

weil die Küpen mit einer Reincultur eines Mikroorganismus reinlicher und sicherer geführt werden könnten als bisher. Namentlich würden wohl die unberechenbar plötzlichen Umschläge in den Küpen ausbleiben, die wir dem Ueberwuchern eines schädlichen Mikroorganismus zuschreiben möchten.

Die Küpen zur Erprobung der Mikroorganismen setzten wir bei Erhaltung der nothwendigen Alkaloesenz an unter Weglassung von Waid, Krapp und Kleie und mit Zusatz von steriler Pferdebouillon als Nährboden.

253. E. Wedekind und W. Weisswange: Ueber die Synthese eines Diketons der Cyclobutanreihe.

(*Studien über die Condensationsproducte aus Säurehaloïden; 2. Mittheilung¹.)*

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(*Eingeg. am 7. April 1906; mitgeth. i. d. Sitzung von Hrn. W. Marekwald.)*

Die bisherigen Resultate über das Verhalten von salzsäureabspaltenden Medien gegen Säurechloride lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Starke Säurehaloïde und starke Tertiärbasen liefern keine quartären Ammoniumsalze²), vielmehr entstehen bei quantitativer Ausscheidung des Hydrochlorides des betreffenden Amins wohlcharakterisierte, chlor- und stickstoff-freie Condensationsproducte, welche in den bisher beobachteten Fällen — mit Ausnahme des Reactionsproductes³) aus Acetylchlorid — die dreifache Molekulargröße des primären, durch Chlorwasserstoffabspaltung aus einer Molekel Säurehaloïd entstehenden Körpers besitzen⁴).

2. Fett-aromatische Säurehaloïde liefern in indifferenten Lösungsmitteln durch Einwirkung von wasserfreien Metallhaloïden (Aluminium- bzw. Eisen-Chlorid unter Entnahme eines Wasserstoffatoms aus dem Benzolkern Ringketone (Hydrindon, α -Ketotetrahydro-naphthalin u. s. w.), wenn die Seitenkette aus mindestens drei Kohlenstoffatomen besteht (aus Phenylacetylchlorid konnte der Vierring $C_6 H_4 \begin{array}{l} CH_2 \\ \diagdown \\ CO \end{array}$ nicht erhalten werden⁴).

¹) 1. Mittheilung, siehe E. Wedekind, Ann. d. Chem. 323, 246 ff.

²) Vergl. E. Wedekind, Ann. d. Chem. 318, 99 [1901].

³) Dasselbe hat die vierfache Molekulargröße des denkbaren primären Productes $C_2 H_2 O$ und wurde als Dehydracetsäure erkannt; vergl. loc. cit. 323, 247.

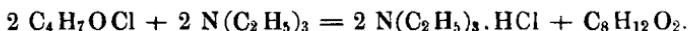
⁴) Vergl. loc. cit. 249 bzw. 251 ff.

3. In denjenigen Fällen, wo nur eine träge Reaction mit Tertiärbasen bzw. keine Ringketonbildung unter dem Einfluss von Metallchloriden stattfindet, ist bei Zutritt von Feuchtigkeit bzw. von wenig Wasser das Auftreten von Säureanhydriden zu beobachten¹⁾.

4. Findet die Einwirkung in ätherischer Lösung statt, so nimmt — hauptsächlich bei Anwendung von Metallchlorid — das Lösungsmittel an der Reaction Theil unter Bildung von Aethylestern der betreffenden Säuren²⁾.

Wir haben nun in erster Linie die in Satz 1 angedeutete Reaction näher verfolgt, in der Hoffnung, auf neue interessante Synthesen zu stossen. Ueber einfache Pyron-Abkömmlinge, die der Eine von uns schon vorher z. Th. in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. J. Haeussermann auf Grund des genannten Principes aus den Chloriden der Propionsäure, Phenylessigsäure und Hydrozimmtsäure dargestellt hat, soll demnächst an anderem Orte ausführlich berichtet werden; Gegenstand dieser Mittheilung sind synthetische Versuche³⁾ mit dem Isobutyrylchlorid.

Dieses Säurechlorid reagirt mit starken Tertiärbasen — am besten mit Triäthylamin — ausserordentlich heftig; bei Verwendung von geeigneten indifferenten Verdünnungsmitteln lässt sich die Reaction so leiten, dass man eine fast quantitative Ausbeute an dem Hydrochlorid der betreffenden Base erhält. Die Isolirung des gleichzeitig gebildeten Condensationsproductes bereitete grosse Schwierigkeiten; diese wurden erst einigermaassen überwunden, als sich herausstellte, dass der Körper ausserordentlich flüchtig ist. Derselbe ist fest, schön krystallisiert, besitzt einen charakteristischen mentholartigen Geruch und entspricht zufolge von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der empirischen Formel $C_8H_{12}O_2$. Es waren also im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen auf diesem Gebiete (s. o.) nur zwei Moleküle Säurechlorid unter Chlorwasserstoffabspaltung zusammengetreten, im Sinne der Gleichung:



Zeigte sich aber schon hierdurch ein unerwarteter Reactionsverlauf, so wurde diese Erkenntniss noch vermehrt durch die Beobachtung, dass das Condensationsproduct sich nicht wie ein Pyronon ver-

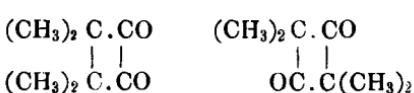
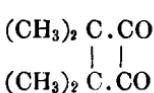
¹⁾ E. Wedekind, diese Berichte 34, 2070 [1901].

²⁾ E. Wedekind und J. Haeussermann, diese Berichte 34, 2081 [1901]; vergl. auch M. Descudé, Compt. rend. 132, 1129 [1901].

