

196. Otto Diels, Johannes Sielisch und Ernst Müller:
Ueber Methyl-1-cyclopentantrion-(2.4.5).

(I. Mittheilung.)

[Aus dem I. Chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 2. April 1906.)

Der Reactionsverlauf zwischen Aceton und Oxalester ist ein recht mannigfaltiger, wie die Arbeiten Claisen's und seiner Mitarbeiter gezeigt haben. Während es einerseits leicht gelingt, 1 Molekül Oxalester mit 2 Molekülen Aceton zum Oxalyldiaceton¹⁾,

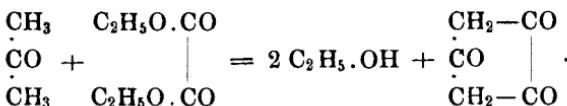


zu condensiren, bietet es andererseits keine Schwierigkeit, in 1 Molekül Aceton 1 oder 2 Moleküle Oxalester einzuführen und so zum Acetoxalester²⁾ und Acetondioxalester³⁾,

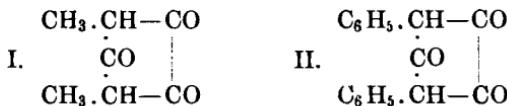


zu gelangen.

Die letztere Substanz wurde in Claisen's Hand das Ausgangsmaterial zur Synthese der Chelidonsäure und beansprucht aus diesem Grunde ein hervorragendes Interesse. Eine vierte Möglichkeit ist die, dass gleiche Moleküle der beiden Stoffe unter zweimaligem Austritt von Alkohol mit einander zu einem Ringe zusammentreten:



Beim Aceton lässt sich ein derartiger Reactionsverlauf nicht herbeiführen, wohl aber konnte Claisen durch Behandlung von Diäthylketon mit Oxalester ein Product gewinnen, das zweifellos als Dimethylcyclopentantrion⁴⁾ (I) aufzufassen ist. Es wurde nicht näher



untersucht, da im Dibenzylketon⁴⁾ ein leicht zugängliches Material gefunden wurde, das durch Condensation mit Oxalester sehr glatt in Diphenylcyclopentantrion (II) umgewandelt werden konnte.

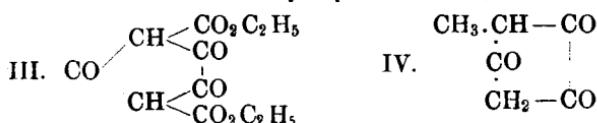
¹⁾ L. Claisen und Stylos, diese Berichte 21, 1141 [1888].

²⁾ L. Claisen und Stylos, diese Berichte 20, 2188 [1887].

³⁾ L. Claisen, diese Berichte 24, 111 [1891].

⁴⁾ L. Claisen und Ewan, Ann. d. Chem. 284, 247 [1895].

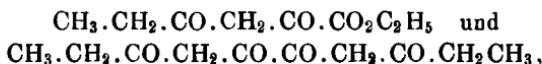
Es zeigt sich also die Gesetzmässigkeit, dass substituirte Acetone im Gegensatz zu ihrer Muttersubstanz mit Oxalester leicht in cyclische Triketone übergehen, ebenso wie Rimini¹⁾ aus Acetondicarbonester und Oxalester ein Derivat des Cyclopentantrions (III) erhielt.



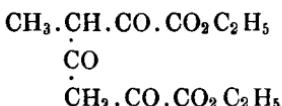
Eine Mittelstellung zwischen Aceton und Ketonen vom Typus des Diäthyl- oder Dibenzyl-Ketons nimmt das Methyl-äthyl-keton ein.

Es erschien uns daher interessant, sein Verhalten gegen Oxalester zu prüfen, und zu untersuchen, ob die Reaction wie beim Aceton oder wie bei den substituirten Acetonen verläuft. Im letzteren Falle war die Entstehung eines Methylcyclopentantrions (IV) zu erwarten, das vermutlich ein sehr brauchbares Ausgangsmaterial für synthetische Versuche darstellt.

