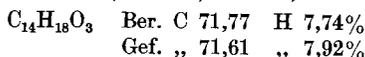


ausgeäthert und mit Salzsäure und Wasser gewaschen. Der Ätherrückstand bildete ein farbloses Öl, das beim Stehen mit Petroläther erstarrte. Nach dem Umkrystallisieren schmolz die freie Oxy-carbonsäure (XXXIa) bei 148,5—150°.



Der Mischschmelzpunkt mit Säure XXXb vom Smp. 148—150° lag bei 120—130°.

b) Oxy-säure (XXXIb), ölig.

0,1 g Methoxy-säure (XXXb) wurde in analoger Weise wie (XXXa) mit Pyridinhydrochlorid gespalten, wobei die freie Oxy-säure (XXXIb) in öligor Form entstand.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn Dr. *Gysel* durchgeführt.

Forschungslaboratorium der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel.
Pharmazeutische Abteilung.

81. Über den Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylester-(2,5)

(10. Mitteilung über Ketone, Ketonsäuren und Enol-lactone)

von **Paul Ruggli** (†) und **Karl Doebel**.

(22. III. 46.)

Theoretischer Teil.

Aus der Reihe der einfachen Cyclopentan-(1,3)-dione sind bis jetzt erst wenige Vertreter bekannt. Der Grundkörper selbst, das Cyclopentan-(1,3)-dion (I) ist noch unbekannt. *C. F. Koelsch* und *St. Wawzonek*¹⁾ haben ein Triphenylderivat dargestellt. Ein Diphenylcyclopentandion-(1,3) (II) wurde zuerst von *S. Eskola*²⁾ synthetisiert und dann später am hiesigen Institut von *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*³⁾ weiter bearbeitet. Das Diphenylcyclopentandion-(1,3) zeigte eigentümliche Eigenschaften. So gelang es nicht oder nur auf Umwegen, zu Carbonylderivaten zu gelangen, so dass in der Folge Zweifel an der Konstitution der Molekel entstanden. Es stellte sich daher die Frage, ob das Ausbleiben dieser Reaktionen vielleicht auf eine sterische Hinderung der Molekel zurückzuführen sei. Man könnte sich vorstellen, dass die in 2 und 5 eingeführten Phenylgruppen eine solche Wirkung ausübten; bei einem aliphatisch substituierten Körper sollte aber diese Hinderung weitgehend ausgeschaltet sein, und wir wollten daher an einem solchen Körper die Frage der Struktur erneut prüfen.

Aliphatisch substituierte Vertreter der Reihe sind in noch geringerer Zahl als aromatisch substituierte Körper angeführt.

¹⁾ *J. Org. Chem.* **6**, 684 (1941).

²⁾ *S. Eskola* (Diss. Helsinki 1937).

³⁾ *Helv.* **27**, 499 (1944); **29**, 383, 396 (1946); s. a. *A. Maeder*, *Helv.* **29**, 120 (1946).

G. E. K. Branch und *H. E. H. Branch*¹⁾ beschreiben auf recht mangelhafte Weise ein „1,3-Dioxo-derivat“ vom Smp. 163°, dem sie die Strukturen (III) oder (IV) zulegen. Wir glauben bewiesen zu haben, dass Struktur (IV) keinesfalls zutrifft. *A. Michael* und *J. Ross*²⁾ stellten ferner einen ähnlichen Körper dar, dessen Konstitution aber auch nicht feststeht.

Es war unsere erste Sorge, auf einem einwandfreien Wege zu Körpern der Cyclopentandion-Reihe mit aliphatischen Substituenten zu gelangen. Dabei bestand immer noch die Möglichkeit, dass das dem Dion isomere Enol-lacton entstand. So konnten *P. Ruggli* und *A. Mader*³⁾ den von *F. Reuber*⁴⁾ zuerst dargestellten und von *J. Scheiber*⁵⁾ näher untersuchten „symmetrischen Succinyl-malonester“ (V) als 2-Butanoliden-malonester (VI) aufklären. In der älteren Literatur sind Halogensubstitutionsprodukte des Cyclopentandions-(1,3) angegeben⁶⁾, welche jedoch hinsichtlich ihrer Struktur noch nicht abgeklärt sind, ebensowenig wie die von *Claude Le Peletier de Rosanbo*⁷⁾ dargestellten höher methylierten Derivate (VII) und (VIII).