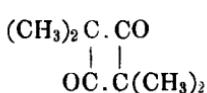
³⁾ Veranlassung, dieselben vorweg zu veröffentlichen gab, die kürzlich in diesen Berichten (S. 968 ff.) erschienene Mittheilung von H. Staudinger und H. W. Klever, in welcher das von uns bereits im Jahre 1904 dargestellte Diketon erwähnt wird.

hält, sondern ein Keton und zwar ein Diketon ist; mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht ein Dihydrazon¹⁾, $C_{20}H_{24}N_4$, mit salzaurem Hydroxylamin ein Dioxim, $C_8H_{14}O_2N_2$, und endlich mit Semicarbazidechlorhydrat ein Disemicarbazon, $C_{10}H_{18}O_2N_6$.

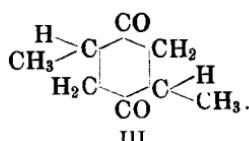
Für die Ermittelung der Constitution des neuen Diketons waren folgende Gesichtspunkte maassgebend: Da der Körper einerseits gesättigten Charakter hat (Brom und Permanganat werden nicht entfärbt), und andererseits sich eine offene Kette nicht construiren lässt, ohne dass Valenzen unbesetzt bleiben, so musste derselbe cyclischer Natur sein. Da ferner ein heterocyclisches System (Pyrononring) nicht vorliegen konnte (die beiden Sauerstoffatome sind in Form von Ketogruppen vorhanden), so blieben drei carbocyclische Constitutionenformeln übrig, zwischen denen eine Entscheidung zu treffen war.



I.



II.



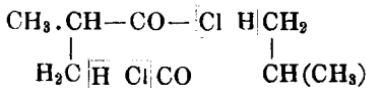
III.

Von diesen Formeln gründen sich die ersten beiden auf der nahe-liegenden Annahme, dass der für die Bildung von Chlorwasserstoff erforderliche Wasserstoff dem benachbarten tertiären Kohlenstoffatom des Isobutyrylchlorids entnommen wird:



Die eigentliche Condensation kann nun entweder so erfolgen, dass die beiden Ketogruppen einander benachbart sind (I) oder dass sie diametral stehen (II).

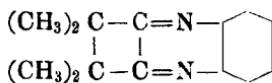
Endlich ist natürlich die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass der abzuspaltende Wasserstoff einer der beiden Methylgruppen im Isobutyrylchlorid entnommen wird, wodurch man im Sinne des Schemas:



zu einem Hexamethylenderivat, dem 1.4-Diketo-3.6-dimethylcyclohexan gelangen würde. Man entgeht so der Schwierigkeit, die Bildung eines Tetramethylenringes annehmen zu müssen, obwohl es a priori wahrscheinlicher ist, dass das tertiär gebundene Wasserstoffatom — als das beweglichere — entfernt wird. Indessen konnte die Formel III

¹⁾ Die Analyse dieses sauerstofffreien Körpers hatte für uns den Werth einer Controlle der Molekulargewichtsbestimmung des Diketons.

ausgeschlossen werden; ein *p*-Diketo-*p*-dimethylhexamethylen hat bekanntlich Adolf Baeyer¹⁾ aus dem Dimethylsuccinylbernsteinsäureester dargestellt; dieses schmilzt bei 93°, konnte also mit unserem Diketon, das den Schmp. 115—116° hat, nicht identisch sein. Später haben dann Zelinsky und Naumow ein Stereoisomeres des Baeyerschen Diketons isolirt, dessen Schmelzpunkt zu 115—117° angegeben wird²⁾. Da nähere Angaben über diesen Körper in der Literatur nicht zu finden waren, so hätte derselbe event. mit unserem Diketon aus Isobutyrylchlorid identisch sein können. Durch das Entgegenkommen von Hrn Prof. N. Zelinsky in Moskau wurden wir in die Lage versetzt, ein Originalpräparat seines Diketodimethylhexamethylen untersuchen zu können; dasselbe war aus Wasser umkristallisiert und hatte im analysesreinen Zustand den Schmp. 119—120°. Der Körper unterschied sich auch sonst trotz einiger Ähnlichkeiten (Sublimirbarkeit, Krystallhabitus) von dem unsrigen, z. B. durch den Geruch, durch die Schwerflüchtigkeit (mit Wasserdämpfen) u. s. w. Vor allem führte aber die Oximirung, sowie die Einwirkung von Phenylhydrazin zu Producten, die sich mit dem Dioxim und Dibydazon unseres Diketons aus Isobutyrylchlorid nicht identifizieren liessen. Endlich gab der Zelinsky'sche Körper, der seiner Constitution gemäss in Euolformen reagiren kann, eine Eisenchloridreaction (rosenrothe Färbung³⁾), während das Diketon aus Isobutyrylchlorid durch Eisenchlorid — auch bei längerem Stehen — nicht gefärbt wird. Diese Thatsache harmonirt gut mit den beiden Cyclobutanformeln (I u. II), in welchen keine beweglichen Wasserstoffatome vorkommen; zwischen diesen beiden war nun weiter eine Entscheidung zu treffen. Wenn Formel I die richtige war, so musste der Körper als 1.2-Diketon ein Chinoxalinderivat⁴⁾:



geben.

Die Reaction mit *o*-Phenyldiamin trat auch leicht ein; das so gewonnene Product entsprach aber der Formel C₁₄H₁₈ON₂, enthielt also die Elemente des Wassers mehr, als dem normalen Chinoxalin-derivat zukommt. Dass dasselbe nicht als Krystallwasser aufzufassen

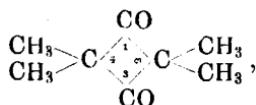
¹⁾ Diese Berichte 25, 2122 [1892]. ²⁾ Diese Berichte 31, 3206 [1898].

³⁾ Dieselbe tritt erst nach einigem Stehen ein und geht durch gelindes Erwärmen in bordeauxrot über und zwar sowohl in wässriger, als in alkoholischer Lösung.

