

Noch sei erwähnt, daß beim Erhitzen der beiden Komponenten für sich allein, ohne Essigsäureanhydrid, der grüne Körper nicht erhältlich ist.

Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol, Aceton oder Eisessig mit smaragdgrüner Farbe. Auf Zugabe von verdünnter Salzsäure zu diesen Lösungen scheidet sich der Körper in grauvioletten Flocken aus, vermutlich ein salzaures Salz, das beim Auswaschen mit viel Wasser wieder die grüne, ursprüngliche Farbe annimmt. Erhitzt man die grüne, alkoholische Lösung des Körpers mit Zinkstaub, so bleibt die grüne Farbe bestehen — ein Zeichen, daß sie nicht etwa nur durch eine beigemengte Verunreinigung hervorgerufen wird.

Kondensation mit Phthalsäure-anhydrid.

Auch hiermit kondensiert sich das α -Methyl-*m*-nitro-benzimidazol beim Erwärmen. Es wird so ein äußerst schwer lösliches, gelbliches Kondensationsprodukt erhalten, das sich nur durch konzentrierte Schwefelsäure mit rotgelber Farbe in Lösung bringen ließ. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Körper unverändert wieder ab als gelblichgrüne Flocken.

Zürich, Universitätslaboratorium.

289. G. Schroeter: Über die Beziehungen zwischen den polymeren Ketenen und dem Cyclobutan-1,3-dion und seinen Derivaten.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Kgl. Tierärztl. Hochschule in Berlin.]
(Eingegangen am 7. Oktober 1916.)

Die systematische Durcharbeitung und die Vertiefung der Kenntnis der Polymerie, d. i. der Fähigkeit der Moleküle, sich mit einander zu Polymolekülen zu verbinden, scheint mir für die Fortentwicklung der chemischen Forschung von ebenso großer Bedeutung zu sein, wie die Bestrebungen, die chemischen Atome in einfachere Bestandteile zu zerlegen. Diese beiden Forschungsrichtungen müssen sich ergänzen zur Vervollkommenung unserer Vorstellungen über den gesamten Stoffumsatz.

Arbeiten, welche in den letzten Jahren im hiesigen Institut ausgeführt sind, haben auf mehreren Gebieten zu Betrachtungen über Polymerie geführt. Dabei ist mir zweifelhaft geworden, ob es zweckmäßig ist, für komplexe chemische Verbindungen in dem Maße uni-

täre Strukturformeln aufzustellen und anzunehmen, wie es zurzeit geschieht. Für die polymeren Aldehyde, wie Paraformaldehyd, Paraldehyd, Parachloral, für die polymeren Olefincarbonsäuren, wie Truxill-säure, für die polymeren Diolefincarbonsäuren¹⁾, für die Cyanursäuren und andere polymere Cyanverbindungen, für die polymeren Salicylide, die polymeren Pyrrole usw. hat man unitäre, ringförmige Formulierungen aufgestellt.

Ringformeln werden meist dann bevorzugt, wenn Polymere aus Molekülen derselben Art hervorgegangen sind, während man bei Polymeren, die sich aus verschiedenen Molekülen zusammensetzen, zu der Aufstellung unitärer Formeln weniger schnell bereit war. Jedoch hat bekanntlich auch dieses Gebiet in jüngerer Zeit eine rege Entwicklung in dieser Richtung dadurch genommen, daß man für einzelne Atome neben den normalen Valenzen Nebervalenzen gefordert hat, um mit deren Hilfe Doppelsalze und andere Doppelverbindungen in unitärer Weise zu formulieren; die anderen Atome eines solchen Komplexes lagern sich nach dieser Anschauung um ein Zentralatom herum. Diese Hypothese hat sich in den Händen Werners und seiner Schule als fruchtbare Arbeitshypothese erwiesen und zu bedeutsamen experimentellen Entdeckungen geführt.

Es ist aber m. E. die andere Auffassung der Moleküllaggregate nicht aufzugeben, daß die einfachen Moleküle in Komplexen ihre Selbstständigkeit nicht verlieren, sondern daß die Moleküle als Resultante aller in ihrem Atomverbande chemisch wirksamen Kräfte Kraftlinien aussenden, deren Wirkung den Valenzen der Atome als Molekularvalenzen selbstständig an die Seite gestellt werden können; diese Molekularvalenzen vermitteln die Vereinigung der einzelnen Moleküle eines polymeren Moleküls oder Polymoleküls.

Vielelleicht ist die systematische Verfolgung solcher Vorstellungen geeignet, unsere Anschauungen über die Ursachen der optischen Aktivität auf eine breitere Basis zu stellen, als sie die bisher allein herrschende Hypothese der asymmetrischen Atome oder asymmetrischen unitären Moleküle bietet; man wird vielleicht die optische Aktivität auch von der Asymmetrie der Molekularvalenzen bei Polymolekülen herleiten können. — Auch für andere physikalische Eigenschaften würden dergleichen Vorstellungen noch mehr als bisher in Betracht zu ziehen sein.

