich unser Bestreben sein, die aufgefundenen Kondensationsprodukte von *o*-Nitranilinen²⁰⁾ mit reduzierenden Zuckern in ihrer Konstitution aufzuklären²⁰⁾ (Formel XIII stellt nur ein Beispiel unter 6 Isomeriemöglichkeiten dar) und sie zur Synthese von weiteren Flavinen zu benutzen, ebenso wie das neue Borsäure-Verfahren, welches die grundlegende Kondensation von *N*-monosubstituierten *o*-Diaminen mit Alloxan erst zu einer ergebnisreichen Synthese des Lactoflavins gemacht hat.

Hrn. H. Trischmann, der die Synthese der *d*-Ribose ausgeführt hat, sprechen wir für seine wertvolle Unterstützung unseren besten Dank aus.

349. Otto Neunhoeffler: Über Ringsprengung an *o*-Nitrophenolen durch Schwefelsäure (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 22. Juli 1935.)

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß der von Schultz²⁾ und Pauly³⁾ entdeckte Übergang des *o*-Nitro-*p*-kresols in 2-Methyl-muconsäure und Hydroxylamin unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure einer weiteren Anwendung in der Reihe der *p*-substituierten *o*-Nitrophenole fähig ist. Dabei gelang es, weitere Gesichtspunkte für den Reaktions-Mechanismus zu gewinnen. Hier soll an zwei neuen Beispielen gezeigt werden, wie diese Reaktion zu einer präparativ sicheren Methode ausgestaltet werden kann, um, ausgehend von den leicht zugänglichen Nitrophenolen, gesättigte oder ungesättigte Dicarbonsäuren darzustellen. Das Ziel war die Darstellung der $\Delta^{2,3}$ -Hydro-muconsäure und der Cyclopentan-1.2-dieessigsäure.

Beim Arbeiten in präparativem Maßstabe erwies sich ein sorgfältiges Eingehen auf die spezifischen Bedingungen dieser Spaltungs-Reaktion als

²⁰⁾ Über die Kondensation der einfachsten aromatischen Amine mit reduzierenden Zuckern vergl. unter anderen besonders M. Amadori, Atti R. Accad. Lincei [6] 2, 337 [1925], 9, 68, 226 [1929], 13, 72, 195 [1931].

¹⁾ I. Mitteil.: B. 68, 255 [1935].

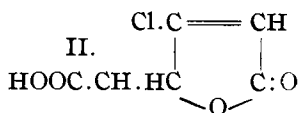
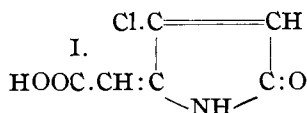
²⁾ B. 40, 4324 [1908].

³⁾ A. 403, 119 [1914].

dringend notwendig, da sonst Fehlschläge, die bei der Aufklärung der Reaktion in Kauf genommen werden mußten, nicht zu vermeiden waren. In der vorhergehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß sich die Schwefelsäure an der Reaktion unter Bildung eines anhydrid-artigen Zwischenproduktes beteiligt; daher ist es in den meisten Fällen notwendig, zur Spaltung 100-proz. Säure zu verwenden. Die handels-übliche konz. Säure ist wenig geeignet. Auch ein Überschuß an freiem SO_3 ist zu vermeiden. Die Temperatur der Reaktion muß von Fall zu Fall durch einen Versuch ermittelt werden; sie kann bei demselben Produkt, je nach dem Reinheitsgrad verschieden sein. Reines Ausgangsmaterial erlaubt höhere Temperaturen und erleichtert dadurch die Reaktion sehr.

