

setzung dieses Gegenstandes vom Standpunkt der Phasenregel aus geliefert hat.

Aus seinen Experimenten mit Pipecolin schliesst Ladenburg¹⁾: »damit ist die racemische Natur des α -Pipecolins erwiesen«; seine Abhandlung enthält indessen hierfür keinen Beweis.

346. W. Dieckmann: Ueber die Condensation von Phtalsäureester mit Glutarsäureester.

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

(Eingegangen am 15. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

In einer früheren Arbeit²⁾ über Bildung von Kohlenstoffringen habe ich gezeigt, dass die Ester der Adipinsäure, Pimelinsäure und Korksäure bei Behandlung mit Natriumalkoholat nach Analogie der Acetessigester-Bildung in cyclische β -Ketoncarbonsäureester mit 5-, 6- und 7-gliedrigen Kohlenstoffringen überführbar sind, während Glutarsäureester einerseits, Dicarbonsäureester von längerer Kohlenstoffkette andererseits analoge intramolekulare Ringbildung nicht zeigen. Weiterhin³⁾ erwies sich bei Condensation von Oxalester mit Dicarbonsäureestern die Ringbildung als auf die Glutarsäurereihe, also auf Bildung 5-gliedriger Ringe, beschränkt.

Im weiteren Verfolg dieser Arbeiten schien es mir interessant, zu prüfen, ob und wie der Phtalsäureester zur Theilnahme an derartigen Ringschliessungen geeignet sei.

W. Wislicenus⁴⁾ hat in seinen grundlegenden Arbeiten darge-
than, dass Phtalsäureester sich mit Essigester unter Bildung von Diketohydrindencarbonsäureester condensirt, und dass Bildung eines Diketohydrindenderivates auch bei Condensation von Phtalsäureester mit Propionsäureester eintritt, obgleich hier die Reaction nur durch Verdrängung der Carbäthoxylgruppe des Propionsäureesters möglich ist.

Später ist E. Schwerin⁵⁾ durch Condensation von Phtalsäureester mit Ketonen ebenfalls zu Derivaten des Diketohydrindens gelangt, während er bei Condensation von Phtalsäureester mit Bernstein-säureester Bildung von Hydronaphtochinondicarbonsäureester, also anderen Reactionsverlauf, constatirte.

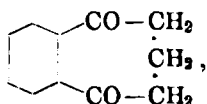
¹⁾ Diese Berichte 32, 1824.

²⁾ Dieckmann, diese Berichte 27, 102. ³⁾ Diese Berichte 27, 965.

⁴⁾ Diese Berichte 20, 593. Ann. d. Chem. 246, 347; 252, 72.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 104.

Dass in ihm ein Körper dieser Constitution vorliegt, geht daraus hervor, dass er beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol in ein Diketon übergeht, dem nur die Constitution



zukommen kann.

In dem symmetrischen Phtalylglutarsäureester und seinen Derivaten liegen die ersten Vertreter eines mit einem Benzolkern condensirten Heptamethylenringes vor, eines Ringsystems, das man vielleicht am besten als Phenheptamethylen oder Benzoheptamethylen bezeichnen wird¹⁾. Der symmetrische Phtalylglutarsäureester wäre danach Benzo- resp. Phen-1.5-Diketoheptamethylen-2.4-dicarbonensäureester, das aus ihm erhaltene Diketon Benzo- resp. Phen-1.5-Diketoheptamethylen zu benennen.

Das Studium besonders auch des letzteren, das gleichzeitig 1.4- und 1.5-Diketon ist, verspricht in mancher Hinsicht interessante Resultate. Vor Allem soll seine Reduction und Ueberführung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, weiterhin deren eventuelle Ueberführbarkeit in Naphtalinderivate eingehend studirt werden.

Wie zu erwarten war, verläuft die Condensation von Phtalsäureester mit β -alphylierten Glutarsäureestern ganz analog der mit Glutarsäureester selbst, wie am β -Phenylglutarsäureester constatirt wurde. Beim $\beta\beta$ -Dimethylglutarsäureester fanden sich die gleichen, offenbar sterischen Reactionshinderungen wieder, wie sie sich auch bei Condensation mit Oxalester gezeigt haben²⁾.