Wie es Atome gibt, welche keine chemische Valenz haben, nämlich die Edelgase, so wird es Moleküle geben, in denen die intramolekulare Absättigung der chemischen Kräfte eine weitgehende ist; andere

¹⁾ B. 35, 2131 [1902].

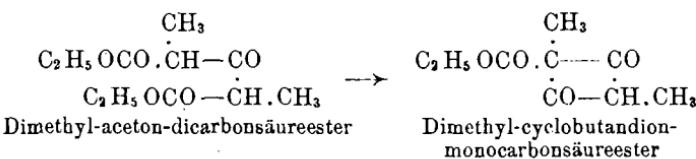
Moleküle besitzen einen Gesamtüberschuß an peripheren Außenkräften, der sich durch Bindung weiterer Moleküle äußert, ohne daß sich die Struktur der Einzelmoleküle in sich wesentlich ändert; in wieder anderen Fällen werden der Anziehung der Moleküle unter einander mehr oder weniger schnell eine Verschmelzung in unitäre Moleküle und event. ein neuer Zerfall in neue Moleküle folgen gemäß den bekannten Vorstellungen Kekulés.

Die Auffassung eines Moleküllaggregates als unitäres Molekül kann dann als widerlegt gelten, wenn ein unitäres Molekül von der für das Aggregat bisher angenommenen Struktur nach einer unserer wohl-durchgearbeiteten synthetischen Methoden hergestellt und als verschieden von jenem charakterisiert wird.

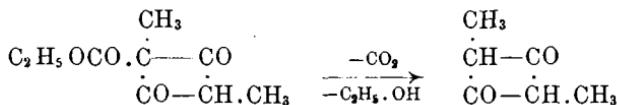
Es finden sich nun in meinen und anderer Forscher Versuchsergebnissen Fälle, in denen die Verschiedenheit Isomerer so aufzufassen ist, daß das eine Isomere ein Polymolekül, das andere ein unitäres Molekül darstellt.

Eines dieser Beispiele bieten die dimeren Ketene im Vergleich mit den Cyclobutan-1,3-dionen.

Vor etwa 10 Jahren¹⁾ habe ich in Gemeinschaft mit K. Stassen gezeigt, daß *symm.* Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester durch kalte konzentrierte Schwefelsäure unter Alkohol-Abspaltung zu Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester kondensiert wird:



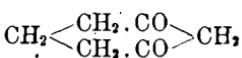
Der Beweis für diese Strukturauffassung wurde durch hydrolytische Spaltung des Kondensationsproduktes zu Dimethyl-cyclobutandion erbracht:



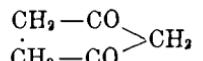
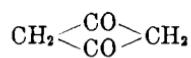
Das Dimethyl-cyclobutandion, welches später in besserer Ausbeute als bei den anfänglichen Versuchen erhalten wurde, ist durch ein Monophenylhydrazon und ein Dioxim charakterisiert worden; auch ist dieselbe Reaktionsfolge auf Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester, auf Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-dimethyl- und -diäthylester, sowie auf Diallyl-aceton-dicarbonsäureester angewendet worden. Alle auf diese

¹⁾ B. 40, 1604 [1907].

Weise erhaltenen Cyclobutan-1.3-dion-Derivate haben den Charakter starker einbasischer Säuren; sie leiten sich von einem niederen Ringhomologen des Dihydro-resorcins und des Cyclopentan-1.3-dions, dem Cyclobutan-1.3-dion ab:



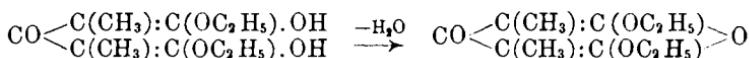
Dihydro-resorcin

Cyclopentan-1.3-dion¹⁾

Cyclobutan-1.3-dion

und ähneln dementsprechend in vieler Beziehung jenen höheren Ringhomologen.

Der Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäureester ist, wie hier bemerkt sei, nicht das einzige Kondensationsprodukt des Dimethyl-aceton-dicarbonsäureesters durch Schwefelsäure, sondern letztere wirkt zum Teil, namentlich wenn sie in Form von Monohydrat angewendet wird, auch Wasser abspaltend, und es bildet sich neben dem sauren Hauptprodukt ein schwach basisches Nebenprodukt, nämlich Diäthoxy-dimethyl-pyron; aus dem Dimethylester wurde ebenso Dimethoxy-dimethyl-pyron erhalten, beides wohlkristallisierende, beständige Substanzen, welche als Anhydride einer ketonoiden Nebenform der Aceton-dicarbonsäureester zu betrachten sind, entsprechend ihrer Entstehung nach folgendem Schema:



Ketenoide Nebenform des Aceton-dicarbonsäureesters

Diäthoxy-dimethyl-pyron.