Die entstehenden Muconsäuren bilden leicht unter Aufrichtung einer Doppelbindung Lactone; in diesen kann sich die noch vorhandene Doppelbindung zur Ringverknüpfungsstelle hin verschieben. Tritt dann Hydrolyse ein, so entstehen die Enole von β -Keto-säuren, die unter Verlust von Kohlendioxyd in Lävulinsäuren übergehen können. Pauly (l. c.) hat gezeigt, daß dieser Übergang besonders leicht unter dem Einfluß von Alkohol und konz. Schwefelsäure erfolgt. Bei der Reinigung der Nitro-phenole ist auf diesen Gesichtspunkt besonders zu achten, da auch die Anwesenheit sehr geringer Alkohol-Mengen bei der Spaltung den oben angezeigten Reaktions-Mechanismus auslöst, wobei durch den großen Überschuß von Schwefelsäure die gebildeten Lävulinsäuren in unerfreuliche Harze verwandelt werden. Auch bei der Extraktion der Muconsäuren kann bei fehlerhaft funktionierendem Extraktions-Apparat alkohol-haltiger Äther schädlich wirken.

Zur Darstellung der Hydro-muconsäure diente als Ausgangsmaterial *p*-Chlor-*o*-nitro-phenol, das durch Nitrieren des *p*-Chlor-phenols leicht in fast quantitativer Ausbeute zu erhalten ist. Seine Spaltung wird durch 100-proz. Schwefelsäure bei 110—120° leicht bewirkt; bei richtig geleiteter Reaktion tritt nur eine geringfügige Dunkelfärbung auf. Beim Verdünnen der Lösung scheidet sich in einer Ausbeute von etwa 8% d. Th. eine stickstoff-haltige Säure ab, deren analytische Daten mit der Annahme übereinstimmen, daß die zu Grunde liegende 2-Chlor-muco-mono-hydroxamsäure unter Wasser-Austritt und Ringschluß in ein Pyrrolon-Derivat (I) übergegangen ist. Der Rest des Chlor-nitro-phenols ist in fast quantitativer Ausbeute in 2-Chlor-muconsäure vom Schmp. 123° verwandelt. Diese liegt als Lacton (II) vor, denn sie bildet einen neutralen Mono-methylester vom Schmp. 40°.

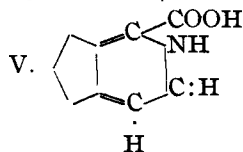
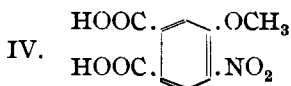
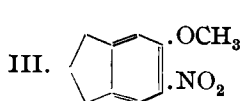


Gegen Reduktionsmittel verhält sich die gelöste Chlor-muconsäure wie eine Dicarbonsäure. Bei der Reduktion mit Natrium-amalgam in stark alkalischer Lösung entsteht die $\Delta^{2,3}$ -Hydro-muconsäure vom Schmp. 195°⁴⁾. Bei gemäßiger Amalgam-Reduktion in soda-alkalischer Lösung bildet sich Muconsäure vom Schmp. 260°, jedoch entsteht dabei viel Neben-

⁴⁾ Rupe, A. 256, 9 [1890].