⁴⁾ Ueber Chinoxaline aus ringförmigen 1.2-Diketonen, vergl. W. Wilslicenus und Schwahnhäuser, Ann. d. Chem. 297, 110 [1897], sowie W. Dieckmann, diese Berichte 30, 1472 [1897].

ist, ergiebt sich aus der Thatsache, dass exsiccator-trockne und bei 160° getrocknete Präparate dieselbe Zusammensetzung haben. Das Condensationsproduct $C_1H_{18}ON_2$ besass auch nicht die typischen Eigenschaften eines Chinoxalins; es gab weder mit concentrirter Salzsäure, noch mit concentrirter Schwefelsäure die bekannten Farbreactionen der Chinoxalinderivate. In Folge dessen konnten wir den Körper auch nicht als einen echten Azinabkömmling ansprechen, wodurch auch die Formel I ausschied. In dieser Auffassung wurden wir durch die Beobachtung bestärkt, dass das Dihydrazon unseres Diketons die v. Pechmann'sche Osazonreaction¹⁾ nicht zeigte.

Somit schien uns schon bei Abschluss der unten beschriebenen Versuche (vor ca. 1 1/2 Jahren) die Formulirung des Condensationsproductes aus Isobutyrylchlorid als 1.3-Diketo-tetramethyl-cyclobutan,



der beste Ausdruck seines Verhaltens zu sein, womit besonders auch die Farblosigkeit (als 1.3-Diketon) sowie das Ausbleiben einer Eisen-chloridreaction im besten Einklang steht²⁾. Wir vermissten indessen einen directen Constitutionsbeweis; ein solcher wäre z. B. der Abbau zu einem bekannten Cyclobutanderivat, zu der Tetramethylen 2.4-dicarbonsäure³⁾, gewesen. Versuche zur Darstellung des hierzu erforderlichen Zwischenproductes, des Tetramethylcyclobutans, aus dem Diketon hat inzwischen Hr. L. Erdmann auf Veranlassung des Einen von uns begonnen; da der Durchführung derselben — schon mit Rücksicht auf das nicht leicht zugängliche Ausgangsmaterial — erhebliche Schwierigkeiten entgegenstehen, deren Ueberwindung noch einige Zeit erfordern wird, so wurde nach einer weiteren Darstellungsmethode des Diketons gesucht, die nicht nur ergiebiger sein, sondern auch in theoretischer Hinsicht keinen Zweifel darüber lassen sollte, dass die Bildung des Körpers durch Zusammentreten von zwei der zunächst entstandenen Molekülen $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO}$ erfolgt, wodurch ein weiterer Beweis für die Cyclobutan-Natur des Diketons beigebracht wäre. Ein

¹⁾ Manche zweifellose Osazone, wie das Benzilosazon und Glucosazon, geben die Osazonreaction auch nicht; indessen würde unser Körper als 1.2-Diketon dem Diacetyl an die Seite zu setzen sein, dessen Osazon die v. Pechmann'sche Reaction deutlich zeigt.

²⁾ Auch die relative Beständigkeit gegen Alkali lässt sich mit der Cyclobutanformel in Einklang bringen.

³⁾ Vergl. Ann. d. Chem. 208, 333, 256, 198 und Journ. chem. Soc. 73, 330 [1898].

geeignetes Material zur Lösung dieser Aufgabe war das α -Brom-iso-butyrylbromid, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Br})\cdot\text{CO}\cdot\text{Br}$; wenn bei der Chlorwasserstoffentziehung aus Isobutyrylchlorid der erforderliche Wasserstoff that-sächlich aus dem Methinrest und nicht aus den Methylgruppen entnommen wird, so muss durch Elimination der beiden Bromatome aus dem Bromisobutyrylbromid derselbe Körper entstehen, wie aus dem Isobutyrylchlorid. Als darauf hinzielende Versuche im Gange waren, erschien die schöne Arbeit von H. Staudinger¹⁾ über Ketene (Diphenylketen), die uns mit der Existenz einer Klasse von Körpern bekannt machte, die wir als Zwischenprodukte bei der Diketonbildung aus Isobutyrylchlorid angenommen hatten. Ohne auf eine Untersuchung des eigentlichen, aus dem Bromisobutyrylbromid entstehenden Dimethylketens, $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO}$, einzugehen, gelang es denn auch Hrn. Erdmann, nach einigen vergeblichen Versuchen unser Diketon aus dem gebromten Säurebromid mit seinen sämmtlichen Eigenschaften zu gewinnen, und zwar durch Entbromung mit Hülfe des Kupfer-Zink-Paars und folgender Destillation des Rohproduktes unter vermindertem Druck; hierüber hat der Eine von uns bereits im Anfang Februar d. J. kurz berichtet²⁾. Inzwischen haben Staudinger und Klever in Fortsetzung ihrer Untersuchungen über Ketene mitgetheilt³⁾, dass sie bei der Darstellung des Dimethylketens ebenfalls unser Diketon als Nebenprodukt erhalten haben. Aus diesen Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass das Diketotetramethylcyclobutan secundär aus dem zunächst gebildeten Keten durch Polymerisation entsteht, und dass ein Theil desselben sofort bei der Darstellung polymerisiert wird. Um zu sehen, ob die Kohlenstoffdoppelbindung des Ketens auch sonst Tendenz hat, mit ungesättigten Verbindungen unter Bildung von ähnlichen gesättigten Körpern zu reagiren, brachten wir das Rohprodukt der Entbromirung des Bromisobutyrylbromides mit Phenylisocyanat zusammen; tatsächlich entstand eine Verbindung $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{C}_7\text{H}_8\text{NO}$) vom Schmp. 239°, die wir als ein Analogon des Diketons, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$, auffassen, und über deren Eigenschaften später berichtet werden soll.