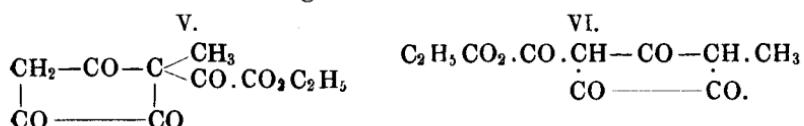
Bei unseren Versuchen hat sich gezeigt, dass es zwar leicht gelingt, die dem Acetonoxalester und dem Oxalyldiaceton entsprechenden Verbindungen: Propionylbrenztraubensäureester und Dekantetron-3.5.6.8.,



zu gewinnen, dagegen liess sich unter den Reactionsproducten keine Substanz auffinden, die dem Xanthochelidonsäureester (Acetondioxalester) entspricht, und demnach als Butanondioxalester aufzufassen wäre



Zwar ist es sehr wahrscheinlich, dass eine solche Verbindung zunächst entsteht, doch ist sie offenbar unbeständig und sehr geneigt, unter intramolekularer Alkoholabspaltung in ein ringförmiges Gebilde von der Constitution eines Methylcyclopentantrionoxalesters überzugehen. Für die Entstehung eines derartigen Triketons aus dem Butanondioxalester können zwei Fälle discutirt werden, je nachdem die Ringschliessung an dem tertären (V) oder an dem secundären (VI) Kohlenstoffatom vor sich geht:

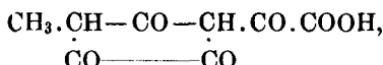


¹⁾ Diese Berichte 29, R. 1117 [1896].

Erstere Möglichkeit ist so gut wie ausgeschlossen, da bei ähnlichen, unter Alkoholabspaltung verlaufenden Vorgängen tertiäre Wasserstoffatome mit Estergruppen nicht reagiren.

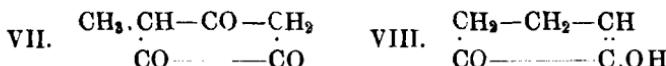
Demnach kommt nur die Formel VI für das Reactionsproduct aus Oxalester und Methyläthylketon in Betracht, und sie steht in der That mit dessen Eigenschaften und Metamorphosen in bester Uebereinstimmung.

Seinem chemischen Verhalten nach ist der Ester eine starke, zweibasische Säure, die durch geeignete Mittel in der Estergruppe verseift und so in die freie Methylcyclopentantrionoxalsäure,



verwandelt werden kann. Die Acidität dieser Verbindung ist noch grösser, denn sie erweist sich bei der Titration als dreibasisch. Von ihren Salzen sei wegen seiner schönen Eigenschaften das Dimethyl-anilinsalz erwähnt. Auch sonst lassen sich mannigfaltige, wohl charakterisirte Derivate der Säure gewinnen.

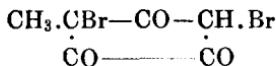
Der Oxalsäurerest ist nur locker an den Fünfring gebunden und wird selbst durch gelinde wirkende Agentien abgespalten, sodass die Darstellung des Methylcyclopentantrions (VII) in einfacher Weise ge-



lingt. Dieses ist eine schön krystallisirende Substanz, welche 1 Molekül Krystallwasser enthält, einbasischen Charakter besitzt und wohl als ein Monoönol aufzufassen ist, ebenso wie dem von Dieckmann¹⁾ synthetisirten Diketopentamethylen die Constitution eines Monoöns (VIII) zukommt.

Durch die üblichen Ketonreagentien lässt sich im Methylcyclopentantrion nur eine Ketogruppe nachweisen. Dagegen erkennt man die Nachbarschaft zweier Carbonylgruppen an der Bildung eines normal zusammengesetzten Chinoxalins mit *o*-Phenyldiamin.

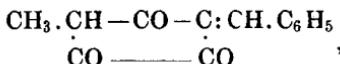
Durch Brom kann man 2 Wasserstoffatome des Methylcyclopentantrions recht glatt gegen Halogen ersetzen, und es dürfte gerechtfertigt sein, diesem Producte die Formel:



beizulegen. Auch dieses Bromid verhält sich wie eine einbasische Säure.

¹⁾ Diese Berichte 30, 1470 [1897]; 35, 3201 [1902].

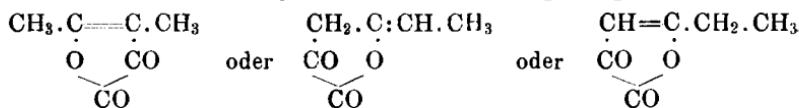
Die Anwesenheit einer sauren Methylengruppe zeigt sich im Verhalten gegen Benzaldehyd, mit dem das Triketon leicht und glatt zu einer Benzalverbindung zusammentritt,



die sauren Charakter trägt, z. B. ein Anilinsalz bildet und bei der Titration 1 Aequivalent Alkali verbraucht.