Für die Darstellung von Cyclopentandionen-(1,3) sind mehrere Wege gangbar: entweder bildet man durch Esterkondensation den Ring erst aus, oder man geht von einem bereits fertig vorliegenden 5-Ring-Gerüst aus. Wir haben beide Wege beschritten. Zuerst bemühten wir uns, durch Esterkondensation zu einem Cyclopentandionderivat zu gelangen und wählten als Ausgangsmaterial den Aceton-dicarbonsäure-diäthylester (IX), welchen wir mit Chlor-acetyl-chlorid kondensierten. Unser Plan war dabei, zuerst das Natrium- oder Dinatriumsalz des Esters darzustellen und sodann durch Kondensation zu einem Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylester-(2,5) (IV) zu gelangen, welcher genau auf seine Eigenschaften und Reaktionen untersucht werden sollte. Gleich zu Beginn unserer Arbeiten zeigte jedoch ein eingehendes Literaturstudium, dass die Natriumsalze des Aceton-dicarbonsäure-diäthylesters (IX) sehr umstritten sind⁸⁻¹³⁾.

¹⁾ Am. Soc. **40**, 1708 (1918).

²⁾ Am. Soc. **53**, 2394 (1931).

³⁾ Helv. **26**, 1478 (1943).

⁴⁾ *F. Reuber* (Diss. Leipzig 1897).

⁵⁾ B. **42**, 1318 (1909).

⁶⁾ *A. Hantzsch*, B. **20**, 2780 (1887); **22**, 1238 (1889); *C. Hoffmann*, B. **22**, 1263 (1889); *W. Dieckmann*, B. **35**, 3201 (1902); *Th. Zinke* u. Mitarbeiter, B. **23**, 3774, 3784 (1890); **24**, 916 (1891); **25**, 2225 (1892); **26**, 517 (1893); *L. Wolff*, A. **294**, 183 (1896).

⁷⁾ Ann. chim. [9] **19**, 723 (1923).

⁸⁾ *R. Willstätter* und *A. Pfannenstiel*, A. **422**, 1 (1920).

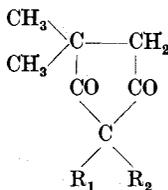
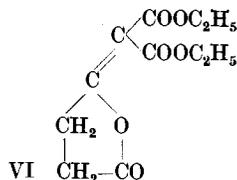
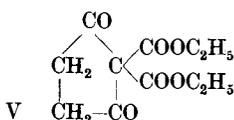
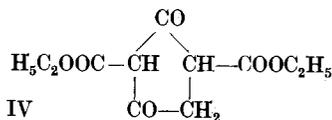
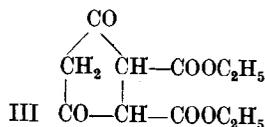
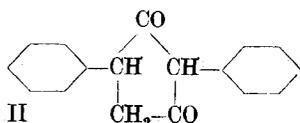
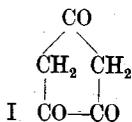
⁹⁾ *H. Cornelius* und *H. v. Pechmann*, B. **19**, 1446 (1886).

¹⁰⁾ *H. v. Pechmann* und *L. Wolmann*, B. **30**, 2569 (1897).

¹¹⁾ *J. U. Nef*, A. **237**, 35 (1887).

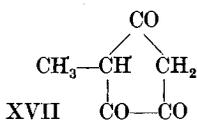
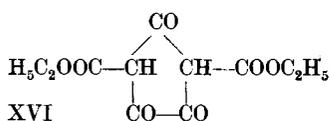
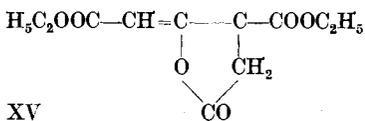
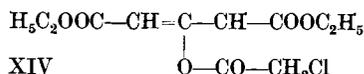
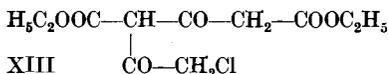
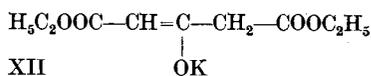
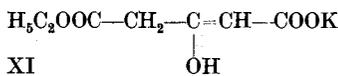
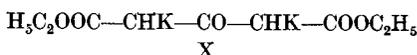
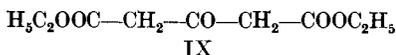
¹²⁾ *D. S. Jerdan*, Soc. **75**, 808 (1899).

¹³⁾ *H. Leuchs* und *R. Sperling*, B. **48**, 135 (1915); *A. Sonn*, B. **50**, 138 (1917).



VII $\text{R}_1 = \text{CH}_3$; $\text{R}_2 = \text{H}$;

VIII $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3$;



Wir suchten daher nach anderen, genau bestimmten Salzen des Aceton-dicarbon säure-diäthylesters und fanden auch ein solches im Kaliumsalz. Die Arbeiten von *R. Willstätter* und *A. Pfannenstiel*¹⁾ zeigen klar, dass die Annahme *H. v. Pechmann's* unrichtig ist, wonach der Aceton-dicarbon säure-diäthylester ein symmetrisches Dinatrium- oder Dikaliumsalz zu bilden vermöge. Im Gegenteil, der Ester reagiert mit Alkalien unsymmetrisch. Ein Dikaliumsalz des Esters von der Formel (X) existiert nicht. Dagegen entsteht leicht ein Estersalz der Struktur (XI), welches nur noch eine Estergruppe

¹⁾ A. 422, 1 (1920).

enthält¹⁾. Das Mono-enol-Kaliumsalz (XII) entsteht in einfacher, glatter Reaktion beim Schütteln von Aceton-dicarbonsäure-diäthylester mit konzentrierter Pottaschelösung. Das gleiche Produkt entsteht auch sehr schön bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf den Ester nach *H. v. Pechmann*²⁾.

