

weissen Nadelchen, die bei 143° schmelzen. Beim Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Kryställchen rein gelb, ihre Lösung erscheint schwach gelb gefärbt und zeigt eine schöne, grüne Fluorescenz.

$C_{19}H_{18}O_4$. Ber. C 73.54, H 5.80.

Gef. » 73.18, » 6.13.

Bern. Universitätslaboratorium.

296. W. Dieckmann: Ueber die Condensation von Oxalester mit Estern der Glutarsäurereihe.

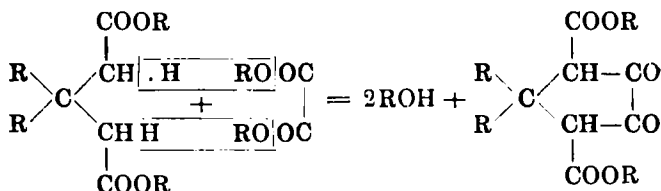
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

In einer Mittheilung über $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure im vorletzten Heft dieser Berichte (32, 1424) theilt G. Komppa mit, dass er durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Oxalsäure- und Dimethylglutarsäure-Ester einen krystallinischen Ester erhalten habe, dessen genauere Untersuchung noch nicht abgeschlossen sei.

Diese Mittheilung veranlasst mich, in Kürze über einige Versuche zu berichten, die ich in neuerer Zeit im Anschluss an die Synthese des 1.2-Diketopentamethylen-3.5-dicarbonssäureesters (Berichte 27, 965) über die Condensation von Oxalester mit Estern alphyilirter Glutarsäuren mittels Natriumalkoholat angestellt habe.

Wie nach Claisen's Theorie der Natriumalkoholat-Condensationen zu erwarten war, hat sich gezeigt, dass nur diejenigen alphyilirten Glutarsäureester analog dem Glutarsäureester selbst mit Oxalester unter Bildung von Alphyldiketopentamethylen dicarbonssäureestern reagiren, welche die beiden CH_2 -Gruppen in α -Stellung zu den Carboxylen intact enthalten. Im Gegensatz zu solchen β -alphyilirten Glutarsäureestern konnte α -Methylglutarsäureester nicht in den entsprechenden Methyldiketopentamethylen dicarbonssäureester übergeführt werden. Aus der Formel



ist der Verlauf dieser Reaction bei β -substituirtten Glutarsäureestern leicht ersichtlich. Im Hinblick auf das ausserordentliche Krystalli-

sationsvermögen und die meist sehr glatte Bildung der Alphyldiketopentamethylendicarbonsäureester scheint es nicht ausgeschlossen, dass sich in manchen Fällen die Condensation mit Oxalester zur Unterscheidung von α - und β -Alphyglutarsäuren mit Vortheil verwerthen lässt. Bisher kamen α -Methyl-, β -Methyl-, β -Phenyl- und $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäureester zur Untersuchung.

Die Condensationsversuche wurden nach einer Methode angestellt, die ich für die Darstellung des 1.2-Diketopentamethylen-3.5-dicarbonesters nach Analogie mit den von W. Wislicenus ausgeführten Oxalester-Condensationen ausgearbeitet habe.

Frisch dargestelltes, alkoholfreies Natriumalkoholat (2 Mol.-Gew.) wird nach Uebergiessen mit dem mehrfachen Gewicht absoluten Aethers mit Oxalester (1 Mol.-Gew.) kurze Zeit digerirt, dann mit Glutarsäureester (1 Mol.-Gew.) versetzt und am Rückflusskühler zum Sieden des Aethers erwärmt, bis innerhalb etwa 1 Stunde Lösung erfolgt ist. Die schon jetzt weit fortgeschrittene Condensation lässt sich durch Abdestilliren des Aethers und allmähliches Erwärmen auf 120–130° noch vervollständigen. Beim Zersetzen der so erhaltenen Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure wird der Diketopentamethylendicarbonester direct in fast reinem Zustand und einer Ausbeute von reichlich 80 pCt. der Theorie abgeschieden und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

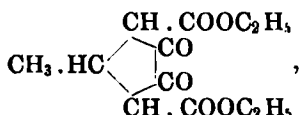
α -Methylglutarsäureester, in analoger Weise mit Oxalester und Natriumäthylat behandelt, lieferte ein Product, aus dem sodalösliche, violette Eisenchloridreaction gebende Antheile isolirt werden konnten. Krystallisirende Producte wurden nicht erhalten.