Nach diesen Ergebnissen ist wohl der Schluss berechtigt, dass auch bei der Chlorwasserstoffentziehung aus Isobutyrylchlorid mittels Triäthylamin zunächst das Keten $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CO}$ entsteht, welches dann mehr oder minder schnell in das dimolekulare Keton übergeht. Es

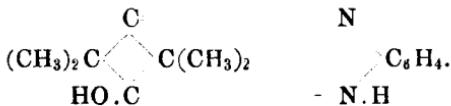
¹⁾ Diese Berichte 38, 1735 [1905].

²⁾ Vortrag auf der Zusammenkunft Stuttgarter und Tübinger Chemiker in Stuttgart am 11. Februar d. J.; vergl. Chemiker-Zeitung 30, 192—193, No. 18 [1906].

³⁾ Diese Berichte 39, 968 [1906].

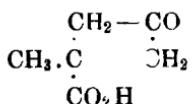
sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass wir uns vergeblich bemüht haben, bei der genannten Reaction an Stelle des theuren Triäthylamins mit Pyridin zum Ziel zu gelangen¹⁾. Nachdem Staudinger und Klever nunmehr gefunden haben, dass Ketene mit Tertiärbasen, wie Pyridin und Chinolin, Anlagerungsproducte bilden, dürfte der genannte Misserfolg erklärlich sein und mit der obigen Schlussfolgerung im Einklang stehen.

Endlich noch ein Wort über das oben erwähnte Condensationsproduct aus Diketotetramethylecyclobutan und *o*-Phenyldiamin, das aus den angeführten Gründen kein Chinoxalinderivat sein kann. Gemäss Analyse und Molekulargewichtsbestimmung hatte sich ein Mol. Diketon mit einem Mol. Diamin unter einmaligem Wasseraustritt verbunden; es musste also je eine freie Amino- und Keto-Gruppe durch die üblichen Agentien nachweisbar sein. Das war aber nicht der Fall, wenigstens versagten sowohl salpetrige Säure (die Bildung eines Azofarbstoffes blieb aus) als auch Phenylhydrazin bzw. Semicarbazid. Da der Körper jedoch bei energischer Behandlung mit Essigsäureanhydrid ein Acetyl derivat liefert, so vermuten wir eine aldolartige Bindung zwischen der restirenden Keto- und Amino-Gruppe, etwa im Sinne der folgenden Formel:



Ueber die Zulässigkeit dieser Annahme könnte erst eine Untersuchung über das Verhalten von *o*-Phenyldiamin gegen 1,3-Dikone Aufschluss geben.

Das Diketotetramethylecyclobutan (2,2,4,4-Tetramethylecyclobutandion-1,3) ist das erste Diketonder Cyclobutanreihe mit Keton-sauerstoff an den Ringkohlenstoffatomen; von Cyclobutanonen sind bisher nur die von Michael²⁾ dargestellten Ketocyclobutancarbon-säuren, deren einfachster Vertreter die Ketonsäure³⁾:



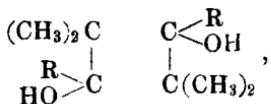
¹⁾ Merkwürdiger Weise hat uns Isobutyrylbromid, das gelegentlich an Stelle des Chlorides probirt wurde, bei der Condensation mit Triäthylamin sehr schlechte Resultate gegeben.

²⁾ Vergl. diese Berichte 33, 3741 [1900].

³⁾ Diese Berichte 33, 3741 [1900].

ist, bekannt geworden, sowie das Monoketocyclobutan (Sdp. 99–101°)¹⁾ von N. Kishner. Von Cyclobutanen, welche zwei Methylgruppen an einem Kohlenstoffatom enthalten, sind unseres Wissens bisher nur die als Pinonsäure, Pinsäure, Norpinsäure u. s. w. bezeichneten Oxydationsprodukte des Pinens²⁾ in der Literatur beschrieben worden.

Wir hoffen, durch Verbesserung der Ausbeute an Diketocyclobutan, sowie durch Verallgemeinerung der Reaction eine neue Reihe der bisher wenig studirten Tetramethylenabkömmlinge³⁾ erschliessen zu können; diesbezügliche Versuche sind im Gange, bei denen uns die Baeyer'schen Arbeiten in der Hexamethylenreihe als Vorbild dienen. Auch die Darstellung der homologen, d. i. tertiären Alkohole vom Typus:



haben wir in Angriff genommen.

Experimentelles.

Tetramethyl-diketocyclobutan, C₈H₁₂O₂.

Darstellung: Die Einwirkung von Triäthylamin auf Isobutyrylchlorid wurde nur in scharf getrockneten, hydroxylfreien Lösungsmitteln vorgenommen und zwar mit dem besten Erfolge in Schwefelkohlenstoff-Solution, in welcher das Condensationsprodukt löslich, das entstehende Hydrochlorid der Base dagegen unlöslich ist.

95 g Triäthylamin wurden in trocknem Schwefelkohlenstoff gelöst, in einen Kolben gebracht, der mit Rückflusss Kühler und Tropftrichter versehen war; aus letzterem tropfte langsam eine Lösung von 100 g Isobutyrylchlorid in Schwefelkohlenstoff zu der Base, während gleichzeitig ein gut getrockneter Wasserstoffstrom durch den Apparat geschickt wurde, um jede Luftfeuchtigkeit fern zu halten; Tropftrichter und Kühlrohr waren mit Chlorcalciumröhren verschlossen. Die Reaktionswärme ist meistens bald so gross, dass das Verdünnungsmittel in's Sieden geräth; gleichzeitig bildet sich ein honiggelber, compacter Niederschlag. Aeussere Kühlung ist meistens nicht erforderlich; da-

¹⁾ Aus α Bromtetramethylencarbonsäure; vergl. Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 37, 106 und Chem. Centralbl. 1905, I, 1220.

²⁾ Vergl. v. Baeyer, diese Berichte 29, 22, 326, 1912, 2789 [1896].