Von Diazomethan wird Methylcyclopentantrion in eine Monomethylverbindung verwandelt, deren Methylgruppe wohl an Sauerstoff gebunden ist, da v. Pechmann¹⁾ gezeigt hat, dass die Methylirung von Acetessigester mit Diazomethan ausschliesslich zum Methoxycrotonssäureester führt. — Die Titration unseres Methylirungsproductes ergab nur Annäherungswerte für eine einbasische Säure.

Für das als Methylcyclopentantrion bezeichnete Product waren ausser der anticipirten Formel noch andere Möglichkeiten der Structur vorhanden. So war a priori die Annahme ungesättigter Oxolactone:



keineswegs unwahrscheinlich.

Wenn man indessen das Verhalten des Methylcyclopentantrions gegen Brom, Benzaldehyd und Diazomethan in Betracht zieht und die Aciditätsverhältnisse der entstehenden Verbindungen berücksichtigt, so kommt man zum Schlusse, dass das gesammte Thatsachenmaterial mit keiner der oben angeführten Combinationen in Einklang zu bringen ist, dagegen einen ungezwungenen Ausdruck in der Formel eines Cyclopentantrions findet.

Die Brauchbarkeit der in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen für Synthesen soll den Gegenstand weiterer Untersuchungen bilden.

Dekantetron-(3.5.6.8).

10.5 g Natriumdraht werden mit absolutem Aether bedeckt, hierzu 32 g Oxalester hinzugefügt und unter guter Kühlung 40 g Methyläthylketon zugegeben. Durch geeignete Kühlung mässigt man die ziemlich heftige Reaction derart, dass im Laufe einer halben Stunde das Metall verschwunden ist, wobei sich die Mischung tief roth färbt; dann wird noch einige Zeit zur Entfernung des Aethers und des überschüssigen Methyläthylketons gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Gemisch wird allmählich zäbflüssig, und die Masse erstarrt beim

¹⁾ Diese Berichte 28, 1624 [1895].

Abkühlen fast vollständig. Sie wird in der Reibschale zerrieben und bildet dann ein feines, rothgefärbtes Pulver. Nachdem dieses im Vacuum gründlich getrocknet ist, trägt man es allmählich in ein Gemisch von 300 ccm verdünnter Schwefelsäure und zerstossenem Eis ein, wobei es sich in eine gelblichweisse Masse verwandelt, die abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 30 g.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.1825 g Sbst.: 0.4060 g CO₂, 0.1156 g H₂O. — 0.2241 g Sbst.: 0.5000 g CO₂, 0.1412 g H₂O.

C₁₀H₁₄O₄. Ber. C 60.62, H 7.12.

Gef. » 60.67, 60.85, » 7.10, 7.06.

Die Molekulargewichtsbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.2388 g Sbst. gaben in 14.15 g Benzol eine Gefrierpunkterniedrigung von 0.45°.

C₁₀H₁₄O₄. Ber. M 198.1. Gef. M 191.3.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz bei 75—76° zu einer gelben Flüssigkeit.

Sie ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Eisessig; von Petroläther und Methylalkohol wird sie in der Kälte schwer, in der Wärme leicht aufgenommen. Diese Lösungen besitzen eine intensiv gelbe Farbe. — Von starker Kalilauge werden die zuvor mit Wasser benetzten Krystalle mit gelber Farbe gelöst, und beim weiteren Zusatz von Alkali fällt das in Kalilauge schwer lösliche Kaliumsalz aus.

Dioxim des Dekantetrons.

0.5 g Natrium werden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst, zu einer Lösung von 1.5 g Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol hinzugefügt und vom abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt. Die so gewonnene Lösung von freiem Hydroxylamin wird mit einer heiß gesättigten Auflösung von 2 g Dekantetron in Methylalkohol vermischt. Nach 1/2-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade ist die Lösung dunkelroth gefärbt und der Versuch beendet. Beim Abdunsten des Methylalkohols im Vacuum krystallisiert das Dioxim allmählich in kleinen, noch dunkel gefärbten Blättchen aus, welche abgesaugt und getrocknet werden. Ihre Menge beträgt 1.8 g. Zur Reinigung wird die Verbindung aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, woraus sie in rein weissen Blättchen erhalten wird. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.1887 g Sbst.: 0.3617 g CO₂, 0.1203 g H₂O. — 0.1391 g Sbst.: 14.9 ccm N (21°, 761 mm).