produkt. Besser als in alkalischer Lösung läßt sich die Chlor-muconsäure in saurer Lösung reduzieren. Unter Verwendung von verkupferten Zink und verd. Schwefelsäure erhält man $\Delta^{2,3}$ -Hydro-muconsäure in fast quantitativer Ausbeute. Zur Sicherstellung des Resultates wurde die so gewonnene Säure katalytisch zur Adipinsäure hydriert und mit Permanganat zur Malonsäure abgebaut. Die Reduktion der Chlor-muconsäure kann man mit Vorteil in der Weise durchführen, daß man sie nach der Spaltung, ohne sie zu isolieren, in der verdünnt-schwefelsauren Lösung mit verkupferten Zink behandelt. Die Hydroxamsäure muß dabei nach Möglichkeit entfernt werden, da sie bei der Reduktion Schmier bildet, die das Ausbringen an Hydro-muconsäure verschlechtern. Während der Reduktion muß gekühlt werden, um eine hydrolytische Abspaltung des Chloratoms zu vermeiden. Es gelang in einem Fall, dieses Hydrolysenprodukt, die β -Oxy-muconsäure, zu isolieren. Diese ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer löslich Äther, Petroläther und Benzol; sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 198° unt. Zers. Infolge ihrer Zersetzlichkeit, hauptsächlich in Lösung, ist es bis jetzt noch nicht möglich, die Darstellungs-Bedingungen genau anzugeben. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensive Rotfärbung. Zweifellos besteht ein Gleichgewicht zwischen Enol- und Keto-Form, wobei letzterer eine β -Keto-säure zu Grunde liegt, woraus sich die Schwierigkeiten der Handhabung dieser Substanz erklären.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Cyclopentan-1.2-diessigsäure diente Hydrinden. Dieses wurde nitriert zum bekannten α - und β -Nitro-hydrinden⁵⁾. Die α -Verbindung wurde katalytisch reduziert zum Amino-hydrinden. Durch Diazotieren dieses Amino-hydrindens und Umkochen des Diazoniumsalzes in salpetersaurer Lösung wurde in guter Ausbeute ein Oxy-nitro-hydrinden vom Schmp. 66° erhalten. Dessen Methyläther schmilzt bei 77°. Von Dinkelsbühler⁶⁾ ist ein Oxy-nitro-hydrinden vom Schmp. 40° beschrieben. Beim Versuch, es darzustellen, ergab sich jedoch, daß es sich um ein Isomeren-Gemisch handelt, in dem das Oxy-nitro-hydrinden vom Schmp. 66° vorherrscht. In geringerer Menge ist darin noch ein Oxy-nitro-hydrinden vom Schmp. 74° enthalten, dessen Methyläther bei 94° schmilzt. Die Konstitutions-Ermittlung wurde durch Permanganat-Oxydation des Methyläthers des Nitro-oxy-hydrindens vom Schmp. 66° (III) durchgeführt. Es wurde die 1-Methoxy-2-nitro-benzol-4.5-dicarbonsäure (IV) vom Schmp. 202° erhalten, die durch ihren Dimethylester vom Schmp. 115° charakterisiert wurde⁷⁾. Dem Nitro-oxy-hydrinden vom Schmp. 66° kommt daher die Konstitution des gesuchten 6-Nitro-5-oxy-hydrindens zu. Das Isomere vom Schmp. 74° ist 4-Nitro-5-oxy-hydrinden⁸⁾.



⁵⁾ Lindner u. Bruhin, B. 60, 435 [1927].

⁶⁾ B. 33, 2896 [1900].

⁷⁾ Cain, Journ. chem. Soc. London 105, 162 [1914].

⁸⁾ Bei der Darstellung dieser Verbindungen hat mich Hr. Dr. Herbert Kölbel mit Eifer und Verständnis unterstützt. Weitere Einzelheiten sind in dessen Dissertation (Greifswald 1934) enthalten.

Die Spaltung des 6-Nitro-5-oxy-hydrindens mit 100-proz. Schwefelsäure erfolgt schon bei 65°. Bei Temperaturen über 100° wird der Stoff vollständig zerstört. Beim Verdünnen der Reaktions-Lösung krystallisiert eine stickstoff-haltige Säure in derben Nadeln aus. Durch Extraktion mit Äther kann der Lösung noch eine weitere Menge derselben Verbindung entzogen werden. Sie stellt das einzige Reaktionsprodukt dar und entsteht in fast quantitativer Ausbeute. Nach ihrer analytischen Zusammensetzung hat die zu Grunde liegende Hydroxamsäure unter gleichzeitiger Ringbildung Wasser abgespalten (V). Jedoch treten auch noch Hydroxamsäure-Reaktionen auf, intensive Rotfärbung mit Eisenchlorid, mit Kupferacetat Gelbfärbung. Da sie sich auch bei anderen Reaktionen so verhält, als ob die freie Hydroxamsäure vorliegt, muß man annehmen, daß in Lösung zwischen dieser und der um 1 Mol. Wasser ärmeren Ringverbindung ein Gleichgewicht besteht. Bei der Behandlung mit methylalkohol. Salzsäure geht die stickstoff-haltige Säure in *O*-Methyl-hydroxylamin und einen neutralen, stickstoff-freien Ester vom Sdp.₁₅ 165° über, der bei der Verseifung eine zweifach ungesättigte Cyclopentan-di-essigsäure ergibt; Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Aceton 220° unt. Zers. Für die Lage der Doppelbindungen soll keine bestimmte Formulierung gegeben werden, da während der Reaktionen Verschiebung eintreten kann. Bei der katalytischen Hydrierung mit Platinoxid in alkohol. Lösung geht die stickstoff-haltige Säure unter Aufnahme von nicht ganz 3 Mol. Wasserstoff glatt in ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Cyclopentan-di-essigsäure über; der Stickstoff wird größtenteils als Ammoniak abgespalten. Durch fraktioniertes Extrahieren der wäßrigen Lösung der Cyclopentan-di-essigsäuren mit Äther gelang es, eine so weitgehende Anreicherung der *cis*-Säure durchzuführen, daß sie durch ihren Schmp. 171° charakterisiert werden konnte. Ein Misch-Schmp. mit einem mir von Hrn. Prof. Dr. W. Hüchel⁹⁾ gütigst überlassenen Präparat anderer Darstellung ergab keine Depression.