In eclatantem Gegensatz zum α -Methylglutarsäureester geben die bisher untersuchten Ester der in β -Stellung monoalphylierten Glutarsäuren bei Behandlung mit Oxalester und Natriumalkoholat in nahezu theoretischer Ausbeute Alphyldiketopentamethylendicarbonsäureester als direct krystallisirende Producte, die ebenso wie die weiter unten zu beschreibenden Dimethylderivate in ihren Eigenschaften weitgehende Analogie unter sich und mit dem Diketopentamethylendicarbonester selbst zeigen.

Sie sind sämmtlich farblose Körper von grossem Krystallisationsvermögen, sehr schwer oder nicht löslich in Wasser, schwer löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in heissem Alkohol, Benzol und namentlich Chloroform. Eisenchlorid erzeugt in ihren alkoholischen Lösungen fast völlig gleichfarbige, bräunlichrothe bis violette Färbungen. Mit dem Diketopentamethylendicarbonester sind ihnen vor allem auch die stark ausgeprägten sauren Eigenschaften gemein; ihre alkoholischen Lösungen röthen befeuchtetes Lakmuspapier. Sie sind löslich in verdünnten Alkalilangen, kohlensauren Alkalien und Ammoniak; selbst Natriumacetatlösung löst besonders in der Wärme

reichliche Mengen der Ester auf. Die Acetate der Schwermetalle werden von ihnen unter Bildung schwerlöslicher Metallverbindungen zerlegt; charakteristisch sind besonders die gelbgrünen, krystallinischen Kupfersalze.

4-Methyl-1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäure-diäthylester (Methyl-5-cyclopentandion-2.3-dimethylsäure-diäthylester-1.4),



entsteht in annähernd quantitativer Ausbeute durch Condensation von β -Methylglutarsäureäthylester und Oxalester nach dem beschriebenen Verfahren. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird er in prismatischen Kryställchen vom Schmp. 108° erhalten.

0.1820 g Sbst.: 0.3740 g CO_2 , 0.1036 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Ber. C 56.25, H 6.25.

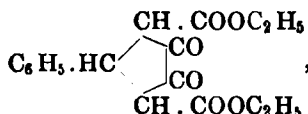
Gef. » 56.05, » 6.32.

Das bei Einwirkung von *o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung resultirende Phenazinderivat krystallisirt aus heissem Alkohol in dicht verwobenen, gelben Krystallnadeln, die bei 160 – 161° schmelzen. Seine Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen besonders bei starker Verdünnung deutlich grünblaue Fluorescenz. Von concentrirter Salz- oder Schwefel-Säure wird es mit der für Chin-oxalinderivate charakteristischen, leuchtend rothen Farbe gelöst, die beim Verdünnen mit Eisessig erhalten bleibt, aber durch Zusatz von Wasser zerstört wird.

0.1964 g Sbst.: 15.7 ccm N (16° , 723 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. N 8.54. Gef. N 8.86.

4-Phenyl-1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäure-diäthylester (Phenyl-5-cyclopentandion-2.3-dimethylsäure-diäthylester-1.4),



wird durch Condensation von β -Phenylglutarsäureäthylester mit Oxalester in vorzüglicher Ausbeute erhalten. Völliges Analogon des Diketopentamethylandicarbonesters selbst, nur durch schwerere Löslichkeit von diesem unterschieden; schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 160 – 161° .