C₁₀H₁₆O₄N₂. Ber. C 52.57, H 7.08, N 12.30.

Gef. » 52.27, » 7.14, » 12.27.

Der Schmelzpunkt des Oxims liegt bei 180°.

Es ist löslich in Wasser, Aceton, Methyl- und Aethyl-Alkohol; schwer löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther, von Eisessig wird es in der Kälte schwer, in der Wärme leicht aufgenommen. Auch in Säuren und in Alkalien ist es löslich.

Propionyl-brenztraubensäureester.

12.5 g Natrium werden in 125 g absolutem Alkohol gelöst; dann wird zu dem stark gekühlten Aethylat unter ständigem Röhren eine Mischung von 36 g Methyläthylketon und 73 g Oxalester langsam zugegeben. Die Lösung, die sich zunächst schwefelgelb färbt, wird etwa 17 Stunden sich selbst überlassen, dann unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction versetzt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aether über Natriumsulfat getrocknet, abdestillirt und der Rückstand einer Vacuumdestillation unterworfen. Zunächst fängt man bei einem Vacuum von 11 mm einen Vorlauf bis zu etwa 100° auf und destilliert den Rest bei einem Druck von 0.6 mm, wobei die Hauptmenge bei etwa 70—80° und bei einer nochmaligen Destillation fast vollständig zwischen 75—78° übergeht.

Die Ausbeute an der reinen Verbindung beträgt 50 g.

0.1775 g Sbst.: 0.3629 g CO₂, 0.1128 g H₂O. — 0.3515 g Sbst.: 0.7178 g CO₂, 0.2216 g H₂O. — 0.1931 g Sbst.: 0.3947 g CO₂, 0.1211 g H₂O.

C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.78, H 7.03.

Gef. » 55.76, 55.81, 55.75, » 7.12, 7.07, 7.03.

Die Verbindung stellt ein schwach gelb gefärbtes, stark lichtbrechendes Oel von charakteristischem, anhaftendem Geruch dar, das unter 0.6 mm Druck bei 73—78° siedet.

Der Ester giebt mit den Schwermetallen schwer lösliche Metallsalze, von denen besonders das hübsch krystallisirende Kupfersalz charakteristisch ist. Mit Eisenchlorid giebt er eine tief dunkelrothe Färbung.

Wird die Substanz mit überschüssiger 40-prozentiger Bisulfatlösung geschüttelt, so beobachtet man alsbald eine schwache Erwärmung, und nach kurzer Zeit ist die ganze Masse zu einem Brei weisser Krystallblättchen erstarrt. Diese werden abgepresst, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1408 g Sbst.: 0.0362 g Na₂SO₄.

C₈H₁₂O₄.NaHSO₃. Ber. Na 8.34. Gef. Na 8.33.

Die Doppelverbindung schmilzt bei 138°.

Propionyl-brenztraubensäure.

Werden 4 g Propionylbrenztraubensäureester mit etwa dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure unter häufigem Röhren im

Schwefelsäurebade bis auf ca. 120° erhitzt, so entsteht eine klare Lösung, und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem Brei weisser Krystalle, die am besten aus siedendem Wasser oder Essigester umkristallisiert werden. Die Ausbeute beträgt 3 g.

Die so erhaltene Substanz schmilzt bei 63—65°; lässt man sie aber im Vacuum über Schwefelsäure stehen, so rückt der Schmelzpunkt allmählich höher, und nachdem die Säure nach ca. 15 Stunden 1 Mol. Krystallwasser verloren hat, zeigt sie den Schmp. 83.5. Zur Analyse wurde die wasserfreie Verbindung verwendet:

0.1694 g Sbst.: 0.3104 g CO₂, 0.0830 g H₂O.

C₆H₈O₄. Ber. C 49.98, H 5.59.
Gef. » 49.97 » 5.49.

0.2806 g lufttrockne Sbst.: 0.0311 g H₂O.

C₆H₈O₄.H₂O. Ber. H₂O 11.11. Gef. H₂O 11.07.

Die Säure ist ziemlich löslich in Aether, Alkohol, Essigester, Chloroform und Wasser, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Petroläther; sie kristallisiert aus Aether oder Essigester in grossen, sehr gut ausgebildeten, stark lichtbrechenden Krystallen, die an der Luft langsam verwittern.

Die wässrige Lösung reagiert stark sauer und gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung.

Methyl-1-cyclopentantrion-(2.4.5)-oxalester-(3).

