

150. Über Cyclopentan-1,3-dione und isomere Enol-lactone.1. Mitteilung¹⁾von **Rob. Richter.**

(21. XII. 48.)

Cyclopentan-1,3-dione bilden eine bisher verhältnismässig wenig untersuchte Stoffklasse mit teilweise unerwarteten Eigenschaften.

Zu ihrer Herstellung kamen bisher die Ringbildung durch Esterkondensation eines substituierten Lävulinsäureesters (I)²⁾ (analog den Ringschlüssen mit δ -Ketocarbonsäureestern³⁾) oder durch ähnliche Kondensation⁴⁾, die Umformung eines bereits bestehenden Cyclopentanrings⁵⁾, die Ringverengerung⁶⁾ oder die Umwandlung eines ungesättigten Lactons (Typus V)⁷⁾ in Frage. Beim Abbau des Sarcostins wurde angeblich 2-Methylcyclopentan-1,3-dion isoliert⁸⁾. Das unsubstituierte Cyclopentan-1,3-dion (II, R = H) ist, ausser in einer dimeren Form⁹⁾, bis jetzt, im Gegensatz zum Cyclohexan-1,3-dion¹⁰⁾, unbekannt¹¹⁾. Bei vielen derartigen Synthesen kann nicht ohne weiteres vorausgesagt werden, ob sie zum Cyclopentan-1,3-dion oder zu einem γ -Enol-lacton führen. So kann aus substituiertem Lävulinsäureester entweder II oder III resp. IV entstehen, je nachdem

¹⁾ Auszug aus der Diss. *Rob. Richter*, Basel 1949. Diese Arbeit wurde auf Anregung der Herren Prof. *P. Ruggli* † und Dr. *A. Maeder* begonnen. Ich danke vor allem dem letzteren für weitere Anregungen und Diskussionen.

²⁾ *Cl. Le Peletier de Rosambo*, Ann. chim. [9], **19**, 327 (1923); *E. Rothstein* und *J. F. Thorpe*, Soc. **129**, 2011 (1926); *N. J. Toivonen*, Teknillinen Aikakauslehti **1926**, 431; Annales Academiæ Scientiarum Fennicæ, [A] **28**, Nr. 11; C. **1928**, II, 39; *A. Michael* und *J. Ross*, Am. Soc. **53**, 2399 (1931); *R. D. Desai*, Soc. **1932**, 1070; *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937; Suomen Kemistilehti (B) **11**, 9 (1938); C. **1938**, II, 2422; Suomen Kemist. (A) **11**, 15 (1938); C. **1939**, II, 354; Ann. Acad. Sci. Fenn. [A] II **18** (1946); Chem. Abstr. **1947**, 949 d; *Chang-Kong Chuang*, *Chi-Ming Ma*, *Yü-Lin Tien* und *Yao-Tseng Huang*, B. **72**, 949 (1939); *A. Maeder*, Helv. **29**, 120 (1946).

³⁾ *D. Vorländer*, B. **28**, 2348 (1895); A. **294**, 253 (1897).

⁴⁾ *L. Bouveault* und *R. Locquin*, C. r. **144**, 851 (1907); Bl. [4], **5**, 1136 (1909); Ann. chim. [8], **19**, 186 (1910); *R. B. Woodward* und *E. R. Blout*, Am. Soc. **65**, 562 (1943); *G. E. K. Branch* und *H. E. H. Branch*, Am. Soc. **40**, 1708 (1918); *D. M. Hall* und *E. E. Turner*, Soc. **1945**, 699; *P. Ruggli* † und *K. Doebel*, Helv. **29**, 600 (1946).

⁵⁾ *C. F. Koelsch* und *St. Wawzonek*, J. Org. Chem. **6**, 684 (1941); *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 499 (1944); **29**, 383, 396 (1946); *M. Orchin* und *L. W. Butz*, Am. Soc. **65**, 2296 (1943); *N. J. Toivonen*, Ann. Acad. Sci. Fenn. [A] **28**, Nr. 13, 11 (1928), Sep.; C. **1929**, II, 1524; *P. W. Clutterbuck*, *H. Raistrick* und *F. Reuter*, Biochem. J. **31**, 987 (1937); *Ch. W. Shoppee*, Soc. **1936**, 269.

⁶⁾ *A. Hantzsch*, B. **22**, 1238 (1889); vgl. *W. Dieckmann*, B. **35**, 3201 (1902); *T. Voitila* (nee *Fjäder*), Ann. Acad. Sci. Fenn. [A] **49**, Nr. 1 (1938); C. **1940**, I, 1496.

⁷⁾ *S. Eskola*, Suomen Kemist. (B) **15**, 17 (1942); C. **1943**, II, 896.

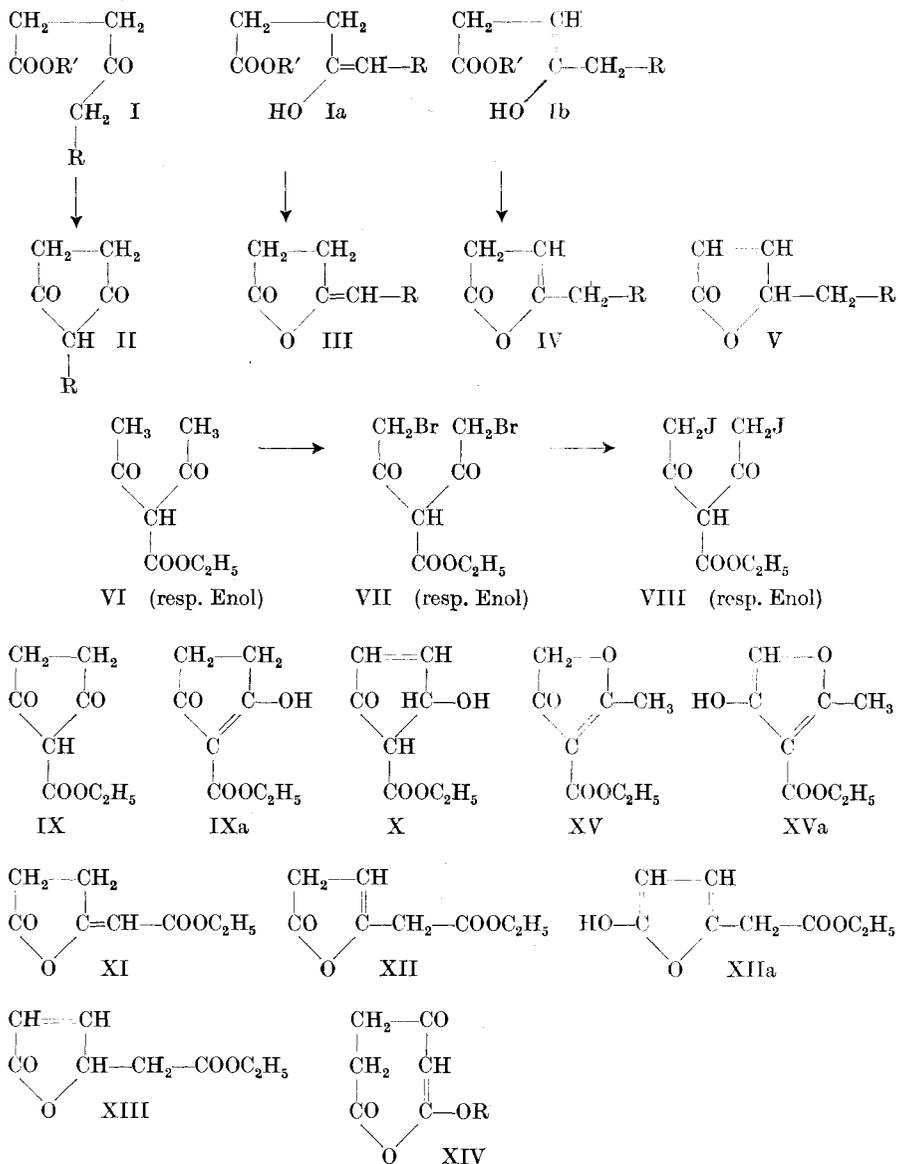
⁸⁾ *J. W. Conforth* und *J. Campbell Earl*, Soc. **1940**, 1443.