In unseren ersten Versuchen wählten wir das Verhältnis Aceton-dicarbonsäure-diäthylester : Chlor-acetyl-chlorid wie 1 : 1³⁾, wobei der erstere in Form seines Mono-enol-Kaliumsalzes zur Anwendung gelangte. Nach der Einwirkung in absolutem Äther erhielten wir bei der Aufarbeitung stets ein dunkles, rötlichbraun gefärbtes Öl, welches sodann der Destillation im Hochvakuum unterworfen wurde. Nach einem ansehnlichen Vorlauf von Aceton-dicarbonsäure-diäthylester (Sdp. 70,5—82°, 0,02 mm Hg) geht eine schwere, wasserhelle Flüssigkeit über (Innentemp. 135—137°, 0,02 mm Hg). Der neue Körper enthält Chlor. Die Analyse zeigt, dass die Chloracetyl-Gruppe in den Aceton-dicarbonsäure-diäthylester eingetreten ist. Es waren primär die Möglichkeiten (XIII) und (XIV) gegeben.

Wurde jetzt durch Alkalimetall der Ring geschlossen, so konnte entweder das gesuchte Dion (IV) oder ein ungesättigtes Lacton der Formel (XV) entstehen. Wir glauben heute, dass bei diesem oben angedeuteten Ringschluss aus (XIII) das Dion (IV) entstanden ist, und zwar aus Gründen, die weiter unten auseinandergesetzt werden.

Bei der Einwirkung von gepulvertem Natrium auf das Chloracetylprodukt des Aceton-dicarbonsäure-diäthylesters entstand ein gelbliches Natriumsalz, welches nach der Zerlegung mit Schwefelsäure an Äther einen weissen Körper vom Smp. 60,5—61° abgab. Die Substanz ist von stark saurer Natur, leicht wasserlöslich, gut löslich in Alkohol (Methanol und Äthanol), Chloroform, Essigester, Aceton, recht gut löslich in Äther. Am besten krystallisiert man aus Petroläther, Benzin oder ganz wenig Äther um. Der Körper gibt in wässriger Lösung mit FeCl₃ olivbraune Farbreaktion; in alkoholischer Lösung tritt zuerst Violettfärbung auf, die nach einiger Zeit jedoch auch nach gelboliv umschlägt.

¹⁾ Die Struktur dieses Salzes ist auch noch durch eine Pyrrolsynthese nach *L. Knorr* bewiesen: A. **236**, 296 (1886); B. **35**, 2998 (1902).

²⁾ A. **261**, 175 (1891).

³⁾ Kondensationen des Esters mit anderen Säurechloriden sind in der Literatur viel beschrieben: *J. Derôme*, C. r. **130**, 1475; **132**, 699 (1901); *F. Feist*, B. **35**, 1545 (1902); *C. Paal* und *G. Kühn*, B. **39**, 2859 (1906); *R. Malachowski*, Roczniki Chemji **6**, 23; (C. **1926**, II, 2906); Roczniki Chemji **6**, 27; (C. **1926**, II, 2907); *W. Borsche* und *G. K. Bodenstein*, B. **62**, 2515 (1929); *T. Reichstein* und *H. Zschokke*, Helv. **14**, 1270 (1932); *A. Robertson*, Soc. **1933**, 1617; *F. H. Curd* und *A. Robertson*, Soc. **1933**, 437; *W. Lampe* und *Z. Sandrowski*, Roczniki Chemji **10**, 199 (1930); *N. Fröschl* und *J. Harlass*, M. **59**, 294 (1932). Über die Deutung von Aceton-dicarbonsäure und ihren Ester s. a. *K. Bülow* und *R. Engler*, B. **51**, 1246 (1918), Zusammenfassung über die Literatur des Esters, *K. Doebel* (Diss. 1946).

Ferner bildet der Körper ein zitronengelbes Kupfersalz vom Smp. 163—164°.