Das Verhalten dieser stickstoff-haltigen Säure weicht stark vom Verhalten derjenigen Verbindungen ab, die bei der Spaltung anderer Nitrophenole erhalten worden sind. Soweit diese unter Wasser-Austritt cyclische Verbindungen gebildet haben, zeigten sie keine Neigung, sich in die freien Hydroxamsäuren zurückzuverwandeln. Bisher wurde in Übereinstimmung mit Rinkes¹⁰⁾, der die Frage des Ringschlusses für die 2-Methyl-muco-mono-hydroxamsäure geklärt hat, angenommen, daß die erhaltenen Hydroxamsäuren Fünfringe bilden. In diesem Fall ist jedoch aus strukturellen Gründen nur ein Ringschluß zum Sechsring möglich, wodurch das unterschiedliche Verhalten bedingt sein kann. In jedem Fall ist es überraschend, daß sich ein Dihydro-pyridon-Ring unter Bildung einer Hydroxamsäure und nicht einer Aminosäure öffnet. Man muß dies wohl auf das Zusammenwirken der Einflüsse der Doppelbindungen und der besonderen Struktur des kondensierten Ringsystems zurückführen.

Beschreibung der Versuche.

p-Chlor-*o*-nitro-phenol¹¹⁾.

p-Chlor-phenol wurde in wäßriger Suspension in 30-proz. Salpetersäure eingetragen. Bei großen Ansätzen wurde die Reaktion durch Zusatz

⁹⁾ B. 67, 2102 [1934].

¹⁰⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 49, 1002 [1930].

¹¹⁾ Ann. Spl. 7, 191.

von Eis gemäßig. Nach 12-stdg. Stehen wurde abfiltriert, mit Wasserdampf destilliert und aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisiert. Ausbeute 90% d. Th.

2-Chlor-muconsäure.

400 ccm 100-proz. Schwefelsäure wurden auf 110° erhitzt; unter lebhaften Umschwenken wurden innerhalb 20 Min. 80 g *p*-Chlor-*o*-nitrophenol in der Weise eingetragen, daß sich die Temperatur auf derselben Höhe hielt. Darauf wurde noch kurz auf 125° erhitzt und dann abgekühlt. Das Reaktionsprodukt wurde auf 1500 g Eis gegossen und zur Abscheidung der Hydroxamsäure einige Stunden an einem kühlen Ort stehen gelassen. Es wurden so 6 g Hydroxamsäure gewonnen; Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 250° unt. Zers.

3.094 mg Sbst.: 4.73 mg CO₂, 0.68 mg H₂O. — 4.128 mg Sbst.: 0.290 ccm N (20°, 738 mm).

C₆H₄O₃NCl. Ber. C 41.50, H 2.32, N 8.07.
Gef. „ 41.69, „ 2.46, „ 7.95.

Der Methylester der Hydroxamsäure wurde durch Kochen mit 2-proz. methylalkohol. Salzsäure dargestellt; er schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 133°.

2.865 mg Sbst.: 4.74 mg CO₂, 0.83 mg H₂O.