⁹⁾ *S. Eskola*, *K. Udd*, *K. Leppänen* und *G. Stjerwall*, Suomen Kemist. (B) **20**, 13 (1947); Am. Abstracts **1948**, 6277 6.

¹⁰⁾ *G. Merling*, A. **278**, 20 (1894); *D. Vorländer*, A. **294**, 270 (1897); *R. v. Schilling* und *D. Vorländer*, A. **308**, 190 (1899).

¹¹⁾ *Cl. Le Peletier de Rosambo*, loc. cit.; *M. Losanitch* und *A. Haller*, C. r. **158**, 1683 (1914); *E. Bergmann*, Chem. and Ind. **58**, 465 (1939).

der Ester als Keton (I) oder als Enol (Ia resp. Ib) reagiert, bzw. je nachdem C- oder O-Acylierung eintritt. III¹⁾ und IV²⁾ können durch Verschiebung der Doppelbindung weiter in V übergehen. Ausserdem ist eine Umwandlung von V (evtl. auch von III oder IV) in II mit Natriummethylat möglich³⁾, analog der Umwandlung einer O- in eine C-Acetylver-



¹⁾ *J. Thiele* und *F. Straus*, A. **319**, 224 (1901).

²⁾ *J. Thiele*, A. **306**, 110, 124, 194 (1899); **319**, 144 (1901); *J. Thiele* und *F. Straus*, A. **319**, 155 (1901); *J. Thiele*, *R. Tischbein* und *E. Lossow*, A. **319**, 180 (1901); u. a.

³⁾ *S. Eskola*, loc. cit.

bindung¹). Die umgekehrte Umlagerung von II in III soll bisher nur in einem einzigen Fall durch Vakuumdestillation erreicht worden sein²). Ähnliche Isomerisierungen wurden bei den Vierringen diskutiert³), während bei den Sechsringen diesbezüglich nichts bekannt ist. Daraus folgt, dass bei jeder Synthese die Konstitution des entstehenden Endproduktes abgeklärt werden muss⁴).

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Cyclopentan-1,3-dione⁵) und Enol-lactone⁶) befasste sich *Becker*⁷) mit den folgenden Reaktionen: Diacetessigester (VI) wird bromiert, der entstehende γ, γ' -Dibromdiacetessigester (VII) mit NaJ nach *Finkelstein*⁸) in γ, γ' -Dijoddiacetessigester (VIII) übergeführt und dieser mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in wässrigem Aceton umgesetzt. Unter reduktiver Entfernung des Jods entsteht ein kristallisierter Stoff $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ vom Smp. 75–76° (im folgenden als Substanz „B“ bezeichnet), für den *Becker* die Formel XI vorschlug, ohne ihn jedoch näher zu untersuchen. Bei genauerer Betrachtung können jedoch vor allem die Formeln IX resp. IXa, evtl. (infolge Verschiebung der Doppelbindung in IXa unter gleichzeitiger Stabilisierung⁹)) X, dann aber auch XI, XII, resp. XIIa, XIII oder XIV¹⁰), im weiteren (unter Annahme eines Ringschlusses zwischen der Methylenjodidgruppe und der enolischen OH-Gruppe in VIII) noch XV resp. XVa zur Diskussion gestellt werden.

Vorliegende Arbeit befasst sich mit der Strukturbestimmung der Substanz B. Für die Richtigkeit der Formulierung des kristallisierten und einheitlichen Dibromdiacetessigesters (VII) als γ, γ' -Dibromderivat spricht, wie schon *Becker* feststellte, die positive rote FeCl_3 -Reaktion, die Bildung eines kristallisierten Kupfersalzes, die Verseifung mit H_2SO_4 zu ω, ω' -Dibromacetylaceton¹¹), sowie die Tatsache, dass derselbe Stoff auch aus dem Kupfersalz des γ -Bromacetessig-

¹) Z. B. L. Claisen und E. Haase, B. **33**, 3780 (1900); L. Bouveault und A. Bongert Bl. [3] **27**, 1162 (1902); DRP. 713810 Kl. 120; C. **1942**, I, 2065; D. Kästner, Diss. Marburg 1937.

²) P. Ruggli und J. Schmidlin, loc. cit.; eine analoge Umlagerung an einem Cyclopentan-1,3,4-trion wurde von L. Claisen und Th. Ewan, A. **284**, 276 (1895), beobachtet.

³) G. Schroeter, B. **49**, 2697 (1916); **59**, 973 (1926); A. Wassermann, Soc. **1948**, 1323; Literaturzusammenstellung in „Organic Reactions, Vol. III“, S. 127, 3. Auflage (1947).

⁴) R. B. Woodward und E. R. Blout, loc. cit.; P. Ruggli und A. Maeder, Helv. **26**, 1477, 1487 (1943); **27**, 439 (1944).

⁵) A. Maeder, loc. cit.; P. Ruggli und J. Schmidlin, loc. cit.; P. Ruggli † und K. Doebel, loc. cit.

⁶) P. Ruggli und A. Maeder, Helv. **26**, 1476, 1499 (1943).

⁷) Helv. **32**, 1114 (1949); Diss. A. Becker, Basel, im Druck.

⁸) H. Finkelstein, B. **43**, 1528 (1910).

⁹) Vgl. dazu die Umlagerungen der $\Delta^{\beta, \gamma}$ -Lactone IV in die stabileren $\Delta^{\alpha, \beta}$ -Lactone V, J. Thiele und Mitarbeiter, loc. cit.

¹⁰) Vgl. dazu die Isomerie zwischen Cyclobutan-1,3-dion-2-carbonsäureestern und Alkoxyppyrononen, G. Schroeter, loc. cit.

¹¹) Die Struktur dieser Verbindung ist ihrerseits durch einige Reaktionen belegt worden: A. Becker, loc. cit.; P. Ruggli †, A. v. Wartburg und H. Erlenmeyer, Helv. **30**, 348 (1947).

esters mit Bromacetyl bromid entsteht. Die Überführung von VII in Substanz B durch Umsetzung mit NaJ in Aceton¹⁾ und anschließende Behandlung mit Na₂S₂O₃ vollzieht sich unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur. Beim Erhitzen wurde in schlechter Ausbeute eine andere Substanz vom Smp. 142–144° erhalten, die nicht weiter untersucht wurde.