Das geschilderte Verfahren, den Körper (IV) zu erhalten, ist etwas umständlich. Man kommt jedoch auch direkt zu dieser Substanz, wenn man das angewandte Verhältnis Aceton-dicarbonsäure-diäthylester: Chlor-acetyl-chlorid wie 2:1 wählt, wobei der Ester wieder in Form seines Mono-enol-Kaliumsalzes zur Reaktion gebracht wird. Es entsteht dann zuerst ein karminrotes Kaliumsalz des Dions, welches bei Zerlegung mit Schwefelsäure an Äther ebenfalls den Körper (IV) liefert. Der erhaltene Stoff bildet weder ein Oxim noch ein Semicarbazon oder Hydrazon. Auch mit Phenylhydrazin und seinen substituierten Derivaten wurden keine Umsetzungen erhalten. Versuche, das freie Methylen im Dion durch Umsatz mit Anisaldehyd oder p-Dimethylamino-benzaldehyd nachzuweisen, lieferten stets Harze unerfreulichster Art, welche durch nichts zur Krystallisation zu bringen waren. Es erscheint uns daher heute klar, dass das Ausbleiben der Ketonreaktionen bei den Cyclopentandionen-(1,3) nicht auf einer Substitution beruht, welche möglicherweise eine sterische Hinderung verursachen könnte, sondern eine Eigentümlichkeit des Grundkörpers selbst ist.

Es gelang uns, die Konstitution des beim Ringschluss von Aceton-dicarbonsäure-diäthylester und Chlor-acetyl-chlorid erhaltenen Körpers vom Smp. 60,5—61° zu beweisen.

Da unsere Versuche, vom Cyclopentantrion-(1,3,4)-(2,5)-dicarbonsäure-diäthylester¹⁾ (XVI) aus zum Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylester-(2,5) (IV) zu gelangen, scheiterten (im experimentellen Teil finden sich darüber einige Angaben), so versuchten wir, das Dion (IV) selbst zum Trion (XVI) zu oxydieren und so den Beweis für die Konstitution von (IV) zu liefern. Unter Anwendung von Selendioxyd in Dioxan gelangten wir sofort zum Cyclopentantrion-(1,3,4)-dicarbonsäure-diäthylester-(2,5) (XVI), welchen wir durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifizieren konnten.

Durch diese Reaktion ist die Konstitution des Körpers vom Smp. 60,5—61° als (IV) bewiesen. Gleichzeitig wurde es klar, dass der Körper vom Smp. 163° von *G. E. K. Branch* und *H. E. H. Branch*²⁾ nicht das Dion (IV) sein konnte.

Wir ziehen aus dem Ergebnis der Oxydation mit Selendioxyd den Schluss, dass bei der Kondensation von Aceton-dicarbonsäure-diäthylester mit Chlor-acetyl-chlorid eine Acylierung am Kohlenstoff stattgefunden hat, unter Bildung von (XIII). Ferner zeigt dieser Versuch deutlich, dass bei der erneuten Ringschliessung nicht etwa

¹⁾ *E. Rimini*, G. **26**, 374 (1896); s. a. *W. Wislicenus* und *F. Melms*, A. **436**, 101 (1924); Strukturbeweis der Cyclopentantrione s. *F. Kögl* und *H. Erxleben*, Z. physiol. Ch. **235**, 181 (1935).

²⁾ *Am. Soc.* **40**, 1708 (1918).

ein Lacton der Formel (XV) entsteht, sondern eben das gesuchte Dion (IV).

Nach Abklärung der Struktur des Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylesters-(2,5) versuchten wir durch Elimination der Carbäthoxygruppen den bis jetzt hypothetischen Grundkörper, das Cyclopentandion-(1,3) darzustellen. Es zeigte sich jedoch, dass bei den Versuchen zur Esterverseifung und Decarboxylierung die Molekel stets gespalten wird. Versucht man die gleiche Prozedur beim Trion (XVI), so zerfällt auch dieses, und zwar isolierten wir stets als Spaltstücke die Ausgangskomponenten: Oxalsäure und Aceton-dicarbonsäure-diäthylester. Nun existiert allerdings in der Literatur ein noch einfacher substituiertes Cyclopentantrion (XVII), das 1-Methyl-cyclopentantrion-(2,4,5), das von *Diels* und Mitarbeitern¹⁾ zuerst dargestellt wurde. Der Körper nimmt 2 Mol Wasserstoff auf und liefert in guter Ausbeute ein Diol. Es ist möglich, dass man von hier aus dem bis jetzt noch hypothetischen Grundkörper (I) näher kommt.

Experimenteller Teil.

Aceton-dicarbonsäure wurde nach den Angaben von *H. v. Pechmann*²⁾ dargestellt. Die Veresterung geschah nach einer Vorschrift aus den *Organic Synthesis*³⁾.

Chloracetyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester (XIII).