C₇H₆O₃NCl. Ber. C 44.80, H 3.23.
Gef. „ 45.12, „ 3.24.

Die nach dem Abfiltrieren der Hydroxamsäure erhaltene Lösung wurde im Extraktions-Apparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Die in Äther schwerlösliche 2-Chlor-muconsäure schied sich nach dem Einengen in einer Ausbeute von 70 g ab. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Eisessig 123°.

3.147 mg Sbst.: 4.72 mg CO₂, 0.86 mg H₂O.

C₆H₅O₄Cl. Ber. C 40.79, H 2.86.
Gef. „ 40.91, „ 3.05.

Der Methylester wurde dargestellt durch Erhitzen mit 2-proz. methylalkohol. Salzsäure. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther 40°.

3.001 mg Sbst.: 4.88 mg CO₂, 1.02 mg H₂O.

C₇H₇O₄Cl. Ber. C 44.09, H 3.71.
Gef. „ 44.35, „ 3.80.

Δ^{2,3}-Hydro-muconsäure.

Reduktion mit Amalgam: Zu einer Lösung von 40 g Ätznatron in 150 ccm Wasser wurden unter guter Kühlung mit Kälte-Mischung 10 g 2-Chlor-muconsäure, gelöst in 50 ccm Wasser, gegeben. Dann wurden portionsweise unter kräftigem Schütteln und weiterer Kühlung 400 g 2-proz. Natrium-amalgam zugesetzt. Unter häufigem Umschütteln blieb das Reaktionsgemisch noch weitere 6 Stdn. in Eiswasser stehen. Die anfangs intensiv gelbe Lösung entfärbte sich mit fortschreitender Reaktion. Nach Beendigung der Reduktion wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, vom ausgeschiedenen Natriumsulfat abfiltriert und mit Äther im Extraktions-Apparat behandelt. Nach dem Einengen der ätherischen Lösung schieden sich 4 g

Δ^{2-3} -Hydro-muconsäure ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser einen Schmp. von 195° hatte.

3.133 mg Sbst.: 5.67 mg CO₂, 1.53 mg H₂O.

C₆H₈O₄. Ber. C 49.98, H 5.59.

Gef. „ 49.36, „ 5.46.

Aus der ätherischen Mutterlauge schied sich eine Säure vom Schmp. 163° ab, deren analytische Zusammensetzung mit der der Chlor-muconsäure übereinstimmte. Es dürfte sich um die freie Dicarbonsäure handeln, die sich aus dem Lacton unter dem Einfluß des starken Alkalis gebildet hat.

Reduktion in saurer Lösung: 4 g Chlor-muconsäure wurden in 100 ccm 20-proz. Schwefelsäure gelöst und unter guter Kühlung mit 10 g verkupferten Zinkspänen versetzt. Nach der Auflösung des Zinks wurde filtriert und mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach dem Verjagen des Äthers blieb in fast quantitativer Ausbeute Δ^{2-3} -Hydro-muconsäure vom Schmp. 195°.

Reduktion ohne Isolierung der Chlor-muconsäure: 20 g *o*-Nitro-*p*-chlor-phenol wurden mit 100 ccm Schwefelsäure in der üblichen Weise gespalten. Die erkaltete Mischung wurde auf 400 ccm Eis gegossen und die so erhaltene Lösung mit 3 g Aktivkohle 2 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Darauf wurde von der Kohle und der ausgeschiedenen Hydroxamsäure abfiltriert. Die Lösung wurde unter bester Kühlung portionsweise mit 50 g verkupferten Zinkspänen versetzt. Nach ihrer Auflösung wurde filtriert, mit Äther erschöpfend extrahiert, der Rückstand nach dem Verjagen des Äthers mit Aceton angerieben und die ausgeschiedene Hydro-muconsäure abgesaugt. Ausbeute 12 g.

6-Nitro-5-oxy-hydrinden.