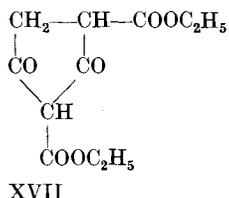
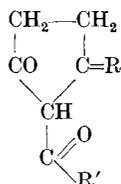
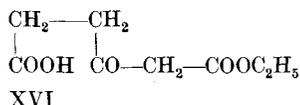
Rein bildet die Substanz B farblose, relativ beständige Krystalle, die im Vakuum unzersetzt sublimierten und durch 5-stündiges Erhitzen mit Wasser auf 95–100° nicht verändert wurden. Die frische, kalt bereitete wässrige Lösung färbte sich mit FeCl₃ zuerst nur gelb, und dann nach einer Stunde allmählich bräunlicholiv. Nach vorherigem Erwärmen trat diese bräunlicholive Färbung sofort auf. In Alkohol wurden die Färbungen rascher und intensiver erhalten. Substanz B reduzierte alkalische Silberdiaminsalzlösung bei 20°, entfärbte Bromlösung in Chloroform unter starker HBr-Entwicklung, entfärbte KMnO₄ sehr rasch und wurde durch wenig Triäthylamin in siedendem Äthanol nicht verändert. Mit Cu-Acetat konnte in schwach sodaalkalischer Lösung ein krystallisiertes Cu-Salz erhalten werden, dessen Analyse auf die Formel (C₈H₉O₄)₂Cu passte. Mit p-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin wurde in kleiner Ausbeute auch ein krystallisiertes p-Nitrobenzoat C₁₅H₁₃O₇N erhalten, das sich im Vakuum sublimieren liess, mit FeCl₃ keine Färbung gab und in Lauge unlöslich war. Mit Phenylhydrazin bildete sich auch bei Verwendung eines Überschusses und in der Wärme nur ein Monophenylhydrazon C₁₄H₁₆O₃N₂; analog reagierten p-Nitrophenylhydrazin, 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Semicarbazid. Mit 1 Mol Hydrazin entstand ein Monohydrazon C₈H₁₂O₃N₂, mit 2 Mol in der Wärme ohne Lösungsmittel oder in absolutem Alkohol das Hydrazon-hydrazid C₆H₁₀O₂N₄. Wasser- oder Essigsäurezusatz begünstigte indessen die alleinige Bildung des Hydrazons. Pyrazolone konnten durch Erhitzen der Hydrazone nicht erhalten werden. Mit Ammoniak scheint nur die Estergruppe der Substanz B in Reaktion zu treten, denn es wurde dabei rasch ein krystallisierter Stoff C₆H₇O₃N gebildet, der allerdings mit p-Nitrophenylhydrazin oder Semicarbazid nicht mehr reagierte. Das Hydrazon, Hydrazon-hydrazid und Amid gaben mit FeCl₃ noch ähnliche Färbungen wie Substanz B. Bei der Mikrohydrierung mit PtO₂ in Eisessig²⁾ wurden, offenbar unter Hydrogenolyse, 4 Mol H₂ aufgenommen.

Durch die genannten Reaktionen dürften die Lactonformeln XI, XII resp. XIIIa, XIII und XIV ausgeschaltet werden, da sie weder

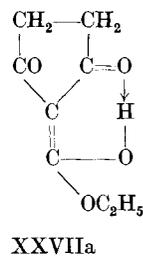
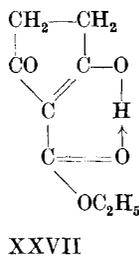
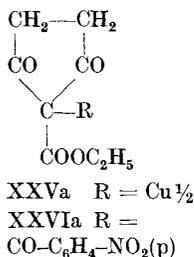
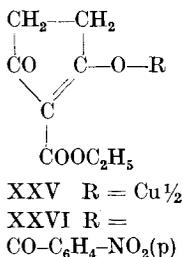
¹⁾ Der γ,γ' -Dijoddiacetessigester wurde von A. Becker, loc. cit., in Substanz dargestellt. Für die Struktur VIII sprechen wieder die positive FeCl₃-Reaktion und die glatte Bildung eines Kupfersalzes.

²⁾ Über die Hydrierung in Äthanol wird in einer spätern Mitteilung berichtet werden.

die leichte Bildung und die Eigenschaften des p-Nitrobenzoates, des Cu-Salzes und (mit Ausnahme von XIV) auch der Hydrazone, noch die Resistenz gegenüber Wasser¹⁾ erklären. Bei der Hydrolyse eines Lactons müsste die Estersäure XVI entstehen, die mit FeCl₃ eine rotviolette Färbung gäbe²⁾ und deren Semicarbazon²⁾ nicht identisch mit dem aus Substanz B gewonnenen ist. Die Unlöslichkeit des p-Nitrobenzoates in Lauge, so wie die Absorptionsspektren³⁾ widerlegen Formel X eindeutig.



- | | |
|--|-------------------------------------|
| XVIII R = O | R' = NH ₂ |
| XIX R = N-NH ₂ | R' = OC ₂ H ₅ |
| XX R = N-NH ₂ | R' = NH-NH ₂ |
| XXI R = N-NH-C ₆ H ₅ | R' = OC ₂ H ₅ |
| XXII R = N-NH-C ₆ H ₄ -NO ₂ | R' = OC ₂ H ₅ |
| XXIII R = N-NH-C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ | R' = OC ₂ H ₅ |
| XXIV R = N-NH-CO-NH ₂ | R' = OC ₂ H ₅ |



Es bleiben also die Formeln IX und XV (bzw. IXa und XVa), zwischen denen die bisherigen Resultate keine sichere Wahl erlauben. Obschon Formel XV resp. XVa wegen der Bildungsweise, aber auch wegen der FeCl₃-Reaktion, der Hydrierung³⁾ und der Absorptionsspektren³⁾ weniger wahrscheinlich ist, wäre sie doch erst dann völlig auszuschließen, wenn der oxydative Abbau Bernsteinsäure geben sollte. Indessen sprechen die Reaktionen sehr für Formel IX resp. IXa.

¹⁾ Vgl. P. Ruggli und A. Maeder, Helv. **26**, 1479, 1490 (1943).

²⁾ P. Ruggli und A. Maeder, Helv. **26**, 1485 (1943).

³⁾ Vgl. spätere Mitteilung.

Die bisher in der Literatur untersuchten Cyclopentan-1,3-dione besitzen analoge Eigenschaften: Sie sind (falls sie mindestens ein enolisierfähiges H-Atom am entocarbonylen C-Atom tragen) einbasische Säuren¹⁾²⁾, liefern dementsprechend Cu-Salze³⁾ und Derivate mit Benzoylchlorid⁴⁾, CH_2N_2 ¹⁾⁵⁾, CH_3J ⁶⁾; reduzieren leicht Silberdiaminlösung²⁾⁷⁾ und KMnO_4 ¹⁾²⁾⁴⁾⁸⁾, entfärben Bromlösung¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾: sind gegen hydrolyisierende Einflüsse sehr resistent¹⁾²⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾; reagieren mit 1 Mol⁶⁾¹⁰⁾, mit 2 Mol¹⁾¹¹⁾ oder überhaupt nicht²⁾³⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾ mit Carbonylreagenzien (während z. B. alle in dieser Hinsicht untersuchten Indan-1,3-dione Dioxime liefern¹²⁾). Die gelegentliche Reaktionsträgheit ist nicht oder wenigstens nicht allein auf sterische Behinderung zurückzuführen¹³⁾. Auch Färbungen mit Alkali wurden beobachtet³⁾. Die Enolisationsstendenz ist gering²⁾, was (wie im Falle des Indan-1,3-dions und Methylindan-1,3-dions) auf negative Wärmetönung bei der Enolisierung¹⁴⁾ zurückzuführen ist. Dementsprechend weisen sie oft unerwartete Reaktionen mit FeCl_3 auf¹⁾²⁾¹⁵⁾. XVII gibt u. a. eine olivbraune Färbung³⁾ (ähnlich wie Substanz B); doch dürfte bei Schlussfolgerungen aus der Farbe der FeCl_3 -Reaktion — wenigstens bei Cyclopentan-1,3-dionen — Vorsicht geboten sein, da Farbe und Intensität von der Temperatur, dem Lösungsmittel und dessen Einwirkungszeit stark abhängen.

Unter der Annahme der Struktur IX resp. IXa sind den Derivaten der Substanz B die Formeln XVIII bis XXVI zuzuweisen, wobei das Cu-salz und das p-Nitrobenzoat entweder als C- (XXVa, XXVIa) oder wahrscheinlicher als O-Derivate (XXV, XXVI) formuliert werden können, was jedoch für die vorliegende Konstitutionsermittlung unwesentlich ist. Im kristallisierten Zustande liegt Substanz B hiernach in der Diketonform IX vor. In Lösung wird das Keto-Enolgleichgewicht, das stark nach der Seite der Ketonform verlagert ist, kalt erst allmählich, rascher in der Wärme erreicht. Die auffallend geringe Acidität¹⁶⁾ könnte durch eine H-Bindung gemäss Formel XXVII resp. XXVIIa erklärt werden¹⁷⁾.

An dieser Stelle sei Herrn Prof. *T. Reichstein* für das Interesse, welches er meiner Arbeit entgegengebracht hat, sowie für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts, und Herrn Prof. *G. Schwarzenbach*, Zürich, für wertvolle Anregungen bestens gedankt.