Eine Mischung von 36 g Methyläthylketon und 160 g Oxalester wird ziemlich rasch zu der berechneten Menge Natriumäthylat (dargestellt durch Lösen von 23 g Natrium in 250 g absolutem Alkohol) in der Kälte hinzugefügt. Das Natriumäthylat geht unter Erwärmung mit brauner Farbe in Lösung, welche hierauf etwa 1/2 Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wird. Bereits nach kurzer Zeit verwandelt sich die Lösung in einen dicken, gelben Brei, den man nach dem Erkalten mit etwas mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die dunkel gefärbte Lösung wird von dem abgeschiedenen Natriumsulfat abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum vorsichtig concentrirt, wobei die Temperatur nicht über 40° steigen darf. Nachdem eine reichliche Menge des Reactionsproduktes auskristallisiert ist, filtrirt man es ab und kann durch weiteres Concentriren der Mutterlauge eine zweite Kristallisation erhalten.

Das so gewonnene Rohproduct wird durch wiederholtes Umkristallisiren aus heissem Essigester gereinigt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. der Theorie. Als Nebenprodukte entstehen bei der Reaction in wechselnden Mengen die dem Ester entsprechende freie

Säure, ferner Oxalsäure und Propionylbrenztraubensäureester. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1585 g Sbst.: 0.3090 g CO₂, 0.0646 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₆. Ber. C 53.10, H 4.43.

Gef. » 53.16, » 4.56.

0.1668 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 14.63 ccm $\frac{1}{10}\text{-}n.$ KOH. — Ber. für 2 Mol. 14.76 ccm. — 0.1731 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 15.26 ccm $\frac{1}{10}\text{-}n.$ KOH. — Ber. für 2 Mol. 15.32 ccm.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Substanz bei 161° zu einer klaren, gelben Flüssigkeit.

Sie ist leicht löslich in heissem Essigester, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, etwas schwerer in heissem Wasser, Benzol und Aether, so gut wie unlöslich in Petroläther. Die Lösungen besitzen eine tiefgelbe Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren bedeutend heller wird. In Alkalien löst sich die Verbindung mit orangefarbener Farbe; die entstehenden Alkalosalze sind äusserst leicht löslich in Wasser, werden dagegen nur wenig von organischen Reagentien aufgenommen.

Methyl-(1)-cyclopentantrion-(2.4.5)-oxalsäure-(3).

1 Theil des soeben beschriebenen Esters wird in der 20-fachen Menge einer etwa 10-prozentigen Kalilauge gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde auf 50° erwärmt. Hierauf wird die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und mehrmals mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers erhält man die freie Säure, die durch wiederholtes Umkristallisiren aus Essigester gereinigt wird. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1610 g Sbst.: 0.2635 g CO₂, 0.0540 g H₂O.

C₈H₈O₇. Ber. C 44.44, H 3.73.

Gef. » 44.63, » 3.75.

Die Säure krystallisiert mit 1 Molekül Krystallwasser, zu dessen Bestimmung die Substanz bei 110° getrocknet wurde.

0.3120 g Sbst.: 0.0269 g H₂O. — 0.5348 g Sbst.: 0.0447 g H₂O.

Ber. H₂O 8.33. Gef. H₂O 8.62, 8.36.

Titration: Die Säure wurde in wässriger Lösung mit Phenolphthalein als Indicator titriert:

0.1740 g Sbst. verbrauchten zur Neutralisation 25.4 ccm $\frac{1}{10}\text{-}n.$ KOH.

Ber. für 3 Mol. 26.4.

Die Verbindung schmilzt nach vorherigem Sintern bei 193° unter Zersetzung.

Sie krystallisiert aus Essigester in dünnen, prismatischen Nadelchen, die etwas dunkler gefärbt sind als der Ester und eine grünliche Nuance haben.

In heissem Essigester, Aceton, Alkohol und Wasser ist die Säure leicht löslich, etwas schwerer in heissem Eisessig, Aether, Benzol und Toluol, sehr schwer in Petroläther.

Von den Salzen der Säure ist recht charakteristisch das Dimethyl-anilinsalz. Zu seiner Darstellung wird die Säure in wenig warmem Methylalkohol gelöst und mit einem kleinen Ueberschuss Dimethylanilin vermischt. Beim Erkalten scheidet sich das Salz in braunen, kurzen, spitzen Krystallen aus und kann durch Umlösen aus siedendem Methylalkohol leicht gereinigt werden.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.2085 g Sbst.: 0.4592 g CO₂, 0.1023 g H₂O. — 0.2054 g Sbst.: 10.2 ccm N (22.5°, 760 mm).