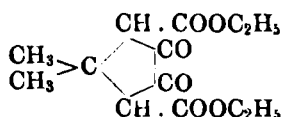
0.1674 g Sbst.: 0.3935 g CO₂, 0.0854 g H₂O.

C₁₇H₁₈O₆. Ber. C 64.15, H 5.66.

Gef. » 64.11, » 5.67.

Wider Erwarten verläuft die Condensation des Oxalesters mit $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäureester weitaus weniger glatt, als die mit Glutarsäureester selbst und seinen Monoalphylderivaten. Das zeigt sich schon darin, dass das Natriumäthylat beim Erwärmen mit dem durch Aether verdünnten Gemisch von Oxalester und Dimethylglutarsäureester erst nach etwa 48 Stunden in Lösung ging. Auf die Ausbeute an Dimethyldiketopentamethylendicarbonsäureester ist es anscheinend ohne erheblichen Einfluss, ob man das Natriumäthylat durch längeres Erwärmen auf die Siedetemperatur des Aethers in Lösung bringt, oder ob man nach kurzer Zeit vom Aether befreit und sogleich auf 120–130° erwärmt. In allen Fällen — auch wenn das Erwärmen auf höhere Temperatur unterlassen wurde — war das durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene Product ein dickes, bräunliches Oel, das nur ganz geringe Mengen von Krystallen abschied. Durch Aufnehmen in Aether und fractionirtes Ausschütteln mit Soda-lösung gelingt es, in Soda lösliche Fractionen zu erhalten, die beim Stehen Krystalle abscheiden, welche sich als das gesuchte Condensationsproduct, Dimethyldiketopentamethylendicarbonsäureester, erweisen. Die Ausbeute an diesem Körper beträgt nur wenige Procente der Theorie, dagegen lassen sich aus dem in Soda unlöslichen Antheil des Reactionsproductes über 50 pCt. des angewandten Dimethylglutarsäureesters wiedergewinnen.

Der so erhaltene 4.4-Dimethyl-1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäurediäthylester (Dimethyl-5.5-cyclopentandion-2.3-dimethylsäurediäthylester-1.4),



besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Homologen. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt er bei 96°.

0.1684 g Sbst.: 0.3550 g CO₂, 0.1030 g H₂O.

C₁₃H₁₆O₆. Ber. C 57.77, H 6.66.

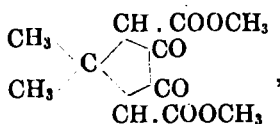
Gef. » 57.49, » 6.79.

Der Grund für die schlechte Ausbeute und unvollständige Reaction ist wohl auf sterische oder dynamische Hinderung zurückzuführen, wie sie ja in ähnlichen Fällen (vergl. Bischoff, Studien über Verkettungen; Petrenko-Kritschenko, Ann. d. Chem. 289, 52 und 58; Perkin jr., Journ. Chem. Soc. 75, 62 u. a. m.) wiederholt beobachtet wurde.

Es schien danach möglich, dass die Condensation von $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäure und Oxalsäure bei Anwendung der Methylester und Natriummethylat glatter verlaufen würde, und diese Erwartung wurde bis zu einem gewissen Grade durch den Versuch bestätigt.

Zwar blieb auch bei Anwendung der Methylester ein beträchtlicher Theil des Dimethylglutarsäuremethylesters unverändert, während gleichzeitig noch stärker saure, nicht krystallisirende Producte entstanden, aber die Ausbeute an krystallisirendem Condensationsproduct stieg immerhin auf etwa das Doppelte gegenüber der mit den Aethylestern erhaltenen, sodass die Anwendung der Methylester zur Darstellung geeignet erscheint.

Der 4.4-Dimethyl-1.2-diketopentamethylen-3.5-dicarbonsäuredimethylester (Dimethyl-5.5-cyclopentandion-2.3-dimethylsäuredimethylester-1.4.),



schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Methylalkohol bei 117° . In allen seinen Eigenschaften ist er ein völliges Analogon des Aethylesters.