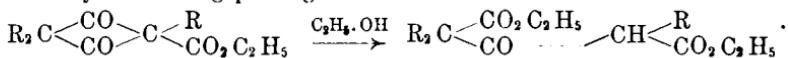
Mit anhydridhaltiger Schwefelsäure wurde aus Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester zuweilen ein wohlkristallisierendes Produkt, welches aus wäßrigem Aceton umkristallisierbar war und dann den Schmp. 67—68° zeigte, erhalten; dieses Produkt zerfloß im Exsiccator innerhalb weniger Stunden, nur in Kältemischung kann es längere Zeit aufbewahrt werden. Es ist schwefelsäurehaltig und vielleicht eine esterartige Verbindung einer Enolform des Aceton-dicarbonsäureesters mit Schwefelsäure.

Als cyclische β -Diketone sind die das Hauptprodukt der Kondensation bildenden Abkömmlinge des Cyclobutan-1.3-dions der Ringspaltung zugänglich. Letztere tritt schon beim Kochen mit Wasser, bei den Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureestern auch bei der Behandlung mit Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur auf, wobei Derivate der Dialkyl-aceton-dicarbonsäuren erhalten werden.

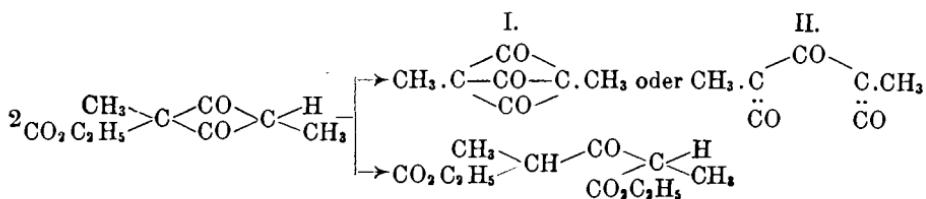
¹⁾ Nur in Form seiner Benzoderivate, nämlich des Indan- α,γ -dions und seiner Homologen, bekannt.

Alkalosalze der Dialkyl-cyclobutandion-Derivate entstehen, wenn letztere mit Natronlauge, Soda usw. in Berührung kommen. Es ist wahrscheinlich, daß die Dionform hierbei in die Enolform übergeht; denn wenn man Äther- oder Benzol-Lösungen der Dialkyl-cyclobutandione oder deren Monocarbonsäureester mit Natrium- oder Kaliummetall behandelt, so findet in der Kälte keine, in der Wärme nur äußerst träge Einwirkung statt, woraus geschlossen werden darf, daß den krystallinischen Substanzen und ihren Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln die Diketonform, den Salzen die Enolform entspricht. Die den Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureestern entsprechenden Natriumsalze werden auch durch Kochen mit überschüssigem alkoholischem Natriumalkoholat nicht aufgespalten, während durch Kochen mit wäßrigen Alkalien, besonders mit konzentrierten Barytlösungen, der Ring teilweise gespalten, zum größeren Teil aber unter Erhaltung des Ringes, wie oben dargetan, die Carboxalkylgruppe abgespalten wird.

Setzt man den Lösungen der Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester in alkoholischem Natriumalkoholat aber Halogenalkyle zu, so tritt auch hier sehr glatt Ringspaltung zu Trialkyl-aceton-dicarbonsäureestern ein, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt werden wird. Die hierbei wohl als Zwischenprodukte anzunehmenden Trialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester sind bisher nicht erhalten worden; sie erleiden wohl alsbald nach ihrer Entstehung alkoholytische Ringspaltung:



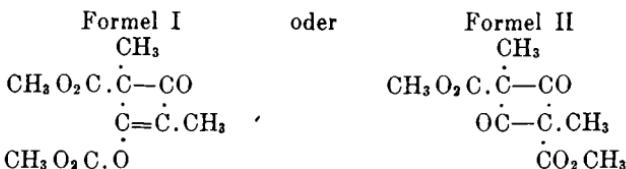
In der Hitze werden anscheinend auch die Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonester selbst durch Alkohol in ähnlicher Weise gespalten; hierfür spricht das eigenartige Verhalten, z. B. des Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylesters bei der Destillation im Hochvakuum: Eine Hälfte der Moleküle wird dabei in Diäthyl-aceton-dicarbonsäureester, die andere Hälfte in ein nicht destillierbares Harz verwandelt. Dies ist so erklärbar, daß der Dion-carbonester entweder unmittelbar oder nach Umlagerung Alkohol abspaltet unter Bildung von Produkt I oder II und der abgespaltene Alkohol die zweite, noch unveränderte Hälfte der Moleküle des Dionesters zu dem Diäthyl-aceton-dicarbonester aufspaltet gemäß folgendem Schema:



Die Produkte I oder II werden dann der weiteren Polymerisation anheimfallen.

Dagegen gelingt es leicht, aus den Natriumsalzen oder aus Pyridinlösungen der Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester mit Chlorkohlensäureester Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester zu erhalten; diese Dicarbonsäureester sind sowohl bei dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe, als bei Hochvakuum unzersetzt destillierbar, was für den Vergleich mit den dimeren Ketenderivaten wichtig ist.