1) *M. Orchin* und *L. W. Butz*, loc. cit.

2) *S. Eskola*, loc. cit.

3) *P. Ruggli* † und *K. Doebel*, loc. cit.

4) *C. F. Koelsch* und *St. Wawzonek*, loc. cit.

5) *L. Bouveault* und *R. Locquin*, loc. cit.; *R. B. Woodward* und *E. R. Blout*, loc. cit.

6) *Cl. Le Peletier de Rosambo*, loc. cit.

7) *N. J. Toivonen*, loc. cit.

8) *E. Rothstein* und *J. F. Thorpe*, loc. cit.

9) *R. D. Desai*, loc. cit.

10) *Ch. W. Shoppee*, loc. cit.

11) *P. W. Clutterback* und Mitarbeiter, loc. cit.

12) *W. Wislicenus* und *A. Kötze*, *A.* **252**, 85 (1889); *P. Nathanson*, *B.* **26**, 2579 (1893); *S. Eskola* und *E. Suomalainen*, *Suomen Kemist. (B)* **17**, 15 (1944); *Chem. Abstr.* **1946**, 6457⁸; *S. Eskola* und *S. Hyrkkö*, *Suomen Kemist. (B)* **21**, 33 (1948).

13) Vgl. *J. Schmidlin*, *Diss.* Basel 1946.

14) *G. Schwarzenbach* und *E. Felder*, *Helv.* **27**, 1701 (1944).

15) *A. Michael* und *J. Ross*, loc. cit.

16) Eine Lösung von 37,2 mg in 100 cm³ Wasser besitzt ein p_H von 5,75; für diese Messung sei Herrn Prof. *G. Schwarzenbach* bestens gedankt.

17) Diesen Vorschlag verdanke ich Herrn Prof. *R. B. Woodward*, Harvard University, Cambridge, Mass.

Experimenteller Teil.

Die mit (K) bezeichneten Schmelzpunkte wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$; die mit (Cu) bezeichneten wurden im Kupferblock bestimmt und nicht korrigiert. Wenn nichts anderes vermerkt ist, wurden die Substanzen zur Bestimmung der Rohausbeute 24 Stunden über CaCl_2 , zur Analyse 48 Stunden bei $15\text{--}20^\circ$ im Wasserstrahlvakuum über CaCl_2 und im Hochvakuum über P_2O_5 und Paraffin getrocknet.

A. Synthese und Eigenschaften der Substanz $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ („B“).

γ, γ' -Dibrom-diacetessigsäure-äthylester (VII).

Das nach *Becker*¹⁾ aus 100 g Diacetessigester²⁾ erhaltene rohe Bromierungsgemisch wird vorteilhaft auf 500 g fein zerstoßenes Eis gegossen, worauf sich der grössere Teil des gebildeten Esters krystallin ausscheidet. Man nutsch ab, wäscht mit Eiswasser und trocknet zwischen Filtrierpapier $\frac{1}{2}$ Stunde bei 0° im Vakuum über P_2O_5 im Dunkeln. Die wässrige Schicht des Filtrates wird rasch abgetrennt und 2mal mit je 150 cm^3 Äther ausgeschüttelt; die Ätherauszüge werden 3mal mit je 50 cm^3 Wasser gewaschen (3 Scheidetrichter) und über Na_2SO_4 getrocknet. (Lässt man über Nacht stehen, so muss für tiefe Temperatur, etwa -15° , gesorgt werden.) Man destilliert den Äther, zum Schluss im Vakuum, bei maximal 40° Badtemperatur ab. Das verbleibende Öl lässt man, vor Feuchtigkeit geschützt, bei -15° stehen, wodurch weitere Anteile von VII in 2–3 Fraktionen auskrystallisieren, die abgenutscht und durch Abpressen vom Restöl befreit werden. Totalrohausbeute: 102 g (= 53%). Da sich die Substanz in unreinem Zustande rasch zersetzt, wird sie sogleich aus Benzol-Petroläther (Siedegrenzen $50\text{--}60^\circ$) 1:1 bei -20° umkrystallisiert³⁾. Die farblosen Nadeln werden abgenutscht, mit Benzol-Petroläther 1:1 von -15 bis -20° gewaschen und 48 Stunden im Vakuum im Dunkeln über KOH bei 0° getrocknet. Ausbeute an reiner Substanz 71 g (= 37%). Smp. $54\text{--}55^\circ$ (Cu).

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton oder Essigester, ziemlich leicht in Benzol, mässig in Eisessig, schwer in Äthanol, Methanol oder Petroläther und unlöslich in Wasser. Vor Licht, Feuchtigkeit und Wärme geschützt, ist der reine Ester längere Zeit haltbar. Unreine Produkte zersetzen sich oft schon nach einigen Stunden. Beim Arbeiten mit diesem Ester tritt bisweilen starker Tränenreiz auf. Eine äthanolische Lösung des Esters gibt mit wässrigem oder äthanolischem FeCl_3 sofort eine intensiv blutrote Färbung.

Durch Einblasen von Bromdämpfen mit N_2 in eine Lösung von Diacetessigester in absolutem Chloroform bei -20° und 15-stündiges Stehen bei $18\text{--}20^\circ$ wurde nach der oben angegebenen Aufarbeitung ein rotbraunes Öl erhalten, aus dem sich keine krystallinen Anteile gewinnen liessen.

Substanz B vom Smp. $75\text{--}76^\circ$ ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$)⁴⁾

$36,0\text{ g}$ γ, γ' -Dibromdiacetessigester (VII) vom Smp. $54\text{--}55^\circ$ (Cu) werden in 90 cm^3 Aceton gelöst und dazu eine Lösung von $34,2\text{ g}$ NaJ (2,09 Mol.) in 345 cm^3 Aceton (trübe) bei $15\text{--}20^\circ$ schnell zugetropft. (Schwache Selbsterwärmung.) Hierbei krystallisiert NaBr aus und die Lösung färbt sich durch etwas freiwerdendes Jod dunkelbraun. Ohne zu filtrieren versetzt man nach 5 Minuten bei $15\text{--}20^\circ$ ⁵⁾ allmählich mit einer Lösung von $64,0\text{ g}$

¹⁾ *A. Becker*, *Helv.* **32**, 1114 (1949).

²⁾ *A. Spassow*, *B.* **70**, 2381 (1937); *Org. Synth.* **21**, 46. Zur Verwendung gelangte eine nicht weiter gereinigte Fraktion vom Sdp. $12\text{ mm } 90\text{--}97^\circ$.

³⁾ Beim Lösen in Benzol ist nur kurz auf 45° zu erwärmen, da sonst leicht Zersetzung eintritt.

⁴⁾ „2-Butanoliden-essigester“ von *A. Becker*, *Helv.* **32**, 1114 (1949).

⁵⁾ Versuche bei 45° , 30° , 0° oder -10° lieferten nur wenig oder keine krystallisierte Substanz B.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (2,36 Mol.) in 70 cm³ Wasser (ziemlich starke Selbsterwärmung) und schüttelt eine Stunde¹⁾, wobei die Lösung gelb wird. Hierauf zieht man 4mal mit je 200 cm³ Äther aus, wäscht die gelben Auszüge einzeln mit nur 20 cm³ Wasser²⁾ und trocknet kurz über Na_2SO_4 ³⁾. (Die Ätherlösung längere Zeit bei Raumtemperatur stehen zu lassen, ist unzweckmässig.) Man engt bei maximal 25° im Vakuum auf etwa 20—25 cm³ ein. Nach ungefähr 2stündigem Stehen bei -15° erhält man aus der dunkelrötlichbraunen Lösung eine erste gelbe Krystallfraktion. Man filtriert und wäscht mit sehr wenig Äther. Aus dem Filtrat erhält man nach längerem Stehen bei -15° noch 2 bis 3 weitere Fraktionen. Die Rohausbeute beträgt 9,5 g (= 51%)⁴⁾. Weiteres Einengen des Filtrates i. V. liefert nur noch Spuren sehr unreinen Produktes. Die nur aus der etwa 11fachen Menge Cyclohexan⁵⁾ umkrystallisierten Produkte sind nicht völlig farblos und etwas klebrig. Um vollständig farblose, lange Zeit haltbare Produkte zu erhalten, sublimiert⁶⁾ man das Rohprodukt zunächst in einem Molekularkolben bei 65—70° Badtemperatur im Hochvakuum (0,01 mm), krystallisiert dann aus Cyclohexan um, sublimiert erneut, krystallisiert ein zweites Mal aus Cyclohexan oder Tetrachlorkohlenstoff um und sublimiert zum Schluss im Rohr langsam bei 55° Blocktemperatur und 0,01 mm. Die derben Prismen schmelzen unzersetzt bei 75—76° (K)⁷⁾. Die Substanz ist schwefel- und halogenfrei. Sie wurde vor dem Verbrennen kurz geschmolzen:

3,498 mg Subst. gaben 7,236 mg CO₂ und 1,849 mg H₂O (ETH.)