0.1750 g Sbst.: 0.3490 g CO_2 , 0.0920 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 54.54, H 5.78.

Gef. » 54.39, » 5.84.

Das durch Erwärmen mit o-Phenylendiamin in methylalkoholischer Lösung erhaltene Phenazinderivat krystallisirt aus Methylalkohol in gelben Blättchen vom Schmp. $187-188^\circ$.

Die Ausbeute an diesen Dimethyldiketopentamethylenedicarbonsäureestern lässt sich dadurch erhöhen, dass auf 1 Mol.-Gew. des Dimethylglutarsäureesters 2 Mol.-Gew. Oxalester und die entsprechende Menge Natriumalkoholat zur Anwendung gebracht werden. Es soll geprüft werden, ob ein noch grösserer Ueberschuss an Oxalester und Natriumalkoholat noch weitere Erhöhung der Ausbeute bewirkt.

Die durch Condensation von $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäureester und Oxalester erhaltenen Condensationsproducte erregten mein Interesse besonders, weil in ihnen Körper vorliegen, die bei Reduction der Carbonylgruppen in eine Säure überführbar sein müssen, der die von Bredt der Norcamphersäure zugeschriebene Constitution zukommt, und welche — die Richtigkeit der Bredt'schen Campherformel vorausgesetzt — vermuthlich mit der von Marsh und Gardner (Journ. Chem. Soc. 69, 74) beschriebenen Pyrocamphersäure oder Camphopyrsäure identisch wäre. Im Hinblick auf die immerhin schwierige Zugänglich-

keit dieser Condensationsproducte scheint es rathsam, die Reduction zunächst an dem leichter zu beschaffenden 1.2-Diketopentamethylen-dicarbonsäureester selbst zu studiren. Nach bereits angestellten Versuchen in dieser Richtung scheint Aluminiumamalgame das geeignetste Reduktionsmittel zu sein, wenn auch in Folge des ausserordentlich stark ausgeprägten sauren Charakters des Diketondicarbonsäureesters Complication dadurch eintritt, dass ein grosser Theil desselben durch Bildung unlöslicher Metallverbindungen der Reduction entzogen wird. Erst wenn sich die beabsichtigte Reduction als ausführbar erweist, wird man an das weitere Problem gehen können, auf analogem Wege auch die Synthese einer Säure von der Constitution der Bredt'schen Camphersäure zu versuchen. Es würde sich darum handeln, eine Methode zur Monomethylierung des Dimethyldiketopentamethylen-dicarbonsäureesters auszuarbeiten und das Monomethylderivat dann der Reduction zu unterwerfen.

Bei der grossen Bedeutung, die einer definitiven Aufklärung der Constitution der Camphersäure für die Chemie des Camphers zukommt, scheint es mir berechtigt, die Durchführbarkeit dieser Reactionen eingehend zu prüfen, und ich richte an die Fachgenossen die Bitte, mir das Studium dieser Reactionen noch für kurze Zeit zu überlassen.

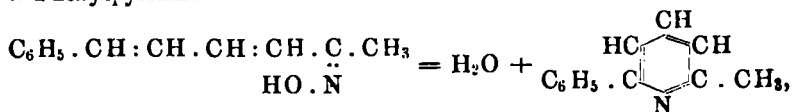
297. M. Scholtz: Ueberführung der Oxime ungesättigter Ketone in Pyridinderivate.

[II. Mittheilung.]

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 26. Juni.)

In der ersten Mittheilung ¹⁾ über diesen Gegenstand zeigte ich, dass Oxime mit der Atomverkettung $\text{CH:CH.CH:CH.C} \cdot \text{CH}_3$ bei der trocknen Destillation in substituirte Pyridine übergehen, und zwar entstand aus dem Oxim des Cinnamylidenacetons α -Methyl- α' -Phenylpyridin:



¹⁾ Diese Berichte 28, 1726.