Es kann zweifelhaft erscheinen, ob diese Dicarbonsäureester, von denen der Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester schön krystallisiert ist, sich von der Enol- oder von der Diketonform ableiten, ob also z. B. dem genannten Dimethylester

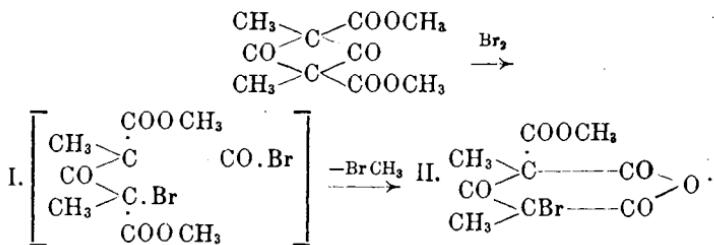


zukommt.

Gegen Wasser ist letzterer Ester recht beständig; selbst wenn man ihn viele Stunden mit heißem Wasser intensiv verröhrt, krystallisiert beim Erkalten zum größten Teil der unveränderte Ester wieder aus, nur ein kleiner Teil wird weitgehend gespalten; auch dieses Verhalten ist für den Vergleich mit den dimeren Ketenen wichtig. Durch alkoholische Natriumalkoholatlösung wird der Dicarbonsäureester glatt schon in der Kälte unter Abspaltung der Carbomethoxylgruppe wieder in das Natriumsalz des Dimethyl-cyclobutandion-monocarbonsäureesters verwandelt. Diese Spaltung läßt sich aus beiden Formeln gleich gut erklären: bei der Enolformel (I.) durch die normale Spaltung eines Kohlensäurederivates, bei der Diketonformel (II.) durch »Ketonspaltung«; denn daß die Carboxalkylgruppe auch eines Diketoncarbonsäureesters mit quartärem C-Atom unter Bildung eines Enol-Natriumsalzes leicht, dann aber die weitere Verseifung und Spaltung des gebildeten Salzes schwieriger vor sich geht, ist eine bekannte, bei solchen Atomgruppierungen häufig gemachte Erfahrung.

Eine Entscheidung aber zwischen den beiden Formeln konnte die Einwirkung des Broms erbringen: Die olefinische oder Enol-Form I sollte an die Kohlenstoff-Doppelbindung Brom addieren, bei der symmetrischen Diketonformel II sollte eine solche Addition und daher eine Bromeinwirkung nicht so leicht eintreten. Das Ergebnis der Bromeinwirkung ist unerwartet und verwickelt: Brom wird nämlich

schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen unter Bildung eines schön krystallinischen, in guter Ausbeute entstehenden Bromierungsproduktes; aber dabei spaltet sich ein Molekül Brommethyl ab, und das Bromierungsprodukt gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt CO_2 und HBr ab. Es dürfte schwer fallen, für diese Einwirkung von der Enolformel I aus eine einwandfreie Erklärung zu geben, während die Dionformel II die Reaktionsfolge erklärbar macht: Wenn zunächst eine Bromaddition unter Sprengung des Cyclobutan-Ringes vor sich geht, das so entstandene gebromte Säurebromid (I.) dann mit einer Carbomethoxylgruppe Brommethyl abspaltet, wird ein Produkt (II.), nämlich Dimethyl-brom-aceton-tricarbonmono-methylestersäure-anhydrid erhalten, welches das Verhalten unseres Bromkörpers erklärt:



Es ist nämlich verständlich, daß ein Körper letzterer Struktur beim Erhitzen über den Schmelzpunkt leicht Kohlensäure und auch Bromwasserstoff abspalten kann, während andere, a priori ebenfalls heranzuziehende Formeln dies nicht in einfacher Weise erklären lassen (s. auch experimentellen Teil).

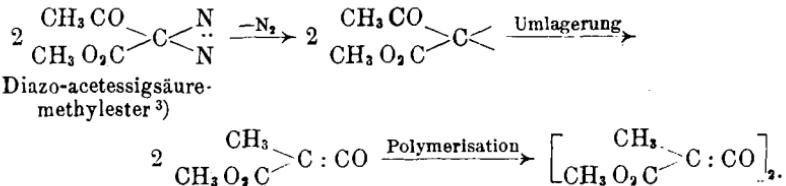
Ähnlich wie der synthetische Dimethyl-cyclobutandion-dicarbon-säure-dimethylester verhält sich auch der synthetische Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester: er gibt gleichfalls mit Brom ein krystallinisches Monobromprodukt, das wir der Analyse zufolge als Triäthyl-brom-aceton-tricarbonmonoestersäure-anhydrid auffassen.

Das Gesamtbild der aus Dialkyl-aceton-dicarbonsäure-estern synthetisch erhaltenen Cyclobutandion-Derivate ist nun ein wesentlich anderes als das gewisser polymerer Ketene, welche von anderen Forschern als Cyclobutan-1,3-dion-Derivate aufgefaßt werden.