4,202 mg Subst. gaben 8,72 mg CO₂ und 2,29 mg H₂O⁸⁾

0,2952 g Subst. in 7,897 g Benzol gaben im Mittel eine Gefrierpunktserniedrigung von 1,09°⁹⁾¹⁰⁾

6,341 mg Subst. nahmen 3,685 cm³ H₂ auf (22°. 740 mm) (ETH.)

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ (170,161)

Ber. C 56,46 H 5,92% Mol.-Gew. 170,16 Doppelbindungszahl 1, 2, 3 oder 4
Gef. „ 56,45; 56,63 „ 5,91; 6,01%⁸⁾ „ 172,9 ± 4 „ 3,97

Varianten zur Herstellung, Aufarbeitung und Reinigung¹¹⁾ gaben stets unreinere Produkte in kleineren Ausbeuten als 50%.

Präparate, die umkrystallisiert und nur einmal im Hochvakuum oder auch mehrmals im Wasserstrahlvakuum bei 95° sublimiert worden waren, wurden, auch wenn sie anfänglich farblos waren, innert kurzer Zeit (oft schon nach wenigen Stunden) wieder gelb.

1) Kräftiges Schütteln ist zweckmässig (gelegentlich 2 Schichten!). Bei kleineren Ansätzen (etwa 1/10) kann die Schüttelzeit auf ungefähr die Hälfte verringert werden.

2) Eine evtl. dunkelbraunrot gefärbte Ätherlösung wird durch kurzes Waschen mit wenig konz. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung aufgehellt.

3) Aus der wässrigen Phase scheiden sich innert 24 Stunden 3—4 g Schwefel ab.

4) *Becker*, loc. cit., gibt 55% an, was auf eine Ungenauigkeit bei der Wägung, wie dies bei kleinen Ansätzen denkbar ist, zurückgeführt werden könnte.

5) Der Firma *L. Givaudan & Cie. S. A.*, Vernier-Genève, sei hiermit für das mir in Mangelzeiten überlassene Cyclohexan bestens gedankt.

6) Bei der Sublimation hinterbleibt ein braungelbes Harz, das erst bei 110° und 0,01 mm wesentlich als gelber Honig destilliert. Schon in sehr verd. äthanolischer Lösung gibt er mit wässrigem oder äthanolischem FeCl_3 sofort eine starke olivbraune Farb-reaktion.

7) Das nur durch Umkrystallisieren gereinigte Produkt schmilzt bei 74—76°. Die Mischprobe mit sublimiertem zeigt keine Depression (74—76°).

8) Zu dieser Analyse wurde die Substanz nur durch mehrmalige Sublimation bei 60—65° und 0,03 mm gereinigt (Smp. 74—76°) und vor dem Verbrennen nicht geschmolzen.

9) Herrn Dr. *K. Maeder* sei an dieser Stelle für die Ausführung dieser Bestimmung bestens gedankt.

10) Die kryoskopische Methode mit Benzol ist hier derjenigen nach *Rast* vorzuziehen, da sich die Substanz bei der hohen Temperatur, bei der die letztere vorgenommen wird, zersetzt.

11) Sämtliche Versuche sind in der Diss. *Rob. Richter* beschrieben.

Die Substanz B ist sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Dioxan oder Pyridin (mit gelber Farbe), leicht in Äthanol, Methanol, Benzol, Eisessig, mässig in Tetrachlorkohlenstoff, schwer in Cyclohexan oder Benzin und sehr schwer in Petroläther. Leicht löst warmes Wasser, auch kaltes löst merklich¹⁾.

Reaktionen mit FeCl_3 ²⁾: In Wasser: Etwa $\frac{1}{2}$ cm³ einer ca. 5-proz. Lösung wird mit 1 Tropfen³⁾ 1-proz. wässrigem FeCl_3 sofort stark gelb, innert 1 Stunde bräunlicholiv. Bei einer zuvor erhitzten Lösung tritt die bräunlicholive Farbe sofort auf; ebenso, wenn die feste Substanz direkt mit 2—3 Tropfen wässrigem FeCl_3 versetzt wird. In Äthanol: Eine ca. 5-proz. Lösung wird mit wässrigem FeCl_3 sofort stark gelb, dann olivbraun (nach 3—4 Minuten), rotstichig (1 Stunde), dunkelbraun (24 Stunden). Eine zuvor erhitzte Lösung wird sofort olivbraun. Mit äthanolischem FeCl_3 wird auch eine kalt bereitete Lösung sofort olivbraun, nach 1 Minute stark braun. Die feste Substanz direkt mit 2—3 Tropfen äthanolischem FeCl_3 versetzt, gibt sofort eine intensiv braune, nach 1 Stunde fast schwarze Färbung. In Dioxan: Eine kalt oder warm bereitete, ca. 10-proz. Lösung gibt mit wässrigem FeCl_3 gelbbraune, etwas rotstichige, mit äthanolischem FeCl_3 noch stärkere Färbung (nach 1—2 Stunden im auffallenden Licht braun, im durchscheinenden dunkelblutrot).

Mit wenig 23-proz. methanolischem KOH entsteht eine gelbe bis orange (bei kurzem Aufkochen blutrote) Lösung, mit wenig 10-proz. NaOH, 10-proz. Sodalösung oder Pyridin eine gelbe; mit 100-proz. H_2SO_4 eine orangefarbene (beim Erhitzen sofort eine blutrote, nach 3—4 Minuten braune); mit 50-proz. H_2SO_4 oder ca. 80-proz. H_3PO_4 eine gelbe Lösung, die beim Erhitzen auf 130—140° zunächst blutrot, nach 4—5 Minuten dunkelbraun wird. Eine kalte, wässrige Lösung mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung und einer Spur 1-n. NaOH versetzt, gibt Rotviolett färbung, die innert 2—3 Minuten verschwindet. In einer Lösung von 50—60° aber verschwindet die Farbe rasch. Mit Tetranitromethan entsteht in ätherischer Lösung keine Färbung. KMnO_4 wird in acetonisch-wässriger Lösung bei 20° sofort stark, SeO_2 in Dioxan schon bei 50° merklich reduziert. Alkalische Silberdiaminsalzlösung färbt sich durch eine konz. Lösung von Substanz B stark gelbbraun und scheidet rasch Silber aus. Brom in Chloroform wird unter HBr-Entwicklung schon bei 20° entfärbt. Eine wässrige oder äthanolische Lösung mit einem Tropfen einer äthanolischen Lösung von p-Nitrophenol versetzt, bleibt farblos.

Substanz vom Smp. 142—144°.