Ich bin damit beschäftigt, die Condensationsversuche auf weitere Homologe und Analoge des Glutarsäureesters, speciell auf Tricarballesäureester, Acetondicarbonsäureester und auch auf Dibenzylketon auszudehnen, in der Erwartung, bei ihnen analogen Reactionsverlauf zu finden. Auch Versuche über Condensation anderer Dicarbonsäureester an Stelle von Phtalsäureester, speciell des Brenzweinsäureesters, Iso- und Homophtalsäureesters mit Dicarbonsäureestern, sind im Gange.

Von besonderem Interesse schien der Condensationsversuch von Phtalsäureester mit Korksäureester, da analoger Reactionsverlauf nach Formel I hier zu einem mit dem Benzolkern condensirten 10-Ring

¹⁾ Anmerkung: Erst nach Absendung dieser Mittheilung brachte das Chemische Centralblatt ein Referat nach den Proceedings Journ. Chem. Soc., aus dem ich ersah, dass kurz vor mir bereits Kipping ein Derivat des Phenheptamethylens aufgefunden hat.

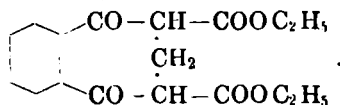
²⁾ Dieckmann, diese Berichte 32, 1930.

führen würde. In dieser Richtung angestellte Versuche haben ergeben, dass die Condensation hier in anderer, noch nicht näher untersuchter Weise verläuft, dass aber Bildung des 10-Ringes nicht eintritt. Da ich früher gefunden habe, dass auch bei Condensation von Oxalester und Sebacinsäureester Bildung eines 10-gliedrigen Ringes nicht zu erzielen ist, scheint es, als ob die von Michael¹⁾ auf Grund theoretischer Ueberlegungen ausgesprochene Vermuthung, »dass die Erscheinung des Ringschliessens eine periodische Function der Kettenlänge sei«, wenigstens bei Kohlenstoffringen durch die Thatsachen nicht bestätigt wird.

Die Natur der durch Condensation von Phtalsäureester mit Korksäureester und analog mit Sebacinsäureester erhaltenen, in Sodalösung mit rothgelber Farbe löslichen Condensationsproducte bleibt noch aufzuklären.

Phen - 1.5 - diketoheptamethylen - 2.4 - dicarbonsäure - diäthylester.

symm. Phtalylglutarsäureäthylester,



Die Condensation von Phtalsäureäthylester und Glutarsäureäthylester wurde in der Weise ausgeführt, dass gleichmolekulare Mengen der Ester unter Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols mit der 2 Atomen entsprechenden Menge drahtförmigen Natriums versetzt und am Rückflusskühler im Oelbad erhitzt wurden. Erst gegen 120—130° trat Reaction ein, die bei dieser Temperatur innerhalb 3—4 Stunden unter Verbrauch des Natriums ihr Ende erreichte. Die entstandene rothbraune, halbfeste Reaktionsmasse wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Aus dem abgeschiedenen und in Aether aufgenommenen Product liess sich durch Ausschütteln mit Sodalösung ein nicht unbeträchtlicher, mit rothgelber Farbe in dieser löslicher Antheil extrahiren, der beim Ansäuern seiner Lösung als dickes Oel ausfiel, aber bisher noch nicht weiter untersucht wurde.

Der in Soda unlösliche Theil des Reactionsproductes gab beim Durchschütteln mit verdünnter Natronlauge an diese einen Körper ab, der durch Ansäuern abgeschieden, direct krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurde er in Form farbloser, langer Nadeln oder prismatischer Krystalle vom Schmp. 86—87° erhalten. Die Ausbeute betrug etwa 50 pCt. der Theorie und wird

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 49, 27.

sich vermuthlich durch Abänderung der Versuchsbedingungen noch erhöhen lassen.

Bei der Analyse wurden auf *symm.* Phtalylglutarsäureester stimmende Zahlen erhalten.

0.2037 g Subst.: 0.4780 g CO₂, 0.1051 g H₂O.