Staudinger hat aus Alkyl-brom-malonestersäurechloriden mit Zink Alkyl-keten-carbonsäureester erhalten, die sich leicht in dimere Produkte verwandeln, und diese Dimeren faßt Staudinger als Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester auf; sie werden im Unterschied zu dem oben beschriebenen, gleich benannten, synthetischen, unzersetzt destillierenden Körper durch Destillation an der

Wasserstrahl-Pumpe wieder in monomere Alkyl-keten-carbonsäureester gespalten. Weitere Unterschiede der beiden Körpergruppen werden weiter unten besprochen.

Ich habe in Gemeinschaft mit Wachendorff vor einigen Jahren¹⁾ eine andere Methode zur Herstellung von Ketenen gefunden, welche darin besteht, daß man α -Diazoketone in indifferenten Lösungsmitteln erwärmt: unter Abspaltung von Stickstoff bilden sich »Lückennmoleküle« mit zwei freien Valenzen an einem C-Atom, und diese verursachen intramolekulare Atomverschiebung unter Bildung von Ketenen. Schon mit Wachendorff²⁾ hatte ich diese Reaktion, deren wichtigstes Ergebnis die Aufklärung der »Benzilsäure-Umlagerungen« war, auf die Wolffschen Diazoderivate der β -Ketonsäureester und β -Diketone ausgedehnt, und sie ist neuerdings besonders auch auf Diazo-acetessigsäure-methylester angewendet worden. Dieser Ester gibt beim Erhitzen in amylätherischer oder Xylol-Lösung unter Stickstoffabspaltung ein krystallinisches Zersetzungprodukt, welches, wie aus seinem Verhalten und den Mol.-Gewichtsbestimmungen hervorgeht, dimerer Methyl-keten-carbonsäureester ist; die Umsetzung wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



In dem soeben erschienenen Ferienhefte dieser Berichte sind mehrere Arbeiten Staudingers und seiner Schüler enthalten, die sich mit der Darstellung und mit dem Verhalten aliphatischer Diazokörper beschäftigen, und in denen das Studium der Zersetzung von α -Diazoketonen in indifferenten Lösungsmitteln in Aussicht gestellt wird. Dies veranlaßt mich, die vorliegende, in ihrer Vollendung durch den Krieg unterbrochene Arbeit jetzt herauszugeben, weil meine eigenen Versuche zur weiteren Erforschung dieser, soweit die Bildung

¹⁾ B. 42, 3236 [1909].

²⁾ Inaug.-Dissert., Bonn 1910, S. 37.

³⁾ Wenn ich auch weiterhin (vergl. dagegen Ludwig Wolff, A. 394, 31 [1912]; Staudinger, B. 49, 1891 [1916]) diese Formulierung für die Diazo-acetessigester und ähnliche Diacyl- und Monoacyl-diazomethane beibehalte, so veranlaßt mich dazu die nachgewiesene Analogie der Umlagerungszersetzung in indifferenten Lösungsmittel bei diesen Substanzen und den Acylaziden: Diese geben N_2 und Isocyanate, jene N_2 und Ketene.

der Ketene dabei in Betracht kommt, von mir entdeckten Reaktion damit verknüpft sind¹⁾.

Der aus Diazo-acetessigsäure-methylester erhaltene dimere Methyl-keten-carbonsäuremethylester, Schmp. 94—96°, ist nun grundverschieden von dem oben beschriebenen, aus Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester synthetisch erhaltenem Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester, Schmp. 51—52°. Abgesehen von den physikalischen Konstanten kommt besonders eine Reaktion als unterscheidend in Betracht:

Der dimere Methyl-keten-carbonsäureester gibt mit Alkohol, wenn letzterem eine Spur Natriumalkoholat als Katalysator zugesetzt wird, unter spontaner Wärmeentwicklung glatt Methyl-malonsäureester.

Der synthetische Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester dagegen gibt, wie oben erwähnt, mit einem Mol. Natriumalkoholat beim Stehen in alkoholischer Lösung glatt Dimethyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester.

Auch der von Staudinger aus Äthyl-brom-malonäthylestersäurebromid mit Zink erhaltene ölige dimere Äthyl-keten-carbonsäureäthylester zeigt nach unseren Versuchen gegen Alkohol bei Gegenwart von Natriumalkoholat dasselbe Verhalten: es bildet sich Äthyl-malonsäureester. Ebenso verhielt sich ein aus Diazo-benzoylessigester durch Stickstoffabspaltung in Xylolösung hergestelltes Produkt: es lieferte mit Alkohol bei Gegenwart von einer Spur Natrium Phenyl-malonester.

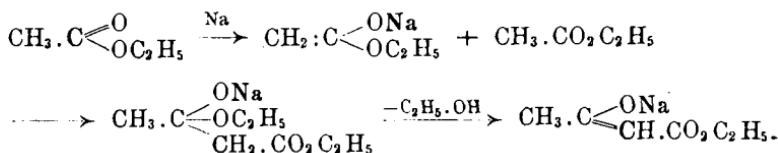
Bezüglich ihrer Spaltung durch Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln wurden ferner untersucht: Diazo-benzoylacetone, Diazo-acetylacetone, Diazo-acetophenon und Diazo-aceton. Alle diese Substanzen spalten beim Erwärmen in Xylo- oder Amyläther-Lösung glatt, zum Teil unter erheblicher Temperatursteigerung, wenn die Reaktion einmal eingetreten ist, ein Mol. Stickstoff ab. Die Natur der anscheinend meist verwickelt zusammengesetzten Rückstände aufzuklären, ist vorläufig noch nicht gelungen, und es sei diesbezüglich auf den experimentellen Teil verwiesen.