In einen Dreihalskolben mit Rührer, Kühler und Tropftrichter werden 28,8 g Monoenol-Kaliumsalz des Aceton-dicarbonsäure-diäthylesters (IX) gebracht und der Körper durch rasches Turbinieren in 130 cm³ absolutem Äther suspendiert. Unter guter Kühlung lässt man sodann innert ½ Stunde 13,5 g (= 9,2 cm³) Chloracetyl-chlorid, welche in 30 cm³ absolutem Äther gelöst sind, zutropfen. Dabei muss die Temperatur stets unter 0° gehalten werden, da sonst die Ausbeute stark leidet. Die Farbe der Reaktionsmischung vertieft sich während der Umsetzung von hellgelb über gelborange nach dunkelgelb. Man lässt nach 2 Stunden die Temperatur langsam steigen, so dass nach weiteren 2 Stunden Zimmertemperatur erreicht ist. Es wird nun 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und am anderen Tag unter ständigem weiteren Turbinieren 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches bringt man den gesamten Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter und versetzt mit 50 cm³ Wasser, wobei das während des Umsatzes entstandene Kaliumchlorid in Lösung geht. Nach dem Trennen wäscht man den Ätherteil 2-mal mit je 10 cm³ Wasser durch und trocknet mit geglühtem Na₂SO₄.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 28 g eines goldgelben Öls, welches stark halogenhaltig ist und im Hochvakuum unter einem Druck von 0,02 mm Hg fraktioniert wird:

Badtemperatur	Innentemperatur	Fraktionen	Mengen
133—147°	70,5—81°	I	4,1 g
147—169,5°	81—89°	II	3,85 g
170—182°	127—130°	III	0,65 g
182—195°	135—137°	IV	8,40 g

¹⁾ *O. Diels, J. Sielisch und E. Müller, B. 39, 1328 (1906).*

²⁾ *H. v. Pechmann, A. 261, 175 (1891), Kaliumsalz ebenda.*

³⁾ *Org. Synth. Coll. Vol. 1, 232.*

Fractionen I und II sind Ausgangsmaterial. Insgesamt wurden 9,05 g schlierenfreier und wasserheller Chlor-acetyl-aceton-dicarbonssäure-diäthylester (= 27,1% der Theorie) gewonnen.

Unter Berücksichtigung der zurückgewonnenen Menge an Aceton-dicarbonssäure-diäthylester erhöht sich die Ausbeute auf 42,5%. Der Rückstand der Destillation im Hochvakuum (9,7 g) wurde nicht weiter untersucht.

Die wässrige Lösung wurde im Vakuum eingedampft und getrocknet, um den Grad der Umsetzung zu bestimmen. Es wurden 8,56 g Kaliumchlorid gefunden; berechnet: 8,8 g.

3,545 mg Subst. gaben 6,145 mg CO₂ und 1,814 mg H₂O

4,098 mg Subst. gaben 2,153 mg AgCl

C₁₁H₁₅O₆Cl Ber. C 47,50 H 5,39 Cl 12,75%

Gef. „ 47,30 „ 5,72 „ 12,99%

Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonssäure-diäthylester-(2,5) (IV).

1. Durch Ringschluss aus der Chlor-acetylverbindung (XIII): 0,16 g gepulvertes metallisches Natrium werden in einen 100 cm³ Dreihalskolben gebracht und mit 10 cm³ absolutem Äther überdeckt. Der Kolben ist mit Rührer, Kühler und Tropftrichter versehen. Unter heftigem Turbinieren werden langsam 2 g Chloracetyl-aceton-dicarbonssäure-diäthylester (XIII), gelöst in 20 cm³ absolutem Äther, zutropft. Dabei ist gute Kühlung in einer Kältemischung notwendig. Nach kurzer Zeit ist lebhaftere Wasserstoffentwicklung und die Ausscheidung eines weissen Niederschlages (NaCl) zu beobachten. Unter weiterer Kühlung wird das Gemisch noch 4 Stunden gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Zimmertemperatur steigt.

Am anderen Tag wird während einer 1/2 Stunde der Äther zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen wird der dicke, weissgelbe Niederschlag möglichst rasch filtriert und mit Äther nachgewaschen, bis dieser farblos durchläuft. Die Ätherfiltrate werden getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleibt fast nichts. Der Niederschlag (3,05 g) besteht aus NaCl und dem Natriumsalz des Dions. Die gesamte Menge wird in 4 cm³ Wasser gelöst, in einen Scheidetrichter gebracht, mit 50 cm³ Äther überdeckt und vorsichtig mit 50-proz. Schwefelsäure versetzt. Man sorgt durch hie und da eingeworfene Eisstückchen für niedrige Temperatur. Es wird nun 8-mal mit je 50 cm³ Äther ausgeschüttelt, der Äther abgetrennt und die vereinigten Anteile mit Na₂SO₄ getrocknet.

Nach dem Einengen des Äthers auf ca. 1 cm³ krystallisieren kleine, weisse Nadelchen, welche aus Petroläther-Benzin oder aus ganz wenig Äther umkrystallisiert werden können. Smp. 60,5—61°.