³⁾ Neuerdings haben Richard Willstätter und Wolfgang v. Schmädel einige neue Derivate des Cyclobutans -- auch ungesättigte -- dargestellt; vergl. diese Berichte 38, 1992 ff. [1905].

gegen muss die Reactionsmasse von Zeit zu Zeit kräftig durchgeschüttelt werden. Nachdem alles Säurechlorid zugegeben war, wurde noch etwas Verdünnungsmittel hinzugesetzt, eine Zeit lang auf dem Wasserbade gelinde erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde so schnell als möglich filtrirt, mit Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen und solange in einem Soxhlet-Apparat abwechselnd mit den genannten beiden Lösungsmitteln extrahirt, bis sie rein weiss war. Das Salz wurde dann in wenig Wasser gelöst, einmal mit Aether durchgeschüttelt, worauf die wässrige Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand bei 135° getrocknet wurde; letzterer war farb- und geruchlos. Die Ausbeute an reinem Triäthylaminhydrochlorid betrug 123 g (95 pCt. der Theorie).

Die vereinigten Schwefelkohlenstoff-Aether Extracte setzten beim Stehen in der Regel noch einige Krystalle Hydrochlorid ab; wenn das rothbraune Filtrat auf Zugabe eines Tropfens Triäthylamin nicht mehr getrübt¹⁾ wurde, liess man dasselbe im Vacuumexsiccatore bei gewöhnlicher Temperatur in flachen Schalen verdunsten: es hinterblieben schliesslich grosse, durchsichtige Krystalle, die in einer syrhopösen Masse eingebettet waren. Die Krystallabscheidung konnte durch Zugabe von Petroläther vermehrt werden; schliesslich wurden die festen Anteile filtrirt, mit Petroläther gewaschen und im Vacuum über Paraffin getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch zweimalige vorsichtige Sublimation entweder zwischen zwei Uhrgläsern oder noch besser in einer Glasschale, die durch eine durchlöcherte Wand von Filtrirpapier von einem daran gesetzten Trichter getrennt war. Auf diese Weise wurden farblose Prismen erzielt, die oft eine Länge von mehreren Centimetern hatten. Die Ausbeute betrug in dem geschilderten Versuch 12 g, d. s. 18.3 pCt. der Theorie²⁾; dieselbe konnte neuerdings bei systematischer Aufarbeitung grösserer Mengen noch gesteigert werden.

¹⁾ Eventuell muss noch einmal filtrirt werden.

²⁾ Die Ausbeute wird hauptsächlich durch ein öliges Nebenproduct herabgedrückt, das sich in dem Petroläther-Filtrat befindet, und dessen Auftreten unvermeidlich zu sein scheint; dasselbe zeigt keinen constanten Siedepunkt. Bei der Fractionirung wurden die Hauptmengen des Oels zwischen 148—154° und zwischen 165—185° aufgefangen; dieselben bestanden im wesentlichen aus Isobuttersäure (Sdp. 153.5°) bzw. aus Isobuttersäureanhydrid (Sdp. 179°). Eine dritte Fraction sott zwischen 185° und 220°, war gelb gefärbt, hatte einen eigenartigen Geruch und liess auf Zugabe von Ligroin eine geringe Menge farbloser, seidenglänzender Nadeln fallen, die zum Theil bei 115° sinterterten, aber erst bei 250° unter Zersetzung und Braufärbung schmolzen. Mitunter findet sich auch etwas Diketon in den Destillaten.

Eigenschaften: Das so gewonnene Tetramethyl-diketo-cyclobutan ist vor allem durch den eigenthümlichen, zugleich an Menthol und Campher erinnernden Geruch, sowie durch eine ausserordentliche Flüchtigkeit ausgezeichnet; die Substanz geht sogar mit Aether- und Schwefelkohlenstoff-Dämpfen über und sublimirt mit grösster Leichtigkeit. Die Krystallisationsfähigkeit ist ebenfalls, wie schon erwähnt, eine bedeutende; die sublimirten Krystalle sind mehr nadelförmig, die aus Lösungsmitteln gewonnenen derb prismatisch. Das Diketon ist in Wasser ziemlich schwer löslich, in Ligroin unlöslich, in den übrigen organischen Solventien dagegen mehr oder weniger leicht löslich, vor allem in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol. Alkalicarbonate lösen nur schwierig, während fixe Alkalien Lösung bewirken, aus welcher beim Ansäuern keine Fällung mehr erfolgt¹⁾. Mit Eisenchlorid giebt das Keton weder in alkoholischer, noch in wässriger Lösung eine Färbung; eine Eisessiglösung entfärbt Brom nicht; auch entfärbt eine alkalische Lösung des Körpers Permanganat nicht. Der Schmelzpunkt liegt bei 115—116° unter gleichzeitig beginnender Sublimation.

Für die Analyse wurde ein dreimal sublimirtes Präparat verwendet:

0.1874 g Sbst.: 0.4699 g CO₂, 0.1439 g H₂O. — 0.1686 g Sbst.: 0.425 g CO₂²⁾.

C₄H₆O. Ber. C 68.57, H 8.57.
Gef. » 68.40, 68.70, • 8.60.

Die qualitative Probe ergab Abwesenheit von Stickstoff und Halogenen.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der kryoskopischen Methode in Benzollösung ausgeführt.

0.3394 g Sbst. bzw. 0.5954 g Sbst. in 25.92 g thiophenfreiem Benzol ergaben Gefrierpunktsdepressionen von 0.504° bzw. 0.885°.

(C₄H₆O)₂. Ber. M 140. Gef. M 127.2.

Mit Ammoniak reagirt das Diketon beim Erhitzen auf 120—130° im Bombenrohr. Durch Ausschütteln mit Aether gewinnt man ein schön krystallisirtes Product, das absolut geruchlos ist und gegen 108° schmilzt. Die nähere Untersuchung dieses Körpers steht noch aus.