Schließlich habe ich auch das einfachste dimere Keten von Chick und Wilsmore einer Untersuchung unterzogen und gefunden,

¹⁾ Herr Kollege Staudinger hat die Güte gehabt, mir von seinen Arbeiten vor der Veröffentlichung brieflich Mitteilung zu machen, und hat die Publikation der Arbeit über Zersetzung der σ -Diazoketone in indifferenten Lösungsmitteln auf meine Mitteilung hin, daß im hiesigen Institut die Bearbeitung dieser Reaktion fortgesetzt worden sei, vorläufig zurückgestellt.

daß dieses Produkt, welches Wilsmore und Chick¹⁾ in Übereinstimmung mit Staudinger als Cyclobutan-1.3-dion betrachten, mit Alkohol, wenn man letzterem eine Spur Natrium oder einige Tropfen verdünnter Natriumalkoholatlösung zugibt, gleichfalls unter Wärmeentwicklung reagiert; freilich entsteht hier nicht, wie nach dem Verhalten der dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester zu erwarten war, unter Depolymerisierung des dimeren Ketens Essigester, sondern es entsteht Acetessigester, indem sich eine trimolekulare Verbindung $(\text{CH}_2 : \text{CO})_3$, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ unter dem katalytischen Einfluß von Natriumalkoholat synthetisch in das unitäre Molekül: Acetessigester verwandelt.

Es ist wahrscheinlich, daß sich bei der bekannten, viel besprochenen Acetessigester-Bildung aus Essigester ähnliche Vorgänge abspielen, indem der Essigester mit dem Natrium ein Natriumderivat ketenoider Struktur bildet, welches ein zweites, vielleicht ebenfalls schon in Ketenisierung befindliches Mol. Essigester addiert; das Additionsprodukt bildet dann unter Alkoholabspaltung Natracetessigester:



Die anderen Umwandlungen des dimeren Ketens, welche zur Bildung von Acetessigsäure-Derivaten führen, sind meines Erachtens ähnlich aufzufassen, nämlich die Bildung von Acetessigsäure mit Wasser, von Acetessigester mit Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure, von Acetessigsäure-anilid mit Anilin, von Brom-acetessigsäure-bromid mit Brom usw.

Jedenfalls muß man zu der Überzeugung kommen, daß dem dimeren Keten nicht die Formel eines Cyclobutan-1.3-dions²⁾ zukommt, wenn man den großen Unterschied im Verhalten dieses Körpers mit den oben charakterisierten synthetischen Dialkyl-cyclobutan-1.3-dionen bemerkte:

¹⁾ Soc. 97, 1978 [1916].

²⁾ Chick und Wilsmore (Soc. 97, 1982) scheinen selber nicht allzu fest von der Richtigkeit der Cyclobutandion-Formel für das dimere Keton überzeugt zu sein, denn sie sagen: »the substance behaves, as if the ring were not completely closed, that is to say, as if its constitution were $\text{CH}_3 - \text{CO} -$
 $\text{CO} - \text{CH}_2 -$ «.

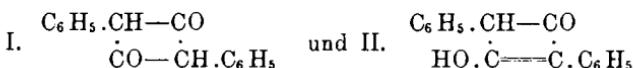
1. Dimeres Keten ist eine unerträglich scharf riechende, bei 127° unter 760 mm siedende Flüssigkeit (Schmp. -7.5°).
2. Dimeres Keten gibt in alkoholischer Lösung mit Spuren von Natrium ziemlich glatt Acetessigester, liefert also keine eigenen Salze.
3. Dimeres Keten gibt keine einfachen Ketonderivate.
1. Die Dialkyl-cyclobutandione sind geruchlose, wohlkrystallisierende (Dimethyl-Derivat: Schmp. $138-139^{\circ}$, Diäthyl-derivat: Schmp. $76-78^{\circ}$), oberhalb des Schmelzpunktes sich zersetzende Substanzen.
2. Die Dialkyl-cyclobutandione liefern sowohl in wäßriger als in alkoholischer Lösung mit Metall-oxyden oder -carbonaten beständige Salze, wie auch schon ihre Bildung aus den Carbonsäureestern durch »Ketonspaltung« mit Alkalien in der Wärme beweist.
3. Die Dialkyl-cyclobutandione geben in normaler Weise Mono-phenylhydrazone und Dioxime.