Aus 8,0 g γ, γ' -Dibromdiacetessigester (VII), 7,6 g NaJ und 14,3 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5 H₂O wurde in der oben angegebenen Weise eine wässrig-acetonische Lösung der Substanz B bereitete, die 24 Stunden im *Steudel-Kutscher*-Apparat mit Äther extrahiert wurde. Nach völligem Entfernen des Äthers und Acetons, zum Schluss im Vakuum, hinterliess der Extrakt ein dunkelbraunes Harz, das im offenen Kolben 20 Stunden bei 45—50° Badtemperatur erwärmt wurde. Löste man nun in 20 cm³ Äther, so schied sich sogleich ein gelbes, amorphes Pulver aus, das abgenutscht und 3mal mit Äther ausgewaschen wurde; 0,56 g; Smp. 131—137°. Das Filtrat wurde verworfen. Nach 4maligem Umlösen aus Essigester-Petroläther (1:1) erhielt man schwach gelbliche, krystalline Stäbchen vom Smp. 142—144°. Die Substanz war schwefel- und halogenfrei und im Hochvakuum nicht sublimierbar. Zur Analyse wurde 6 Stunden bei 50—60° und 0,03 mm getrocknet.

3,993; 3,404 mg Subst. gaben 8,720; 7,440 mg CO₂ und 2,338; 1,860 mg H₂O

1,310 mg Subst. gaben mit 17,270 mg Campher (Smp. 181,0°; molare Depression 44,7°, bestimmt mit Phenacetin) eine Depression von 7,0° (*F. W.*)

Gef. C 59,59; 59,64 H 6,55; 6,12% Mol.-Gew. 484

¹⁾ Die Lösung geht langsam vor sich, da die Krystalle anfänglich etwas wasserabstossenden Charakter zeigen.

²⁾ Mit einem farblosen, analysenreinen Produkt ausgeführt. Das Rohprodukt gibt stärkere Färbungen.

³⁾ Ein grösserer Zusatz verändert die Färbungen kaum.

Ein aus Dioxan-Wasser (1:9) 3mal umkrystallisiertes Produkt gab nach 8stündigem Trocknen bei 20° und 0,05 mm die gleichen Analysenwerte:

3,952 mg Subst. gaben 8,629 mg CO₂ und 2,237 mg H₂O
Gef. C 59,58 H 6,33%,

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Eisessig, Essigester, Chloroform oder Dioxan, ziemlich in Äthanol oder Methanol, mässig in warmem, schwer in kaltem Wasser, Äther, Benzol oder Cyclohexan und sehr schwer in Petroläther. Eine äthanolische Lösung wird mit äthanolischem FeCl₃ intensiv gelb, gelboliv (5 Minuten), braunrot (30 Minuten), gelbbraun (24 Stunden). In 50-proz. Äthanol mit wässrigem FeCl₃ sind die Färbungen schwächer.

B. Reaktionen auf die enolische Hydroxylgruppe der Substanz B¹⁾.

Kupfersalz (XXV resp. XXVa).

0,10 g Substanz B (schwach gelblich, Smp. 74—76°) wurde in 0,2 cm³ Wasser unter teilweiser Lösung suspendiert und mit einem kleinen Tröpfchen gesättigter Sodalösung versetzt, wobei sofort eine klare, gelbe Lösung (p_H 7—7,5; Universal-Indikatorpapier *Merck*) entstand. Auf Zusatz von 2 Tropfen gesättigter wässriger Kupfer(II)-acetat-Lösung fiel sofort eine klebrige, hellgrüne Masse aus, die mit dem Glasstabe herausgezogen wurde. Um noch mehr zu erhalten, wurde abwechslungsweise eine Spur Soda- und ein Tropfen Kupferacetat-Lösung zugesetzt. Das ausgeschiedene Kupfersalz wurde mit Wasser verrieben (oder in Äthanol gelöst und durch tropfenweise Zugabe von Wasser wieder gefällt), nach 4—5stündigem Stehen abgenutscht und mit wenig Wasser 2mal gewaschen; 12 mg (= ca. 9%). Zur Analyse wurde 2mal aus 40-proz. Äthanol umkrystallisiert, wobei nicht über 50° erwärmt und etwas basisches Kupfercarbonat abgetrennt wurde, und 8 Stunden bei 30° und 0,03 mm getrocknet. Die hellgrünen Kryställchen sintern und zersetzen sich völlig unter Schwarzfärbung zwischen 70 und 80° (Cu).

1,871 mg Subst. gaben 0,370 mg CuO
C₈H₉O₄Cu_{1/2} (200,938) Ber. Cu 15,82% Gef. Cu 15,80%

p-Nitrobenzoat (XXVI resp. XXVIa).

0,30 g Substanz B (reinst, Smp. 75—76°) wurden in 1,5 cm³ trockenem Pyridin gelöst (intensive Gelbfärbung) und unter Wasserkühlung auf einmal mit 0,33 g p-Nitrobenzoylchlorid (Smp. 72—73°) (Molverhältnis 1:1) versetzt. Nach 16-stündigem Stehen bei 18° wurde 10 Minuten auf 115° (Bad) erwärmt. Nach Erkalten wurde in 20 cm³ 1-n. HCl von 0° gegossen (ockerbraune Masse fiel aus) und 3mal mit total 80 cm³ Äther ausgeschüttelt. (Teil blieb ungelöst.) Die noch 2mal mit 2-n. HCl, einmal mit Wasser, 2mal mit je 1,5 cm³ 2-proz. NaOH und 7mal mit je 5 cm³ Wasser (3 Scheidetrichter) bei 0° ausgeschüttelten, dunkelgelben Ätherauszüge wurden über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Der amorphe, rotbraune Rückstand (0,41 g) gab bei der Destillation im Molekularkolben bei 85—95° Badtemperatur und 0,05 mm 45 mg (= 8%) gelbe Kryställchen vom Smp. 121—123° (K). (Bei etwa 105° trat Gasentwicklung des dunkelbraunen Rückstandes ein, der beim Erkalten glasartig erstarrte und verworfen wurde.) Zur Analyse wurde das Sublimat 2mal aus Äther-Petroläther 1:4 umkrystallisiert und 7 Stunden bei 50° und 0,04 mm getrocknet. Gelbliche Prismen vom Smp. 124—125° (K).

3,907 mg Subst. gaben 8,080 mg CO₂ und 1,474 mg H₂O
3,844 mg Subst. gaben 0,144 cm³ N₂ (22°, 742 mm)
C₁₅H₁₃O₇N Ber. C 56,43 H 4,11 N 4,39%
(319,263) Gef. „ 56,44 „ 4,22 „ 4,23%

¹⁾ Resp. auf ein bewegliches H-Atom (vgl. dazu den theoretischen Teil).

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform, Benzol, Eisessig oder Dioxan, mässig in Äthanol, Methanol oder Äther und schwer in Petroläther oder Wasser. Die Substanz löst sich selbst in starken Alkalilaugen nicht. Sie gibt in Äthanol weder mit wässrigem noch mit äthanolischem FeCl_3 eine Färbung. Das Rohprodukt konnte statt durch Sublimation auch durch wiederholtes Umlösen aus wenig Äthanol gereinigt werden.

C. Reaktionen auf die Carbonyl- und Carbäthoxygruppe der Substanz B.

Phenylhydrazon (XXI).

0,10 g Substanz B (schwach gelblich, Smp. 74—76°) wurden in 0,5 cm³ Methanol gelöst und bei 0° mit 0,07 g frisch destilliertem Phenylhydrazin (Molverhältnis 1:1,1) in 1,5 cm³ 50-proz. Essigsäure vermischt. Die klare Lösung wurde nach 48-stündigem Stehen bei 16—18° mit 4 g Eiswasser versetzt, worauf sich eine schmierige Masse ausschied. Nach 16-stündigem Stehen bei 0° erhielt man Krystalle, die abgenutst und 3mal mit je 0,5 cm³ Eiswasser gewaschen wurden; 0,11 g (= 72%); Smp. 48—51° (Cu). Zur Reinigung wurde aus Petroläther durch Einengen und Köhlen auf –15° umkrystallisiert, 2mal bei 55° Badtemperatur und 0,01 mm im Molekularkolben sublimiert und hierauf noch mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert. Zur Analyse wurde 48 Stunden im Hochvakuum bei 20° getrocknet. Farblose, glänzende, filzige Nadeln; Smp. 60—61° (K).