Eine Lösung von 38 Kaliumnitrat und 26.5 g 5-Amino-hydrinden in 35 ccm Schwefelsäure und 140 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 16 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser diazotiert. Die filtrierte Lösung wurde vorsichtig auf 40° erwärmt; nach Ablauf der stürmischen Reaktion wurde noch kurze Zeit auf 60° erhitzt. Dann wurde das ausgeschiedene Harz von der wäßrigen Lösung abgetrennt, mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Das ausgeschiedene 6-Nitro-5-oxy-hydrinden wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 66°. Ausbeute 22 g = 62% d. Th.

3.559 mg Sbst.: 7.89 mg CO₂, 1.65 mg H₂O. — 4.08 mg Sbst.: 0.283 ccm N (20°, 729 mm).

C₉H₉O₃N. Ber. C 60.31, H 5.07, N 7.82.

Gef. „ 60.46, „ 5.18, „ 7.75.

Der Methyläther wurde durch Umsetzung mit ätherischem Diazomethan dargestellt. Schmp. (aus Methanol) 77°.

5-Oxy-hydrinden.

700 g 5-Amino-hydrinden wurden in 100 ccm Wasser und 44 ccm Schwefelsäure gelöst und mit einer Lösung von 65 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser diazotiert. Zur Zersetzung wurde die Diazoniumsalz-Lösung zu einer kochenden Lösung von 25 g Kupfersulfat, 25 g Natriumsulfat und 25 g Schwefelsäure in 200 ccm Wasser in dünnem Strahl zufließen gelassen, wobei gleichzeitig durch einen kräftigen Strom überhitzten Wasserdampfs das

gebildete Oxy-hydrinden abdestilliert und so der sonst unvermeidlichen weiteren Umsetzung entzogen wurde. Aus dem Destillat wurde durch Extraktion mit Äther das Oxy-hydrinden in einer Ausbeute von 80% d. Th. gewonnen. Schmp. nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther 55°.

4-Nitro-5-oxy-hydrinden.

Je 2 g Oxy-hydrinden wurden in ein Gemisch von 3.6 g Salpetersäure ($d = 1.38$) und 8 ccm Wasser langsam unter Schütteln eingetragen. Das gebildete Öl wurde von der Säure getrennt, mit Wasser gewaschen und mit Wasserdampf destilliert. Das Nitro-oxy-hydrinden wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei es schließlich gelang, aus den Mutterlaugen einer 25-mal wiederholten Krystallisation die dunkler gelben Krystalle des 4-Nitro-5-oxy-hydrindens aus den in der Hauptmenge vorhandenen 6-Nitro-5-oxy-hydrinden-Krystallen auszulesen. Das 4-Nitro-5-oxy-hydrinden schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 74°.

3.803 mg Sbst.: 0.263 ccm N (21°, 742 mm).

$C_9H_9O_3N$. Ber. N 7.82. Gef. N 7.84.

Der Methyläther wurde dargestellt durch Umsetzung mittels ätherischen Diazo-methans. Schmp. (aus Methanol) 94°.

Oxydation des 6-Nitro-5-methoxy-hydrindens.

2.8 g 6-Nitro-5-methoxy-hydrinden wurden mit einer soda-alkalischen Lösung von 13.1 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade oxydiert. Nach dem Aufarbeiten wurde, neben geringen Mengen Oxalsäure, 5-Nitro-4-methoxy-phthalsäure isoliert. Schmp. (aus Aceton) 202°. Der Methyl ester wurde mittels Diazo-methans in Äther dargestellt; Schmp. (aus Methylalkohol) 118°.

3.221 mg Sbst.: 5.81 mg CO_2 , 1.20 mg H_2O .

$C_{11}H_{11}O_7N$. Ber. C 49.24, H 4.14.

Gef. „ 49.19, „ 4.12.

Spaltung des 6-Nitro-5-oxy-hydrindens.

100 ccm 100-proz. Schwefelsäure wurden auf 65° erwärmt und unter lebhaftem Umschwenken in kleinen Anteilen mit 15 g Oxy-nitro-hydrinden versetzt. Das Phenol ging mit tieferer Farbe in Lösung, die nach kurzer Zeit in bläulich-grau umschlug. Nach dem Abkühlen wurde in dünnem Strahl in 350 ccm Wasser gegossen, die heiße Lösung mit Kohle behandelt und filtriert. Beim Erkalten schieden sich 11 g einer stickstoff-haltigen Säure vom Schmp. 169° aus. Durch Extraktion mit Äther wurden noch 4 g derselben Substanz gewonnen.