¹⁾ Beim Erhitzen mit 20-prozentiger Kalilauge im Bombenrohr auf etwas über 100° löst sich ein Theil auf, während eine ölige Schicht auf der Lauge bleibt; obwohl letztere noch intensiv nach dem Diketon riecht, gelingt es nicht, dasselbe wieder aus dem Oel in festem Zustande zu gewinnen. Die alkalische Flüssigkeit giebt beim Ansäuern keinen Niederschlag.

²⁾ Das Wasser ging verloren.

Dioximido-tetramethyl-cyclobutan (Dioxim), $C_8H_{14}N_2O_2$.

0.5 g Diketon wurden in wenig Alkohol gelöst und mit einer concentrirten wässrigen Auflösung von 1 g Hydroxylaminhydrochlorid versetzt; nach dreitägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann das ungefähr gleiche Volumen Wasser hinzugegeben und nochmals 1 Tag stehen gelassen: es hatten sich dann in der Flüssigkeit schöne, farblose Krystalle abgeschieden, die aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurden. Die Ausbeute betrug 0.43 g.

0.1355 g Sbst.: 19.8 ccm N (21°, 737 mm).

$C_8H_{14}N_2O_2$ (Dioxim). Ber. N 16.50. Gef. N 16.45.

$C_8H_{13}NO_2$ (Monoxim). » » 9.03.

Das Dioxim des Diketotetramethylcyclobutans schmilzt bei 281° (uncorr.); es ist unlöslich in Aether und Wasser, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Methyl- und Äthyl-Alkohol. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in sehr schönen, farblosen Blättchen, jedoch bleibt der grössere Theil in der alkoholischen Mutterlauge gelöst und fällt erst auf Zusatz von Wasser heraus. Das Auftreten eines Monoxims konnte unter den geschilderten Bedingungen nicht beobachtet werden¹⁾.

Bisphenylhydrazon des Diketo-tetramethyl-cyclobutans,
 $C_{20}H_{24}N_4$.

1 g Diketon wurde in eisessigsaurer Lösung mit 2 g Phenylhydrazin versetzt: es schied sich sofort ein gelblich weißer, krystalinischer Körper aus, sodass das Ganze zu einem Krystallbrei erstarnte. Nach Zugabe von etwas Eisessig wurde ca. 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, worauf Wasser (50 ccm) hinzugefügt und nochmals 10 Minuten lang erwärmt wurde. Das abgesaugte Reactionsproduct wurde zweimal aus 96-prozentigem Alkohol umkristallisiert; die rothbraun gefärbte Mutterlauge liess auf Zusatz von Wasser den Rest des Hydrazons in fast farblosen Flocken ausfallen.

Das Dihydrazon bildet schöne, farblose Blätter, die sich beim Liegen an der Luft schwach röthlich färben und in Aether löslich sind; der Schmelzpunkt liegt bei 207—208°.

¹⁾ Lässt man unter denselben Bedingungen salzaures Hydroxylamin auf 1.4-Dimethyl-3.5-diketo-hexamethylen (vergl. theoret. Theil) einwirken, so erhält man ein Oxim, das aus viel Alkohol in kleinen, farblosen Krystallen herauskommt und bei 245° (uncorr.) schmilzt, um sich gleich darauf unter Gasentwicklung zu zersetzen; aus 0.3 g Diketon entstanden 0.18 g Oxim.

0.1547 g Sbst.: 0.4247 g CO₂, 0.1059 g H₂O. — 0.1499 g Sbst.: 22.6 ccm N (10.6°, 734.5 mm).

C₂₀H₂₄N₄ (Dihydrazon). Ber. C 75.00, H 7.50, N 17.50.
Gef. » 74.87, » 7.65, » 17.51.

Ein Monohydrazon C₁₄H₁₈ON₂ würde 73.04 pCt. Kohlenstoff, 8 pCt. Wasserstoff und 12.2 pCt. Stickstoff verlangen. Da der Körper sauerstofffrei ist (die Summe an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff beträgt 100.03 pCt.), so enthält das angewandte Keton zwei Sauerstoffatome in Form von Carbonylgruppen. Die Ausbeute an reinem Product beträgt 0.6 g aus 1 g Diketon.

Das Diketotetramethylcyclobutan-diphenylhydrazon zeigt die von Pechmann'sche Osazonreaction nicht, denn wenn man dasselbe mit Alkohol befeuchtet, nach Zugabe von zwei Tropfen Eisenchlorid gelinde erwärmt und dann mit Aether überschichtet, so wird letzterer nur schwach rothbraun gefärbt; bei Anwendung von Kaliumbichromat trat zwar eine Rotfärbung auf, diese ging aber nicht in den Aether über¹⁾.

Disemicarbazone des Diketo-tetramethyl-cyclobutans,
C₁₀H₁₈N₆O₂.

1 g Diketon wurde in alkoholischer Lösung mit einer concen-trirten, wässrigen Solution von 1.6 g Semicarbazidhydrochlorid und einer alkoholischen Lösung von 1.4 g Kaliumacetat versetzt. Das Gemisch blieb zunächst klar; als sich nach mehrätigem Stehen Kry-ställchen abgesetzt hatten, wurde so lange Wasser zugegeben, als noch Bildung eines Niederschlaes erfolgte. Das mit Wasser gewaschene Rohproduct begann bei 282° zu sintern und schmolz bei 298° unter lebhafter Gasentwickelung. Die Ausbeute betrug 1.6 g.

Für die Analyse wurde das Semicarbazone zunächst dreimal mit heissem Alkohol extrahirt, wobei nur ein geringer Theil in Lösung ging, der beim Erkalten wieder ausfiel. Der ungelöst gebliebene Theil wurde dann aus siedendem Eisessig umkristallisiert und bei 100° getrocknet.

0.1469 g Sbst.: 43.2 ccm N (21°, 736 mm).

C₁₀H₁₈N₆O₂ (Disemicarbazone). Ber. N 33.07. Gef. N 33.06.