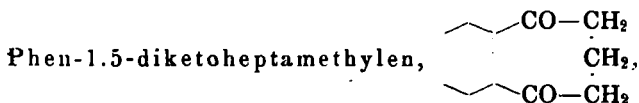
C₁₇H₁₅O₆. Ber. C 64.15, H 5.66.

Gef. » 63.99, » 5.73.

Der *symm.* Phtalylglutarsäureester ist unlöslich oder sehr schwer löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol; sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform; auch Ligroin löst ihn ziemlich leicht. In seiner alkoholischen Lösung erzeugt Eisenchlorid intensive Blaufärbung. Ein lichtgrünes Kupfersalz scheidet sich ab, wenn man den in wenig Aether gelösten Ester mit Kupferacetatlösung durchschüttelt.

In Sodalösung unlöslich, löst sich der *symm.* Phtalylglutarestester leicht in verdünnter Natronlauge auf. Die anfangs fast farblose Lösung, aus der beim Ansäuern unveränderter Phtalylglutarsäureester ausgeschieden wird, färbt sich allmählich schon in der Kälte, momentan beim Erwärmen rothgelb und scheidet nun nach dem Ansäuern den Ester nicht wieder ab, sondern giebt an Aether eine Säure ab, die durch Bildung intensiv rothgelber Alkalisalze ausgezeichnet ist. Da sie durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht in das Phen-diketoheptamethylen überführbar ist, liegt in ihr offenbar nicht die *symm.* Phtalylglutarsäure, sondern das Product einer weitergehenden Spaltung vor, dessen Natur noch aufzuklären bleibt. Die rothgelbe Farbe der alkalischen Lösung macht es wahrscheinlich, dass dieser Säure ähnliche Constitution zukommt, wie den mit gleicher Farbe in Alkali löslichen Producten, die bei der Condensation von Phtalsäureester und Glutarestester als sodalösliche Nebenproducte erhalten wurden.

Durch Ketonespaltung wird der *symm.* Phtalylglutarsäureester übergeführt in



Der *symm.* Phtalylglutarsäureester wird beim Kochen mit verdünnter (20–30-procentiger) Schwefelsäure nur sehr langsam angegriffen. Auch als zur Beförderung der Reaction etwas Alkohol zugesetzt wurde, war bei Anwendung der zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure noch nach etwa 40-stündigem Kochen ein kleiner Theil des Esters unverändert. Er wurde dem in Aether aufgenommenen Reactionsproduct durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge entzogen. Beim Abdampfen der mit Natronlauge extrahirten und über Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung hinterblieb ein Oel, das nach kurzer Zeit zu einer farblosen Krystallmasse erstarrte.

Durch Umkrystallisiren aus Ligroin wurde das so gewonnene Spaltungsproduct des Phtalylglutarsäureesters in grossen, farblosen, prismatischen Krystallen vom Schmp. 45—46° erhalten, die bei der Analyse auf das erwartete Diketon — Phen-1.5-diketoheptamethylen — stimmende Zahlen ergaben und als solches weiter durch die Darstellung eines Dioxims und Diphenylhydrazons charakterisirt wurden.

0.1975 g Sbst.: 0.5480 g CO₂, 0.1050 g H₂O.

C₁₁H₁₀O₂. Ber. C 75.86, H 5.75.

Gef. » 75.67, » 5.91.

In Wasser kaum löslich oder unlöslich, wird das Diketon von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln — mit Ausnahme von Ligroin, das nur wenig aufnimmt — spielend leicht gelöst.

In Alkali ist es, wie schon seine Darstellung zeigt, unlöslich. Eisenchlorid erzeugt in seiner alkoholischen Lösung keine Färbung.

Das Dioxim scheidet sich bei Behandlung des Phendiketoheptamethylens mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat in alkoholisch-wässriger Lösung nach kurzer Zeit in farblosen Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei etwa 245° unter Zersetzung schmelzen. In Wasser wenig löslich, löst es sich leicht in verdünnter Alkalilauge und wird aus dieser Lösung beim Ansäuern mit Essigsäure wieder abgeschieden.