2.774 mg Sbst.: 0.199 ccm N (25°, 745 mm).

$C_9H_{11}O_4N$. Ber. N 7.82. Gef. N 8.05.

4 g der stickstoff-haltigen Säure wurden mit 30 ccm 15-proz. methylalkohol. Salzsäure 5 Stdn. am Rückfluß-Kühler gekocht. Dann wurde im Vakuum eingengt und mit Äther aufgenommen; dabei fiel *O*-Methylhydroxylamin krystallinisch aus. Die ätherische Lösung wurde mit Soda-lösung durchgeschüttelt; nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers wurde der Ester im Vakuum destilliert: Sdp.₁₅ 165°. Ausbeute 40% d. Th. Bei

der Verseifung mit verd. Natronlauge entstand eine zweifach ungesättigte Cyclopentan-di-essigsäure. Schmp. aus Aceton 220° unt. Zers.

4.980 mg Sbst.: 10.800 mg CO₂, 2.410 mg H₂O.

C₉H₁₀O₄. Ber. C 59.31, H 5.55.

Gef. „ 59.15, „ 5.42.

2 g der stickstoff-haltigen Säure wurden in 20 ccm Alkohol mit 0.5 g Platinoxid hydriert. Wasserstoff-Aufnahme 800 ccm. Nach dem Filtrieren und Abdestillieren des Alkohols wurde mit Natronlauge erwärmt, angesäuert und mit Äther fraktioniert extrahiert. Aus den ersten Anteilen wurde reine Cyclopentan-di-essigsäure vom Schmp. 171° gewonnen.

4.962 mg Sbst.: 10.535 mg CO₂, 3.360 mg H₂O.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.03, H 7.58.

Gef. „ 57.90, „ 7.58.

350. M. B. Turowa-Pollak: Über die Isomerisations-Erscheinungen beim Cracken der Cyclohexan-Derivate mit Aluminiumchlorid (mitgeteilt von N. D. Zelinsky).

[Aus d. Zelinsky-Laborat. d. Staats-Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 15. Juli 1935.)

Unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid werden bekanntlich Naphthenöle gecrackt, wobei Kohlenwasserstoff-Gemische von Benzin-Charakter (Paraffine, aromatische, hexahydro-aromatische Kohlenwasserstoffe und Cyclopentan-Derivate) entstehen¹).

Die durch Aluminiumchlorid hervorgerufenen Veränderungen einheitlicher organischer Verbindungen²) hängen wesentlich von der Struktur des Ausgangsmaterials ab. Von besonderem Interesse erschien es uns, das diesbezügliche Verhalten ein-, sowie mehrkerniger kondensierter Ringsysteme zu verfolgen, im Hinblick darauf, daß diese den Hauptbestandteil des Benzins und des Petroleums ausmachen.

Wie verfolgten diese Reaktion zunächst an einigen einfachen Cyclohexan-Derivaten (Methyl-, Dimethyl- und Äthyl-cyclohexan). Beim Cracken des Dekahydro-naphthalins mit Aluminiumchlorid besteht die Reaktion, wie bereits gezeigt wurde³), hauptsächlich in einer Isomerisation des Sechsring-Bicyclus zu einem Fünfring-Bicyclus, im Sinne der beigegebenen Formelbilder⁴):

¹) Journ. Neftjanoje Slanzevoje Chosajstwo 9—19, S. 8—15 [1920], 5—8, S. 44—48 [1921].

²) Zelinsky, B. 60, 1793 [1927], 61, 1054 [1928], 64, 2134 [1931], 64, 2132 [1931]; Journ. prikladnoj Chimii 6, 36 [1933].

³) N. Zelinsky u. M. Turowa-Pollak, Journ. prikladnoj Chimii 7, 753 [1934].

⁴) B. 58, 1292 [1925].