3,422 mg Subst.	gaben 8,09 mg CO ₂	und 1,83 mg H ₂ O
3,180 mg Subst.	gaben 0,304 cm ³ N ₂	(22°, 740 mm)
3,150 mg Subst.	gaben 0,298 cm ³ N ₂	(27°, 739 mm)
C ₁₄ H ₁₆ O ₃ N ₂	Ber. C 64,60	H 6,20 N 10,76%
(260,286)	Gef. „ 64,51	„ 5,98 „ 10,77; 10,47%

Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, mässig in Petroläther bei 0° und sehr leicht in allen übrigen, gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Mit 0,14 g Phenylhydrazin (Molverhältnis 1:2,2), sowie in der Wärme (50—60°; 30 Minuten) wurden ebenfalls 0,11 g des gleichen Phenylhydrazons erhalten.

p-Nitrophenylhydrazon (XXII).

0,10 g Substanz B (schwach gelblich, Smp. 74—76°) in 1 cm³ Äthanol wurden mit 0,20 g p-Nitrophenylhydrazin (Molverhältnis 1:2,2) in 0,65 cm³ 2-n. HCl und 2 cm³ Äthanol 24 Stunden stehen gelassen und 20 Minuten auf siedendem Wasserbade erwärmt, hernach auf 0° gekühlt, die ausgeschiedenen Krystalle abgenutst und 2mal mit wenig 80-proz. Äthanol gewaschen; 0,14 g (= 77%); Smp. 155—156°. Aus absolutem Äthanol 3mal umkrystallisiert, erhielt man gelbe, seidenglänzende Nadelchen; Smp. 156,5 bis 157,5° (Cu). Zur Analyse wurde 8 Stunden bei 20° und 0,1 mm getrocknet.

3,624 mg Subst.	gaben 7,321 mg CO ₂	und 1,657 mg H ₂ O
1,981 mg Subst.	gaben 0,242 cm ³ N ₂	(20,5°, 744 mm)
C ₁₄ H ₁₅ O ₅ N ₃	Ber. C 55,08	H 4,95 N 13,77%
(305,286)	Gef. „ 55,13	„ 5,12 „ 13,91%

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol oder Dioxan, mässig in Äther, Essigester, Wasser oder Methanol, schwer in Äthanol und sehr schwer in Petroläther. Bei Versuchen, dieses Produkt nochmals mit p-Nitrophenylhydrazin unter schärferen Bedingungen umzusetzen, konnte nur Ausgangsmaterial gewonnen werden. (70 mg XXII, 40 mg Reagens in 0,13 cm³ 2-n. HCl, 0,5 cm³ Äthanol, 2 Stunden bei 80°; 70 mg XXII, 40 mg Reagens in 1 cm³ Eisessig, 45 Minuten bei 120—130°.)

2,4-Dinitrophenylhydrazon (XXIII).

a) 0,20 g Substanz B (schwach gelblich, Smp. 74—76°) in 0,5 cm³ absolutem Äthanol und 0,25 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin (Molverhältnis 1:1,1) in 0,5 cm³ konz. H₂SO₄ und

3 cm³ absolutem Äthanol wurden ½ Minute zum Sieden erwärmt. Beim Abkühlen auf 22° krystallisierte nach Reiben das rote 2,4-Dinitrophenylhydrazon aus, das nach 24 Stunden abgenutscht und 5mal mit je 1 cm³ absolutem Äthanol gewaschen wurde; 0,30 g (= 73%).

b) 0,13 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin, 0,5 cm³ 3-n. HCl und 30 cm³ Äthanol wurden mit 0,10 g Substanz B in 5 cm³ Äthanol unter Rückfluss 2½ Stunden gekocht und 16 Stunden bei 18° stehengelassen; 0,16 g (= 78%).

0,25 g wurden 2mal aus 1,5 cm³ reinstem Nitrobenzol (120°) umkrystallisiert, die leuchtend karminroten Krystalle mit Nitrobenzol, Benzol und Äther gewaschen und 2 Stunden bei 80° und 0,02 mm getrocknet. Smp. 165° (Cu) (tiefdunkelrote Schmelze).

2,49 mg Subst. gaben 0,359 cm³ N₂ (24°, 731 mm)

C₁₄H₁₄O₇N₄ (350,285) Ber. N 16,00% Gef. N 15,93%

Die Substanz ist sehr leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Nitrobenzol oder Pyridin, sehr schwer löslich in allen andern gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und unlöslich in Wasser. Ein analoger Versuch mit der doppelten Menge 2,4-Dinitrophenylhydrazin gab das gleiche Kondensationsprodukt.

Semicarbazon (XXIV).

0,07 g Semicarbazid-hydrochlorid (1,1 Mol) und 0,09 kryst. Na-acetat in 1,5 cm³ Methanol wurden mit 0,10 g Substanz B (schwach gelblich, Smp. 74—76°) in 0,5 cm³ Methanol 24 Stunden bei 0° stehengelassen. Die ausgeschiedenen, farblosen Krystalle wurden abgenutscht und mit wenig Eiswasser gewaschen; aus dem Filtrat krystallisierten nach Versetzen mit 2 cm³ Wasser und nochmaligem Stehen bei 0° weitere Anteile. 0,09 g (= 67%); Smp. 105—110° (Cu). Zur Analyse wurde 1mal aus Chloroform-Petroläther 1:2 sowie 4mal aus Benzol umkrystallisiert und 5 Stunden bei 55° und 4 mm getrocknet. Smp. 125—130° (Sintern ab 104°) (K)¹.

3,428 mg Subst. gaben 5,988 mg CO₂ und 1,703 mg H₂O

3,892 mg Subst. gaben 0,625 cm³ N₂ (19°, 738 mm)

C₉H₁₃O₄N₃ Ber. C 47,57 H 5,77 N 18,50%

(227,219) Gef. „ 47,67 „ 5,56 „ 18,26%

Die Substanz ist leicht löslich in Aceton, Essigester, Eisessig, Chloroform oder Dioxan, mässig in Äthanol, Methanol oder Äther und schwer in Wasser, Benzol oder Petroläther.

Analoge Versuche mit der doppelten Menge Reagens sowie in Pyridin (0,20 g Substanz B in 0,8 cm³ Pyridin und 0,18 g Reagens in 0,3 cm³ Wasser, ½ Stunde bei 0°) gaben das gleiche Semicarbazon in gleicher Ausbeute. Dieses blieb beim nochmaligen Umsatz mit Semicarbazid-hydrochlorid (Molverhältnis 1:1,3) in wässrigem Pyridin (2 Stunden, 0° oder 2 Stunden, 100°) unverändert.

Beim Versuch, aus dem Semicarbazon (0,10 g) durch 6stündiges Erwärmen auf 60—65° in wässrigem NH₃ (2 cm³) unter Zusatz eines Tropfens Piperidin zum Pyrazolon zu gelangen, wurde (nach Neutralisation mit Essigsäure) nur eine „labile“ Form des Semicarbazons vom Smp. 48—50° (12 mg) erhalten, die beim Umlösen aus Äthanol, Wasser, Essigester oder Chloroform oder beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wieder in die „stabile“ Form vom Smp. 125—130° überging (Mischschmelzpunkt).

Hydrazon (XIX).

0,10 g Substanz B (schwach gelblich, Smp. 74—76°) wurden mit 2 cm³ Wasser (oder 50-proz. Äthanol resp. Methanol) und bei 0° mit 0,1 cm³ Hydrazinhydrat (rein, 100%) (Molverhältnis 1:3,5) versetzt²). Unter leichter Verfärbung trat rasche Lösung ein, worauf

¹) Der Schmelzpunkt scheint von dem beim Umkrystallisieren verwendeten Lösungsmittel abhängig zu sein. Nähere Angaben sind in der Diss. *Rob. Richter* zu finden.