Staudinger¹⁾ ist der Meinung, daß das von uns gewonnene synthetische Dimethyl-cyclobutandion, welches auch unter den Produkten der Umwandlung von Brom-propionylbromid mit Zink von Staudinger gefunden wurde, als Dimethyl-cyclobutenolon, also als »Enol«-Form, zu betrachten sei, während er annimmt, daß das eigentliche Dimethyl-cyclobutan-1.3-dion flüchtig, stechend riechend usw., also das eigentliche Homologe und Analoge des dimeren Ketens sei. — Dieser Auffassung widerspricht, daß, wie schon oben erwähnt, die synthetischen Dialkyl-cyclobutandione in indifferenten Lösungsmitteln nicht oder nur sehr träge mit Alkalimetallen reagieren; wenn sie beständige Enol-Formen wären, müßten sie als starke Säuren mit den Alkalimetallen energisch unter H-Entwicklung reagieren und Salze bilden. Es ist aber vielmehr anzunehmen, daß sich zwischen Diketo- und Enol-Form auch hier, wie bei den meisten anderen bekannten Fällen, allelotrope Umwandlungen vollziehen. Daß die Umwandlung der Enol-Form der Salze in die Diketo-Form der krystallinischen Grundkörper sehr leicht vor sich geht, beweist ein von uns ausgeführter Versuch mit dem trockenen Silbersalz des Dimethyl-cyclobutandions (bezw. Dimethyl-cyclobutenolons) in eitel-ätherischer Suspension bei tiefer Temperatur mit trockenem H_2S die Enol-Form zu isolieren: es wurde dabei nach Verdunsten des Äthers nur wieder das gegen

¹⁾ B. 44, 535 [1911].

Natrium und Kalium beständige Dimethyl-cyclobutandion erhalten. Auch die glatte Bildung eines Dioxims aus dem Dimethyl-cyclobutandion, welche in Analogie mit der Bildung eines solchen Dioxims aus dem nur in Diketonform möglichen Tetramethyl-cyclobutandion von Wedekind und Weißwange steht, spricht für die Diketonformel; daß die Dialkyl-cyclobutandione nur Monophenylhydrazone bilden, während aus dem Tetramethyl-cyclobutandion ein Diphenylhydrazone erhalten werden kann, steht in Analogie mit dem ähnlichen Verhalten des β -Methyl- α, γ -diketo-hydridens, $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CH \cdot CH_3$ von W. Wislicenus¹), welches ebenfalls ein Monophenylhydrazone, aber ein Dioxim bildet: wahrscheinlich vollzieht sich intramolekulare-additionelle Reaktion zwischen der Hydrazon- und der zweiten Ketongruppe der 1.3-Dione (s. experimentellen Teil); das Dimethyl-diketo-hydriden $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)_2$, bildet wieder leicht ein Diphenylhydrazone, wie das Tetramethyl-cyclobutandion (l. c.).

Wenn demnach m. E. kein Zweifel darüber sein kann, daß das synthetische Dimethyl-cyclobutan-1.3-dion und seine Homologen normale β -Diketone, nur mit einer durch die Ringform erhöhten Acidität ihrer enolischen Nebenformen sind, so erhebt sich die Frage, wie die beiden Produkte zu formulieren sind, welche Staudinger²) aus Phenylchlor-essigsäurechlorid mit Zink erhalten und als Diphenyl-cyclobutan-1.3-dion (I.), Schmp. 73°, und Diphenyl-cyclobutenon (II.), Schmp. 160°, bezeichnet hat, entsprechend den Formeln:



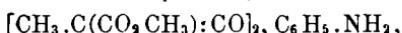
I geht beim Behandeln mit warmer Natronlauge in II über, während anscheinend die rückläufige Verwandlung nicht stattfindet. Diese Umstände machen die obigen Formulierungen unwahrscheinlich; vielmehr ist nach meinem Dafürhalten I als dimeres Phenyl-keten, $(C_6H_5 \cdot CH : CO)_2$, II als echtes Diphenyl-cyclobutan-1.3-dion zu formulieren, so daß dies ein weiterer Fall von Isomerie zwischen dimerem Moleküllaggregat und unitärem Molekül ist. Produkt I müßte, wenn diese Auffassung richtig ist, nach meinen obigen Feststellungen in alkoholischer Lösung mit einer Spur Natrium entweder Phenyl-essigester (in Analogie mit den dimeren Alkyl-ketencarbonsäureestern), oder α, γ -Diphenyl-acetessigester (in Analogie mit dem dimeren Keten) liefern. Ich selbst hatte bislang noch keine Gelegenheit, diese Staudingerschen Substanzen nachzuprüfen.

¹) A. 252, 84 [1889].

²) B. 44, 532 [1911].

Daß aus Ketenen auch eigentliche Cyclobutandione, nämlich das Dimethyl-cyclobutandion, das Diphenyl-cyclobutandion, das Tetramethyl-cyclobutandion usw. erhalten werden, beweist, daß sich die dimeren Ketenderivate aus der dimolekularen Form infolge intermolekularer Synthese auch in Cyclobutandione umwandeln können. Diese Synthesen sind Seitenstücke der Bildung von Acetessigesterderivaten aus dem dimeren Keten (s. oben), von Aceton-dicarbonsäurederivaten aus dimeren Keten-carbonsäureestern (s. Staudinger¹⁾).