C₁₆H₁₇O₆N. Ber. C 60.19, H 5.33, N 4.39.

Gef. » 60.06, » 5.49, » 4.53.

Der Schmelzpunkt des Dimethylanilinsalzes liegt bei 151.5°.

Die Säure kann leicht verestert und daher z. B. wieder in den beschriebenen Aethylester zurückverwandelt werden: 2 g der Säure werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und in der Kälte trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung eingeleitet. Lässt man nach einigen Tagen den Alkohol abdunsten, so hinterbleiben 1.5 g des bei 161° schmelzenden Aethylesters.

Methyl-(1)-cyclopentantrion-(2.4.5).

10 g Methylcyclopentantrionoxalester werden mit 100 ccm Wasser und 50 ccm rauchender Salzsäure $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird 8 Mal mit Aether extrahirt und dieser abdestillirt. So erhält man etwa 5 g rohes Methylcyclopentantrion. Zur Reinigung krystallisiert man die Substanz am besten aus siedendem Wasser oder Essigester um. Sie enthielt dann 1 Molekül Krystallwasser und wurde lufttrocken analysiert:

0.1563 g Sbst.: 0.2862 g CO₂, 0.0777 g H₂O. — 0.1725 g Sbst.: 0.8160 g CO₂, 0.0870 g H₂O.

C₆H₈O₄. Ber. C 50.00, H 5.55.

Gef. » 49.92, 49.96, » 5.56, 5.64.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde der Körper im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet:

0.1888 g Sbst.: 0.0239 g H₂O.

Ber. H₂O 12.50. Gef. H₂O 12.66.

Die Titration wurde in wässriger Lösung mit Lackmus als Indicator ausgeführt:

0.1748 g Sbst. verbrauchten 12.10 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. KOH}$. — 0.2330 g Sbst. verbrauchten 16.15 ccm $\frac{1}{10}\text{-n. KOH}$.

Ber. für 1 Mol. 12.14 ccm — 16.18 ccm.

Die lufttrockne Verbindung schmilzt bei 78.5—79.5°. Im Vacuum über Schwefelsäure verwittern die Krystalle, der Schmelzpunkt steigt langsam und bleibt schliesslich bei 118° stehen. Die getrocknete Substanz zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an: Der Schmelzpunkt sinkt und erreicht — wenn 1 Molekül Wasser aufgenommen ist — wieder den ursprünglichen Werth 78.5—79.5°.

Das Triketon ist leicht löslich in heissem Alkohol, Aceton und Wasser, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Aether, sehr schwer löslich in Petroläther.

Aus Wasser krystallisiert die Substanz in langen, büschelförmig angeordneten Nadeln, die rein weiss aussehen.

Mit Eisenchlorid färbt sich die wässrige Lösung tief roth.

Oxim.

1 g Methylcyclopentantrion wird in 8 ccm warmem Wasser gelöst und 0.5 g salzaures Hydroxylamin in 2 ccm warmem Wasser dazugegeben. Beim Erkalten krystallisiert das Oxim in langen, weissen Nadeln aus, die 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Einmal aus heissem Wasser umkrystallisiert, ist es völlig rein. Zur Analyse wurde die lufttrockne Substanz verwendet.

0.1617 g Sbst.: 0.2700 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1839 g Sbst.: 14.1 ccm N (18°, 764 mm).

C₆H₉O₄N. Ber. C 45.28, H 5.66, N 8.80.

Gef. » 45.53, » 5.64, » 9.04.

Zur Wasserbestimmung wurde bei 110° getrocknet:

0.1844 g Sbst.: 0.0212 g H₂O. — 0.1402 g Sbst.: 0.0160 g H₂O.

Ber. H₂O 11.32. Gef. H₂O 11.49, 11.41.

Das Oxim schmilzt bei 216—217°. Es ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Essigester, Benzol und Petroläther.

Chinoxalinderivat.

Man löst 1 g Methyltriketopentamethylen in 20 ccm warmem Wasser und fügt 1 Mol. essigsaurer o-Phenyldiamin ebenfalls in gesättigter, wässriger Lösung hinzu. Nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch zu einem Brei brauner Krystallnadeln, die abfiltrirt und zur Reinigung aus heissem Eisessig umgelöst werden.