2. Durch Kondensation von 2 Mol Mono-enol-Kaliumsalz mit 1 Mol Chlor-acetyl-chlorid: Viel besser als durch Ringschluss nach 1. erhält man direkt das Dion (IV), wenn man das Verhältnis Estersalz:Chlor-acetyl-chlorid wie 2:1 wählt. Die Ausbeute ist allerdings auch nicht befriedigend.

Bei einer analog wie unter 1. durchgeführten Kondensation von 50,9 g des Mono-enol-Kaliumsalzes und 8,06 cm³ (= 11,81 g) Chlor-acetyl-chlorid entsteht zuerst das karminrote Kaliumsalz des Dions, welches wie oben beschrieben zerlegt und darauf das Dion isoliert wird. Smp. 60,5—61°. Ausbeute 3,4 g.

In Wasser ist der Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonssäure-diäthylester-(2,5) sehr gut löslich, ebenso in allen organischen Lösungsmitteln ausser Petroläther, Ligroin und Benzin. Die wässrige Lösung gibt mit Eisen(III)-chlorid eine violette Enolreaktion, die rasch nach olivbraun umschlägt. In Alkohol tritt ebenfalls violette Enolreaktion auf, die jedoch viel länger bestehen bleibt.

4,564 mg Subst. gaben 9,139 mg CO₂ und 2,516 mg H₂O

0,214 mg Subst., 1,948 mg Campher (Smp. 176,3°), Schmelzpunktserniedrigung 16,9°

C₁₁H₁₄O₆ Ber. C 54,57 H 5,78% Mol.-Gew. 240

Gef. „ 54,64 „ 6,17% „ 242

Insgesamt wurden im Laufe der Aufarbeitung 17,1 g Aceton-dicarbonssäure-diäthylester zurückerhalten.

Die Kupferverbindung des Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylesters-(2,5) entsteht beim Schütteln einer wässrigen Lösung des Dions mit konzentrierter wässriger Kupfer(II)-acetatlösung. Man erhält ein gelbes, amorphes Pulver, das leicht aus wenig Methanol umkristallisiert werden kann und in kleinen, zitronengelben, flimmernden Nadelchen erhalten wird. Smp. 163—164°.

5,804 mg Subst. gaben 0,842 mg CuO (= 0,673 mg Cu)

$C_{22}H_{26}O_{12}Cu$ M. 545,5 Ber. Cu 11,67 Gef. Cu 11,59%

Oxydation des Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylesters-(2,5) zum Cyclopentantrion-(1,3,4)-dicarbonsäure-diäthylester-(2,5) (XVI).

In einen mit Kühler und Thermometer versehenen 100 cm³ Zweihalskolben werden 0,9 g Dion (IV) gebracht und mit 10 cm³ Dioxan gelöst. Sofort werden dann 0,414 g Selendioxyd, ebenfalls in 10 cm³ Dioxan gelöst, hinzugegeben. (Auf 1 Mol Dion (IV) kommt 1 Mol SeO₂.) Die Reaktionsmischung wird sodann langsam und vorsichtig in einem Wasserbad aufgeheizt, wobei sich die Lösung allmählich gelb und orange färbt. Bei einer Badtemperatur von 64° trübt sich die Flüssigkeit und scheidet alsbald rotes, dann schwarzgrau werdendes Selen ab. Es wird nun die Temperatur 4 Stunden auf 70° gehalten, wobei sich die Lösung wieder klärt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, lässt man abkühlen und filtriert rasch vom abgeschiedenen Selen ab. Der Hauptteil des Dioxans wird sodann mittels einer kleinen Widmer-Kolonne abdestilliert, wobei weitere Mengen Selen ausfallen, welche wiederum abfiltriert werden. Die zurückbleibende Lösung wird i. V. vom Dioxan vollständig befreit und die entstandene zähe Schmiere (0,8 g) mit 20 cm³ absolutem Äther und 4 Tropfen 2-n. NaOH gut durchgeschüttelt. Es fällt dabei ein gelbes Natriumsalz aus (0,55 g) und der Äther färbt sich durch kolloidales Selen braunrot an. Das Natriumsalz wird noch mehrmals mit je 20 cm³ Äther geschüttelt, sodann in 1/2 cm³ Wasser warm gelöst und unter Eiskühlung mit 4 Tropfen 50-proz. Schwefelsäure versetzt und häufig mit je 20 cm³ Äther ausgezogen. Die Ätherauszüge werden vereinigt, mit Na₂SO₄ getrocknet und abdestilliert. Es hinterbleiben 0,27 g eines Öls, welches beim Reiben mit dem Glasstab krystallinisch erstarrt. Nach dem Lösen in wenigen Tropfen heissen Essigesters krystallisieren beim Erkalten schöne, gelbe Nadelchen (0,21 g). Smp. 140—141° (u. Zers.) Cyclopentantrion-(1,3,4)-dicarbonsäure-diäthylester-(2,5)¹⁾ schmilzt ebenfalls bei 140° (u. Zers.). Mischschmelzpunkt: 140°.