Ein Monosemicarbazone C₉H₁₅N₃O₂ würde 21.32 pCt. Stickstoff verlangen. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, auch in Methyl- und Aethyl-Alkohol, sowie in Chloroform und Schwefel-kohlenstoff wenig löslich. Aether, Ligroin, Benzol, Aceton und Pyri-

¹⁾ Derselbe nahm eine schwach rotbraune Färbung an.

din lösen überhaupt nicht. Das einzige gute Lösungsmittel ist warmer Eisessig, aus dem das Semicarbazone aber nur zum Theil beim Erkalten herauskrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 296—297°.

Einwirkung

von *o*-Phenyldiamin auf Diketo-tetramethyl-cyclobutan.

2 g frisch sublimirtes Diketon wurden in 96-procentigem Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und mit einer concentrirten, wässrigen Auflösung von 2.05 g *o*-Phenyldiaminchlorhydrat versetzt, welcher eine Solution von 0.8 g Aetzkali zugefügt wurde. Die Mischung blieb zunächst klar, beim Umschütteln fiel indessen eine grössere Menge farbloser, glänzender Blättchen aus. Das neutrale Gemisch wurde, mit etwas Alkohol versetzt, einige Zeit sich selbst überlassen; es wurde dann Kalilauge zugegeben, wobei die Farbe der überstehenden Flüssigkeit von orange nach hellgelb umschlug. Da die Reactionsmasse noch deutlich nach unverändertem Diketon roch, wurde sie auf dem Wasserbade gelinde erhitzt, wobei Lösung erfolgte, aus welcher nach dem Erkalten wieder farblose Blättchen ausfielen. Dieselben zeigten nach dem Waschen mit Wasser den Schmp. 248° und wurden zweimal aus siedendem Aethylacetat umkrystallisiert. Die so gewonnenen silberglänzenden Blättchen schmolzen bei 248—249°. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.1598 g Sbst.: 0.4289 g CO₂, 0.1149 g H₂O. — 0.129 g Sbst.: 14.2 ccm N (21°, 736.5 mm). — 0.1295 g Sbst.: 14.4 ccm N (25°, 733.5 mm).

C₁₄H₁₆N₂ (Chinoxalin). Ber. C 79.24, H 7.56, N 13.2.

C₁₄H₁₈ON₂ (C₁₄H₁₆N₂.H₂O). » » 73.04, » 7.83, » 12.2.

Gef. » 73.20, » 8.04, » 12.4, 12.3.

Um festzustellen, ob die Substanz Krystallwasser enthielt oder nicht, wurde sie mehrere Stunden bei 150—160° getrocknet. Der Gewichtsverlust war sehr gering und war offenbar nur auf geringfügige Zersetzung und Verflüchtigung des Productes zurückzuführen¹⁾. That-sächlich führte die Analyse zu demselben Resultat wie oben.

0.167 g Sbst.: 0.4484 g CO₂, 0.1236 g H₂O. — 0.1372 g Sbst.: 15 ccm N (16°, 732 mm).

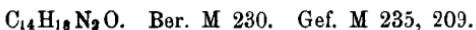
C₁₄H₁₈ON₂. Ber. C 73.04, H 7.83, N 12.2.

Gef. » 73.20, » 8.20, » 12.4.

Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode in Phenol:

¹⁾ Am oberen Theil des Wägegläschens fanden sich Spuren eines farblosen Sublates; die Hauptmenge hatte sich schwach bräunlich gefärbt.

0.1594 g Sbst. in 20.31 g Phenol: 0.25° Gefrierpunktsdepression. —
0.4466 g Sbst.: 0.79° Gefrierpunktsdepression.



Das Condensationsproduet aus Diketotetramethylen und *o*-Phenylendiamin ist unlöslich in Ligroïn und Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, schwerer löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Essigester. Säuren, auch Essigsäure, lösen spielend, wobei aber keine Färbung zu beobachten ist. Auch die sonstigen Chinoxalin-Reaktionen blieben aus: weder mit Zinn und Salzsäure, noch mit Zinnchlorür und Salzsäure traten Färbungen auf, eine salzaure Lösung gab mit Platinchlorid kein schwer lösliches Doppelsalz (auch auf Zugabe von Methylalkohol nicht). Auf Zusatz von wässriger Oxalsäure zu einer alkoholischen Lösung des Productes erfolgt kein Niederschlag eines schwer löslichen Oxalates. Andererseits lässt sich der Körper nicht diazotiren; wenigstens trat nach Zugabe von Nitrit zu der salzauren Lösung und Hinzufügen einer alkalischen Lösung von Resorcin oder Naphtol keine Farbstoffbildung ein; die Substanz reagirt auch nicht mit Phenylhydrazin, wohl aber mit siedendem Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat. Nach dem Eingiessen in Wasser und nach zweimaligem Umkristallisiren des erhaltenen Niederschlages aus Alkohol gewinnt man ein in feinen Nadeln krystallisirendes Acetylproduct vom Schmp. 150—151°.

**Darstellung des Diketo-tetramethyl-cyclobutans
aus α -Brom-isobutyrylbromid
(nach Versuchen von L. Erdmann).**

100 g Bromisobutyrylbromid (nach dem Volhard'schen Verfahren gewonnen) wurden in einem mit Rückflusskühler und Chlorcalciumrohr versehenen Kolben mit 500 ccm absolutem Aether vermischt und darauf mit frisch verkupferten und scharf getrockneten Zinkspänen versetzt; die anfangs stürmische Reaction wurde zunächst durch äussere Kühlung gemässigt und später durch sehr gelindes Erwärmen so lange unterstützt, bis der Geruch des Säurebromides verschwunden war. Der gelb gefärbte Aether wurde dann ohne äussere Wärmezufuhr unter vermindertem Druck abgezogen und der syrupöse Rückstand wiederholt mit niedrig siedendem Ligroïn ausgeschüttelt; nachdem letzteres wieder möglichst im Vacuum entfernt war, gingen unter 50 mm Druck bei 70—80° farblose Krystalle neben einem klaren, gelblichen Oel über. Erstere wurden durch Filtration isolirt, auf Thon ausgepresst und durch Sublimation gereinigt. Das Product besaß den eigenartigen Geruch des aus dem Isobutyrylchlorid gewon-

nenen Diketons, zeigte auch denselben Schmelzpunkt (115°) und gab bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

0.0631 g Sbst.: 0.1588 g CO₂, 0.0848 g H₂O.