0.2069 g Sbst.: 0.5507 g CO₂, 0.0955 g H₂O. — 0.1842 g Sbst.: 22.0 ccm N (19°, 760 mm).

C₁₂H₁₀ON₂. Ber. C 72.72, H 5.05, N 14.14.

Gef. » 72.58, » 5.16, » 13.99.

Der Körper schmilzt unscharf bei etwa 317°.

Er ist sehr schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Wasser. Von Alkalien wird er leicht aufgenommen und durch Säuren wieder ausgefällt.

Dibrom-Methyl-cyclopentantrion.

Zu einer Suspension von 2 g fein gepulvertem Methyltriketopen-tamethylen in 20 ccm Chloroform lässt man unter Kühlung eine Lösung von 4.5 g Brom (4 Atome) in 20 ccm Chloroform langsam zufließen. Das Brom wird am Anfang ziemlich rasch entfärbt, später langsamer, und es tritt recht bald lebhafte Bromwasserstoff-entwicklung ein. Nachdem die gesammte Menge des Broms einge-tragen ist, lässt man die Flüssigkeit freiwillig verdunsten. Dabei krystallisiert das Bromid in grossen, schwach gefärbten Blättchen aus. Die Ausbeute beträgt 4 g. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Benzol ist die Verbindung völlig rein. Zur Analyse wurde sie im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1321 g Sbst.: 0.1225 g CO₂, 0.0158 g H₂O. — 0.1996 g Sbst.: 0.1880 g CO₂, 0.0269 g H₂O. — 0.1820 g Sbst.: 0.2405 g AgBr.

C₆H₄O₃Br₂. Ber. C 25.36, H 1.42, Br 56.32.
Gef. • 25.29, 25.69, » 1.34, 1.51, • 56.23.

Die Titration des Bromids wurde in wässriger Lösung mit Phenolphthalein als Indicator ausgeführt.

0.1725 g Sbst. verbrauchten: 5.95 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH. — 0.1316 g Sbst. verbrauchten: 4.53 ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH.

Ber. für 1 Mol. 6.07 ccm, 4.63 ccm.

Der Schmelzpunkt des Bromids liegt bei 182°.

Es bildet grosse, schwere Blättchen, die stets etwas gefärbt sind. Es ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Essigester, Aceton und Aether, etwas schwerer in Benzol und sehr schwer in Petroläther.

Methyläther des Methyl-cyclopentantrions.

1 g Methylcyclopentantrion wird in 25 ccm absolutem Aether ge-löst und mit soviel frisch bereiteter ätherischer Diazomethanolösung vermischt, bis die Stickstoffentwicklung aufhört. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt der gebildete Methyläther in dünnen, rechteckigen Tafeln. Die Ausbeute beträgt 1 g. Zur Reinigung wird die Verbindung am besten in viel siedendem Petroläther gelöst und das Lösungsmittel dann wieder etwa zur Hälfte abdestilliert. Beim Ab-kühlen erhält man so grosse, zu blättrigen Aggregaten vereinigte Kry-stalle. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuum über Schwefel-säure getrocknet:

0.1963 g Sbst.: 0.4331 g CO₂, 0.1032 g H₂O.

C₇H₈O₃. Ber. C 60.00, H 5.71.
Gef. » 60.17, » 5.88.

Eigenthümlich sind die Erscheinungen bei der Titration. Auf Zusatz von Alkali zur wässrigen Lösung des Methyläthers färbt sich diese

allmählich tiefer braun, während beim Zurücktitiren mit Salzsäure die Farbe bei einem bestimmten Punkte innerhalb weniger Zehntel ccm von dunkelbraun in hellgelb umschlägt. Diese letztere Farbe verschwindet dann überhaupt nicht mehr, selbst bei Zusatz von viel überschüssiger Säure. Kurz vor dem Farbenumschlag verblasst auch die rothe Färbung des Phenolphthaleins.

0.1082 g Sbst. verbrauchten 6.04 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Kalilauge. — 0.1247 g Sbst. verbrauchten 6.54 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Kalilauge.

Ber. für 1 Mol. 7.72, 8.91.

Die Substanz schmilzt bei 51°.

Sie ist schon in der Kälte löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform, etwas weniger leicht in kaltem Aether, Benzol, Eisessig und Wasser, ziemlich schwer löslich in Petroläther.

Benzal-methyl-cyclopentantrion.

Sowohl das Methylcyclopentantrion, wie der bei 161° schmelzende Ester lassen sich mit Benzaldehyd condensiren, wobei in beiden Fällen derselbe Beozalkörper entsteht.