Cyclopentantrion-(1,3,4)-dicarbonsäure-diäthylester-(2,5)²⁾ (XVI).

Weder *Rimini* noch *Wislicenus* und *F. Melms*³⁾ haben angegeben, dass die Zerlegung des Natriumsalzes des Trions zum freien Ester nur mit grossen Materialverlusten möglich ist. Wir haben uns viel Mühe gegeben, die Zerlegung rationeller zu gestalten, gelangten jedoch im besten Falle auch nur zu Ausbeuten bis zu 34%⁴⁾.

1 g Natriumsalz wird in eine grössere Reibschale gebracht und mit 50 cm³ Äther überdeckt. Es wird nun mit 4—5 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und mit dem Pistill die Substanz gut verrieben. Der Äther färbt sich dunkelgelb.

Die Operation wird solange wiederholt, bis sich ein weisser, schmieriger Niederschlag gebildet hat. Trocknen und Abdestillieren des Äthers ergibt 0,31 g Trion = 33,7%.

Chinoxalin des

Cyclopentantrion-(1,3,4)-dicarbonsäure-diäthylesters-(2,5)⁵⁾.

0,1 g des Trions (XVI) werden in 10 Tropfen Alkohol warm gelöst und zu einer Lösung von 0,017 g o-Phenylendiamin in 6 Tropfen warmen Alkohol gegeben. Es tritt

¹⁾ Dargestellt nach *E. Rimini*, G. 26, 374 (1896).

²⁾ Dargestellt nach *E. Rimini*, G. 26, 374 (1896).

³⁾ A. 436, 101 (1924).

⁴⁾ Es sei nur die beste Methode angegeben. Über andere Verfahren s. *K. Doebel* (Diss. 1946).

⁵⁾ Dieses Derivat des Trions ist noch nicht beschrieben.

nach wenigen Minuten Trübung und Fällung eines reichlichen, gelben Niederschlages auf, welcher aus heissem Alkohol in schönen, gelblichen, länglichen Blättchen krystallisiert. Die alkoholische Lösung fluoresziert charakteristisch blaugrün. Smp. über 350°.

4,301 mg Subst. gaben 0,319 cm² N₂ (21,5°, 739 mm)

C₁₇H₁₈O₅N₂ M. 330 Ber. N 8,49 Gef. N 8,34%

Hydrierung des
Cyclopentantrion-(1,3,4)-dicarbonsäure-diäthylesters-(2,5) (XVI).

A. Mit *Raney*-Nickel: 1 g Trion (XVI) werden in 20 cm³ 95-proz. Alkohol gelöst und mit etwas *Raney*-Nickel versetzt. Nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff (= 87,5 cm³ H₂) kommt die Hydrierung zum Stillstand. Dauer: ca. 3 Stunden. Die grüne Lösung wird i. V. eingeeengt. Es hinterbleibt ein hellgrüner, krystallisierter Rückstand, welcher den Nickelcomplex des Hydrierungsproduktes darstellt. Ausbeute 0,9 g.

Zur Zerlegung wird das Salz in der gerade notwendigen Menge 95-proz. Alkohol gelöst und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es beginnt bald die Ausfällung von Nickelsulfid, die nach einigem Stehen vervollständigt ist. Beim Einengen der alkoholischen Lösung i. V. werden geringe Mengen einer krystallisierten Substanz erhalten, deren Untersuchung wegen Materialmangel nicht weitergeführt werden konnte.

B. Mit *Raney*-Nickel und dem Natriumsalz des Trions in wässriger Lösung bei 60°.

1,09 g des Natriumsalzes des Trions werden in 15 cm³ dest. Wasser in der Wärme gelöst und als Katalysator etwas *Raney*-Nickel zugegeben. Bei 60° Innentemperatur wird hydriert. Nach 8 Stunden sind 262,5 cm³ H₂ (= 1 Mol) aufgenommen und die Hydrierung kommt zum Stillstand. Das Filtrat wird i. V. eingedampft.

Man erhält 1,2 g eines gelblichweissen Natriumsalzes, welches, im Gegensatz zum Natriumsalz des Ausgangsmaterials, stark hygroskopisch ist. Die Zerlegung dieses Salzes durch verdünnte Schwefelsäure in Äther gestaltet sich sehr verlustreich. Nach erschöpfendem Ausäthern werden kleine Mengen eines Körpers vom Smp. 88—92° gewonnen.