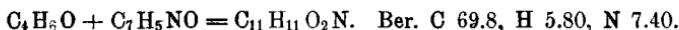
C₈H₁₂O₂. Ber. C 68.57, H 8.60.

Gef. » 68.60, » 8.52.

Es sei erwähnt, dass an Stelle von verkupfertem Zink auch molekulares Silber verwendet wurde, und zwar sowohl in Aether- als auch in Ligroin-Lösung; die Reaction geht langsamer vor sich und muss durch gelindes Erwärmen befördert werden; um dem Säurebromid stets wieder eine frische Oberfläche zu bieten, wurde das Silber mit trocknem Seesand gemischt und häufig und kräftig durchgeschüttelt. Die erhaltenen Lösungen können direct auf Diketon verarbeitet werden, da die lästige Entfernung des Bromzinks fortfällt.

Dass die nach beiden Verfahren gewonnenen Entbromirungsprodukte gleichwerthig waren, ging auch daraus hervor, dass aus den betreffenden Lösungen dasselbe Condensationsproduct mit Phenylisocyanat¹⁾ vom Schmp. 239° gewonnen werden konnte.

0.1155 g Sbst.: 0.296 g CO₂, 0.0586 g H₂O. — 0.103 g Sbst.: 13 ccm N (15°, 740 mm).



Gef. » 69.9, » 5.68, » 7.23.

Das Bromisobutyrylbromid reagirt auch mit Tertiärbasen, wie Pyridin und Triäthylamin, sehr heftig; die Aufarbeitung der Reactionsmasse bereitet indessen Schwierigkeiten.

A n h a n g.

Wir haben schliesslich die Molekularrefraction des Diketotetramethylcyclobutans bestimmt, um zu sehen, ob die gesättigte Natur desselben, die sich schon aus dem chemischen Verhalten ergiebt, auch in den optischen Constanten zum Ausdruck kommt. Zu dem Zweck wurde der Brechungsindex des Diketons in Benzollösung bestimmt, und zwar bei 15° (mit dem Pulfrich'schen Apparat).

0.5033 g Sbst. (in 8.3492 g thiophenfreiem Benzol):

$$n_D^{15} = 1.4991 \text{ und } d_{15} = 0.8875.$$

Daraus berechnet sich nach der Lorenz-Lorentz'schen Formel die spezifische Refraction der Lösung zu 0.3309.

¹⁾ Auch Phenylsenföl liefert ein gut charakterisiertes Condensationsproduct; während aber das Reactionsproduct aus Phenylisocyanat beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Componenten sofort ausfällt, erhält man den Körper aus Phenylsenföl erst beim Verdunsten der ätherischen Solution.

Das angewandte Lösungsmittel (thiophenfreies Benzol) zeigte $n_D^{15} = 1.504$ and $d_{15} = 0.8847$.

Hieraus berechnet sich nach der Gleichung¹⁾

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_1} = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{100} + \frac{n_x^2 - 1}{n_x^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_x} \cdot \frac{p}{100}$$

die specifische Refraction des Diketons zu 0.2674; da das Mol.-Gewicht desselben 140 ist, so folgt daraus eine Molekularrefraction = 37.4.

Andererseits berechnet²⁾ sich aus der oben discutirten Structurformel der Verbindung $C_8H_{12}O_2$ eine Molekularrefraction von 37.2. Beobachtung und Rechnung zeigen genügende Uebereinstimmung.

Tübingen, im März 1906.

254. John B. Ekeley: Ueber ein zweites α, δ -Dihydrochinoxalin.

(Eingegangen am 19. März 1906.)

Gemeinschaftlich mit R. J. Wells³⁾ habe ich vor einigen Monaten gezeigt, dass, wenn *o*-Phenyldiamin mit Aceton oder mit Mesityloxid bei Gegenwart von trocknem Chlorwasserstoffgas reagirt, eine Condensation stattfindet, die zu einem neuen Dihydrochinoxalin führt. Die so gewonnene Verbindung war auch aus dem Grunde interessant, weil sie den ersten isolirbaren Vertreter einer theoretisch möglichen

Dihydrochinoxalinreihe $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{NH.C.R} \\ \text{--} \\ \text{NH.C.R}' \end{array}$ darstellt, die zwei Imidgruppen enthält.

Man konnte deshalb erwarten, weitere Repräsentanten dieser Reihe zu gewinnen, wenn man andere *o*-Diamine benutzte. Mehrere Versuche mit *o*-Diaminen, die ein substituirtes Wasserstoffatom im Benzolkern enthielten, wie *o*-Toluyldiamin und *p*-Aethoxy-*o*-phenyldiamin, verliefen jedoch resultatlos, weil bei der Reaction eine sormerkliche Verharzung eintrat, dass keine Base mehr isolirt werden

¹⁾ In derselben bedeuten n_1 und d_1 Brechungsindex bzw. Dichte der Lösung, n_2 und d_2 Brechungsindex bzw. Dichte des Benzols, p den Procentgehalt des gelösten Stoffes in der Lösung, n_x bzw. d_x den gesuchten Drehungsindex bzw. die gesuchte Dichte des Diketons.

²⁾ Hierzu dienten die von Conrady für Natriumlicht berechneten Atomrefractionen des einfach gebundenen Kohlenstoffes (2.501), des Wasserstoffes (1.051) und des Carbonylsauerstoffes (2.287); vergl. Zeitschr. für physikal. Chem. 3, 210 [1889].

³⁾ Diese Berichte 38, 2259 [1905].