1 g des Triketons wird in 30 ccm 4-prozentiger Natronlauge gelöst und mit 0.8 g Benzaldehyd 24 Stunden geschüttelt. Hierauf wird die Lösung angesäuert, wobei das Condensationsproduct als ein helles Pulver in einer Menge von etwa 1 g ausfällt. Zur Reinigung wird es aus siedendem Methylalkohol umkristallisiert, aus dem es in gut ausgebildeten, hellgelben Prismen mit schwach grünlichem Schimmer herauskommt. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.1630 g Sbst.: 0.4346 g CO₂, 0.0718 g H₂O. — 0.1901 g Sbst.: 0.5060 g CO₂, 0.0812 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₃. Ber. C 72.89, H 4.65.
Gef. » 72.71, 72.59, » 4.92, 4.78.

Die Titration wurde in wässrig-alkoholischer Lösung mit Lackmus als Indicator ausgeführt.

0.1546 g Sbst. verbrauchten 7.10 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Kalilauge. — 0.2027 g Sbst. verbrauchten 9.35 ccm $\frac{1}{10}\text{-n}$. Kalilauge.

Ber. für 1 Mol. 7.22, 9.49.

Im Capillarrohr erhitzt, schmilzt die Benzalverbindung bei 194—195°.

Sie ist ziemlich leicht löslich in heissem Methylalkohol, Alkohol, Essigester, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform, so gut wie unlöslich in Wasser und Petroläther. Von Alkalien wird sie mit tief gelber Farbe aufgenommen und durch Säuren wieder ausgefällt.

Ein charakteristisches Salz bildet der Benzalkörper mit Anilin: Man löst 1 g des Ersteren in 16 ccm heissem Essigester, fügt 1.4 g Anilin hinzu und kocht $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler. Beim Abkühlen krystallisiert das Salz in gelben, büschelförmig angeordneten Nadeln aus (1.2 g). Zur Analyse wurde es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet:

0.1564 g Sbst.: 0.4238 g CO₂, 0.0789 g H₂O. — 0.1970 g Sbst.: 7.8 ccm N (20.5°, 766 mm).

C₁₉H₁₇O₃N. Ber. C 74.26, H 5.54, N 4.56.

Gef. » 73.89, » 5.65, » 4.64.

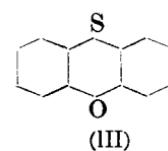
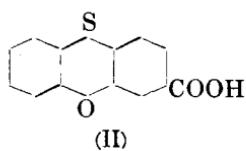
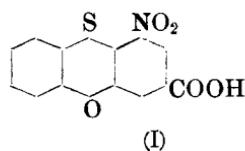
Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 132°.

In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe und daraus wird durch Säuren der freie Benzalkörper ausgefällt. Letzteren erhält man auch beim Verreiben des Salzes mit Mineralsäuren.

197. F. Mauthner: Ueber das Phenoxythin und Naphtoxthin.

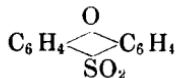
(Eingeg. am 19. März 1906; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Vor kurzem¹⁾ habe ich durch Condensation von Pikrylchlorid mit Monothiobrenzcatechin den ersten Vertreter der Phenoxythine, das 1.3-Dinitrophenoxthin, erhalten. Seitdem beschäftige ich mich mit der Darstellung der Muttersubstanz des Ringsystems, und zu diesem Zwecke wurde die 4-Chlor-3.5-dinitro-1-benzoësäure²⁾ mit Monothiobrenzcatechin zu der 4-Nitro-phenoxthin-2-carbonsäure condensirt (Formel I).



Dieselbe geht durch Reduction mittels Schwefelnatrium in die 4-Amido-phenoxthin-2-carbonsäure über, aus welcher auf dem Wege der Diazoreaction die Phenoxythin-2-carbonsäure (II) gewonnen wurde. Beim trocknen Erhitzen des Calciumsalzes der Phenoxythin-2-carbonsäure spaltet sich glatt Kohlensäure ab, und es entsteht das gesuchte Phenoxythin vom Schmp. 60—61°.

Bei der Oxydation mit Chromsäure verhält sich das Phenoxythin entsprechend, wie bei Derivaten desselben bereits festgestellt wurde; es geht in das



Phenoxythin-dioxyd über.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1411 [1905].

²⁾ N. Wossnessenky, Thèse, Grenoble 1905.