0.1688 g Sbst.: 0.4030 g CO₂, 0.0920 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₂N₂. Ber. C 64.71, H 5.88.

Gef. » 65.11, » 6.06.

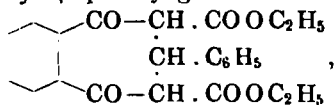
Das Diphenylhydrazon wurde durch Zusatz einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss zu einer alkoholischen Lösung des Diketons als fast momentan ausfallender, allmählich an Menge noch zunehmender, schwach gelb gefärbter Niederschlag erhalten. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Essigester und Chloroform; wird durch Ligroin aus diesen Lösungen gefällt. Da beim Umkrystallisiren leicht Zersetzung eintritt, wurde das direct erhaltene Product zur Analyse verwandt. Der Schmelzpunkt liegt bei 190°.

0.1938 g Sbst.: 27.6 ccm N (14°, 722 mm).

C₂₃H₂₂N₄. Ber. N 15.82. Gef. N 15.92.

Phen-3-phenyl-1.5-diketoheptamethylen-2.4-dicarbon-säurediäthylester.

symm. Phtalyl-β-phenylglutarsäurediäthylester,



wurde in der beim symm. Phtalylglutarsäureester beschriebenen Weise aus Phtalsäureester und β-Phenylglutarsäureester erhalten und ist in

allen seinen Eigenschaften ein völliges Analogon des symm. Phtalylglutarsäureesters.

Durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigester, in denen er weit schwerer, als symm. Phtalylglutarsäureester löslich ist, wird er in Blättchen oder prismatischen Krystallen vom Schmp. 188° erhalten. In Aether, Benzol, Chloroform ziemlich leicht löslich. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung intensive Blaufärbung.

0.1824 g Sbst.: 0.4673 g CO_2 , 0.0933 g H_2O .

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6$. Ber. C 70.05, H 5.58.

Gef. » 69.87, » 5.68.

347. S. Avery und Benton Dales: Der Kohlenstoffgehalt des elektrolytisch ausgeschiedenen Eisens. Bemerkungen zu einem Aufsatz der HHrn. Hans Verwer und Friedrich Groll.

(Eingegangen am 4. August.)

Im Heft No. 6 dieser Berichte (S. 806) vom 10. April 1899 haben die HHrn. Hans Verwer und Friedrich Groll eine Nachprüfung unserer Arbeit über »Die Fehler-Quellen bei der elektrolytischen Bestimmung des Eisens«¹⁾ veröffentlicht. Diese Herren kommen zu Resultaten, die von den unsrigen, in so fern als unsere Arbeit die Bestimmung des Eisens in Ammoniumdoppeloalatlösung betrifft, soweit verschieden sind, dass wir es für zweckmässig halten, irgend welche Erklärungen zu bieten.

Der zweite Schluss, welchen die HHrn. Verwer und Groll uns zumuthen, d. h., »dass die Eisenniederschläge trotzdem ein zu hohes Gewicht zeigen, was einem Gehalte derselben an Kohlenstoff zuzuschreiben sei«, ist nicht in unserem Aufsatz zu finden, und den ersten Theil dieser Anmerkung hatten wir nicht im Sinne gehabt. Die Mehrzahl unserer Bestimmungen zeigte zwar ein geringes Mindergewicht, wie auch die der HHrn. Verwer und Groll. Von den drei von uns angegebenen Bestimmungen zeigten zwei ein sehr kleines Uebergewicht; wir hatten aber nicht im Sinne, zu behaupten, dass ein solches Uebergewicht gewöhnlich vorkommt. Wir möchten auch darauf hinweisen, dass die Resultate unserer drei Bestimmungen ebenso genau mit dem berechneten Eisen stimmen, wie die Ergebnisse der acht von den HHrn. Verwer und Groll ausgeführten Bestimmungen; keine der drei Bestimmungen hat einen grösseren Procent-Fehler gegeben, als die zuverlässigste von denen, welche die HHrn. Verwer und Groll angegeben haben.

¹⁾ Diese Berichte 32, 64.