C. Mit Platinoxid als Katalysator: 3 g Trion (XVI) werden in 50 cm³ 95-proz. Alkohols gelöst und mit 0,05 g Platinoxid bei Zimmertemperatur hydriert. Innert 1 Stunde werden 542 cm³ H₂ (= 2 Mol) aufgenommen. Es wird vom Katalysator abfiltriert und der Alkohol bei 20° i. V. entfernt. Es hinterbleibt ein rötlichgelbes Öl. Ausbeute: fast quantitativ. Nach Chromatographie über einer Säule aus Al₂O₃ werden mit absolutem Benzol 2,8 g Krystalle vom Smp. 75—76° erhalten.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Aceton, Chloroform, Essigester, schwerer löslich in Petroläther, Ligroin und Benzin. Man krystallisiert die Substanz um, indem man sie in warmem Benzol löst und bis zur beginnenden Trübung des Petroläther hinzufügt. Das Hydrierungsprodukt krystallisiert in kleinen weissen Nadelchen.

3,723 mg Subst. gaben 7,007 mg CO₂ und 1,977 mg H₂O

C₁₁H₁₆O₇ Ber. C 50,76 H 6,19%

Gef. „ 50,31 „ 5,82%

Bromierung des Trions (XVI).

0,55 g des Trions werden in Chloroform suspendiert. Man fügt eine Lösung von 0,707 g Brom (= 4 Grammatome) in 8 cm³ Chloroform hinzu. Es tritt bald eine starke Bromwasserstoffentwicklung auf, wobei das Trion in Lösung geht und die Farbe aufhellt. Man stellt in Eis und nach beendeter Bromwasserstoffentwicklung wird das Chloroform i. V. bei Zimmertemperatur abdestilliert. Der Rückstand, ein dickflüssiges Öl, krystallisiert nach längerem Stehen bei -15°. Nach dem Umkrystallisieren aus wenig Benzol oder Benzol-Petroläther schmilzt das Dibromderivat bei 97—98°.

4,582 mg Subst. gaben 4,110 mg AgBr

C₁₁H₁₀O₇Br₂ Ber. Br 38,62 Gef. Br 38,17%

Hydrierung des 1-Methyl-cyclopentantrions-(2,4,5)¹).

10 g 1-Methyl-cyclopentantrion-(2,4,5) werden in 60 cm³ 95-proz. Alkohols gelöst und mit 0,2 g PtO₂ als Katalysator bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 8 Stunden sind 3469 cm³ H₂ (= 3,91 Atome H) aufgenommen. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wird der Alkohol i. V. bei 20° weitgehend entfernt. Nach eintägigem Stehen krystallisieren weisse Körner aus. Nach dem Umkrystallisieren kleine weisse Nadeln vom Smp. 158—159°. Ausbeute 6 g. Die Substanz ist schwer löslich in Petroläther, Benzin; besser löslich in Aceton und Essigester; gut löslich in Methanol, Äthanol. Am besten krystallisiert man aus Essigester um.

3,995 mg Subst. gaben 8,157 mg CO₂ und 2,642 mg H₂O
104,45 mg Campher (Smp. 174,6°), 13,2 mg Subst., Schmelzpunktserniedrigung 36,5°

C ₆ H ₁₀ O ₃	Ber. C 55,38	H 7,69%	Mol.-Gew. 130
Gef. „	55,71	„ 7,40%	„ 138

Zusammenfassung.

Im Zuge der Studien über die Cyclopentandione-(1,3) wurde die Frage der Konstitution an einem aliphatisch-substituierten Vertreter, dem Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylester-(2,5) erneut geprüft. Analog wie bei den aromatisch substituierten Vertretern blieben auch hier die Carbonylreaktionen aus, so dass diese Eigentümlichkeit dem noch hypothetischen Grundkörper zugeschrieben werden muss. Die Struktur des Cyclopentandion-(1,3)-dicarbonsäure-diäthylesters-(2,5) wurde bewiesen.

Anstalt für organische Chemie der Universität Basel.

82. Modellmässige Deutung der inneren Viskosität (der Formzähigkeitskonstante) von Fadenmolekeln I

von Werner Kuhn und Hans Kuhn.

(22. III. 46.)

1. Einleitung; Definitionen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit²⁾ haben wir gezeigt, dass eine in Lösung befindliche Fadenmolekel, beispielsweise unter dem Einfluss von Strömungskräften, ihre Gestalt nicht beliebig rasch ändern wird, dass sie vielmehr einer raschen Konstellationsänderung einen Widerstand, eine innere Viskosität entgegensetzt. Es wurde weiter gezeigt, dass diese innere Viskosität oder Formzähigkeit mit der Vollkommenheit oder Unvollkommenheit der in der Molekel um die Valenzrichtungen vorhandenen Drehbarkeit zusammenhängen

¹⁾ Dargestellt nach O. Diels, J. Sielisch und E. Müller, B. **39**, 1328 (1906).

²⁾ W. Kuhn und H. Kuhn, Teil I, Helv. **28**, 1533 (1945); Teil II, Helv. **29**, 71. (1946). Diese Arbeit ist im folgenden als l. c. I bezeichnet.