²) Ohne Kühlung bildet sich (unter starker Selbsterwärmung) hauptsächlich das Carbonsäurehydrazid-hydrazon, siehe unten.

man auf dem Wasserbad $\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt und anschliessend eindampfte. Der syrupsöse Rückstand wurde 3mal in je 2 cm³ Wasser aufgenommen und jeweils erneut eingedampft, worauf er nach Versetzen mit wenig Benzol und Stehenlassen bei 20° über CaCl₂ kristallisierte. Zur Entfernung einer roten Verunreinigung¹⁾ wurde in heissem Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Die fast farblose Lösung gab beim Eindampfen 0,11 g (= ca. 100%) Rohprodukt; Smp. 99—110°. Zur Analyse wurde 4mal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert und 5 Stunden bei 80° und 4 mm getrocknet. Farblose, filzige Blättchen; Smp. 111—112,5° (Cu).

3,760 mg Subst. gaben 7,178 mg CO₂ und 2,198 mg H₂O
 2,409 mg Subst. gaben 0,330 cm³ N₂ (19°, 738 mm)
 C₈H₁₂O₃N₂ Ber. C 52,16 H 6,57 N 15,21%
 (184,193) Gef. ,, 52,10 ,, 6,54 ,, 15,55%

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Äthanol, Methanol, Eisessig oder Dioxan, ziemlich in Benzol, mässig in Essigester, ziemlich schwer in Chloroform oder Äther und schwer in Petroläther. 50 mg Substanz B und 15 mg Hydrazinhydrat (Molverhältnis 1:1) in 0,5 cm³ absolutem Methanol 3 Minuten gekocht, geben das gleiche Hydrazon.

Ringschlussversuche mit dem Hydrazon XIX zum Pyrazolon verliefen negativ: XIX wurde weder durch Erhitzen bis auf 200° noch durch Kochen in Eisessig (0,1 g in 5 cm³, 1 Stunde) verändert.

Carbonsäurehydrazid-hydrazon (XX).

0,50 g Substanz B (schwach gelblich, Smp. 74—76°) wurden in 1 cm³ Hydrazinhydrat (rein, 100%) (Molverhältnis 1:7) gelöst (starke Selbsterwärmung), auf siedendem Wasserbade 45 Minuten erwärmt (schwache Verfärbung), hierauf 4mal in je 2 cm³ Wasser aufgenommen und die Lösung jeweils auf dem Wasserbade eingedampft. Der zurückbleibende Syrup kristallisierte beim Anreiben mit Benzol; 0,50 g (= ca. 100%) (im Vakuum getrocknet); Smp. 170—182° (Cu). Dieses Rohprodukt verfärbte sich bisweilen nach einigen Stunden rosa. Zur Analyse wurde 4mal aus Äthanol umgelöst und 5 Stunden bei 80° und 4 mm getrocknet. Farblose Krystalle vom Smp. 184—185,5° (Cu).

4,670 mg Subst. gaben 7,23 mg CO₂ und 2,53 mg H₂O
 1,65 mg Subst. gaben 0,477 cm³ N₂ (18°, 738 mm)
 C₈H₁₀O₂N₄ Ber. C 42,34 H 5,92 N 32,93%
 (170,173) Gef. ,, 42,25 ,, 6,06 ,, 32,93%

Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Dioxan, ziemlich schwer in Äthanol oder Methanol, schwer in Benzol, Aceton oder Essigester und sehr schwer in Äther oder Petroläther. In absolutem Äthanol oder Methanol wurde das gleiche Produkt erhalten.

Carbonsäureamid (XVIII).

1,00 g Substanz B (reinst, Smp. 75—76°) wurde bei 25° mit 8 cm³ 25-proz. wässrigem NH₃ verrieben, wobei unter schwacher Gelbfärbung und gelinder Selbsterwärmung zunächst alles in Lösung ging. Schon nach 10—15 Sekunden schied sich das Amid als Krystallbrei aus. Es wurde abgentscht, 3—4mal mit je 1—2 cm³ NH₃ gewaschen, auf Ton gestrichen und 48 Stunden im schwachen Vakuum über konz. H₂SO₄ getrocknet; 0,55—0,60 g (= 66—72%). Zur Analyse wurde im Molekularkolben bei 140—150° (Badtemperatur) und 0,03 mm rasch sublimiert (der geringe Rückstand wurde verworfen), anschliessend aus Essigester-Petroläther 4:1 umkristallisiert und nochmals im Rohr bei einer Blocktemperatur von 110—120° und 0,005 mm langsam sublimiert. Die farblosen Prismen beginnen bei 217—218° sich braun zu färben, bei 222° zu sintern und schmelzen unter starker Dunkelbraunfärbung bei 233—234° (K).

¹⁾ Diese ist in Chloroform etwas, in Äthanol leicht löslich.

3,023 mg Subst. gaben 5,681 mg CO₂ und 1,435 mg H₂O
 1,370 mg Subst. gaben 0,123 cm³ N₂ (24°, 735 mm)
 2,950 mg Subst. gaben 0,267 cm³ N₂ (22°, 752 mm)¹⁾
 C₈H₇O₃N Ber. C 51,06 H 5,00 N 9,93%
 (141,125) Gef. „ 51,28 „ 5,31 „ 9,98; 10,13%¹⁾

Die Substanz ist mässig löslich in Pyridin oder Aceton, schwer in Wasser, Äthanol, Methanol, Dioxan, Essigester oder Benzol und unlöslich in Chloroform, Äther oder Petroläther. Sie kann auch aus Äthanol, Methanol, Dioxan oder Wasser umkrystallisiert werden. Eine äthanolische Lösung gibt mit äthanolischem FeCl₃ eine weit schwächere bräunliche Färbung als Substanz B (was hauptsächlich durch die geringere Löslichkeit des Amids bedingt sein dürfte). Eine übersättigte wässrige Lösung gibt mit wässrigem FeCl₃ eine braungelbe Färbung von ähnlicher Stärke wie Substanz B. Mit Wasser oder 2-n. HCl bei 80° abgedampft, bleibt das Amid unverändert. Mit p-Nitrophenylhydrazin in salzsaurer, äthanolischer Lösung reagiert es nicht, ebensowenig mit Semicarbazid-hydrochlorid in wässrigem Pyridin.

D. Versuch der Hydrolyse der Substanz B.

Eine Lösung von 0,185 g Substanz B (reinst, Smp. 75—76°) in 4 cm³ Wasser 5 Stunden auf 95—100° (Badtemperatur) erhitzt (oder 26 Stunden bei 20—25° stehengelassen), blieb farblos und gegen Lackmus neutral. Durch 5maliges Ausschütteln mit Methylenchlorid konnten 0,18 g Substanz B (farblos, Smp. 75—76°) zurückgewonnen werden.

Die Mikroanalysen wurden teils in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung *E. Thommen*), teils in dem der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) (ETH.) ausgeführt. Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde im Laboratorium des Herrn *F. Weiser*, Basel, ausgeführt (*F. W.*).

Zusammenfassung.

Das Problem der Cyclopentan-1,3-dione und der isomeren γ -Enol-lactone wird diskutiert. Aus dem durch Bromierung des Diacetessigesters erhaltenen γ, γ' -Dibromdiacetessigester wird mit NaJ und Na₂S₂O₃ ein Stoff C₈H₁₀O₄ gewonnen, für den verschiedene Strukturen in Frage kommen. Die Enol-lactonformeln werden widerlegt. Von den zwei noch möglichen Konstitutionen eines Cyclopentan-1,3-dion-2-carbonsäure-äthylesters und eines 5-Methyl-3-oxo-2,3-dihydrofuran-4-carbonsäure-äthylesters wird die erstere als sehr wahrscheinlich erachtet.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

¹⁾ Zu dieser Analyse wurde das Amid statt aus Essigester-Petroläther aus Äthanol umkrystallisiert und zum Schluss nicht sublimiert.