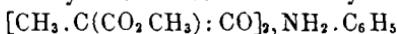
Mit Anilin erhielten wir aus dem dimeren Methylketen-carbonsäure-methylester ein Additionsprodukt,



das man vielleicht als Dimethyl-aceton-tricarbondimethyl-estersäure-anilid,



auffassen kann, obschon, streng genommen, diese Auffassung erst durch anderweitige Synthese bewiesen werden müßte. Jedenfalls ergibt dieser Versuch, daß Anilin (auch im Überschuß angewendet) keine Depolymerisation, sondern wahrscheinlich Synthese aus dem dimeren Ketenderivat bewirkt, während eine Spur Natrium das letztere augenblicklich depolymerisiert, so daß Alkohol den einfachen Methylmalonester bilden kann. In anderen Fällen, wie beim einfachsten dimeren Keten, bewirkt dasselbe Reagens wiederum nicht die Depolymerisation, sondern die Synthese. Um so bemerkenswerter ist, daß Staudinger und Bereza²⁾ aus dem dimeren Äthylketen-carbonsäure-äthylester (l. c. als Diketo-diäthyl-cyclobutan-dicarbonsäure-diäthylester benannt) unter den gleichen Bedingungen, unter denen der dimere Methylketen-carbonsäure-methylester die Verbindung



gibt, unter Depolymerisation Äthyl-malonestersäure-anilid erhalten haben.

Diese mannigfachen Übergänge von den dimeren Ketenkörpern zu den monomeren Verbindungen durch Depolymerisation, zu unitären Verbindungen der aggregierten Moleküle durch Synthese und die Identität oder Ähnlichkeit dieser unitären Verbindungen mit den echten Cyclobutandionderivaten oder ihren Ringspaltungsprodukten verursachen die Schwierigkeit, sich auf diesem Gebiete zurecht zu finden und die Verschiedenheit der Strukturauffassungen, welche zum Ausdruck gebracht worden sind.

In diesem Zusammenhange wäre es wünschenswert gewesen, zum Abschluß dieser Arbeit das Cyclobutan-1,3-dion selbst synthetisch her-

¹⁾ B. 44, 521 ff. [1911]. ²⁾ B. 42, 4908 [1909].

zustellen und seine Verschiedenheit von dem dimeren Keten darzutun¹⁾. Es gelang mir bereits vor einigen Jahren, durch Kondensation von Acetondicarbonsäureester selber (14 g) mit absoluter Schwefelsäure einen wohlkristallisierenden Körper vom Schmp. 139° (aus Alkohol umkristallisiert 0.5 g) zu erhalten, welcher eine einbasische Säure ist (0.1156 g brauchten 7.4 ccm N_{10} -NaOH, ber. für $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ 25.64 % NaOH, gef. 25.43 %), also auf Cyclobutandion-carbonsäure-äthylester stimmende Zahlen gab; jedoch ist die Ausbeute zu gering, und die Bildungsverhältnisse sind zu schwer wieder zu treffen gewesen, um diese Arbeit zum Abschluß zu bringen, welche infolge des Krieges auf günstigere Zeiten verschoben werden muß.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit H. Kesseler²⁾, O. Liesche, R. F. Müller.)

I. Synthesen mittels dialkylierter Aceton-dicarbonsäureester.

a) Darstellung von Aceton-dicarbonsäureestern.

Zur Herstellung von Aceton-dicarbonsäure-diäthylester wurde unter Anwendung mehrerer Modifikationen des Pechmannschen Verfahrens³⁾ folgendermaßen gearbeitet:

330 g Citronensäure des Handels wurden gepulvert und ohne Entwässerung in ein Gemisch von 170 g rauchender Schwefelsäure (70 % SO₃-Gehalt) und 400 g konzentrierter Schwefelsäure unter Wasserkühlung eingetragen. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Kohlenoxyd-Flamme zum ersten Male erlosch, dann auf -5° abgekühlt und mit 350 ccm Äthylalkohol allmählich versetzt, wobei die Masse infolge Ausscheidung von Acetondicarbonsäure erstarrt. Man läßt das Gemisch dann bei Zimmertemperatur 12–15 Stunden stehen, gießt auf Eis, verdünnt mit Wasser auf 2–3 l, sättigt die Lösung mit Kochsalz und schüttelt den gebildeten Ester mit Äther oder besser Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff 5–7-mal aus, wäscht den Extrakt mit verdünnter Sodalösung, verdünnter Salzsäure und Wasser, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert im Vakuum. Der Vorlauf, 80–120° bei 12 mm Druck, besteht hauptsächlich aus Acetessigester, die Hauptfraktion (120–140°) enthält den Acetondicarbonsäureester, der Rückstand erstarrt zum Teil kristallinisch und besteht wohl

¹⁾ Chick und Wilsmore (I. c. 1981) sagen: «... we venture to prophesy, that (Acetylketen), when prepared, it will resemble cyclobutan-1,3-dion in many of its reactions.» — Demgegenüber glaube ich prophezeien zu dürfen, daß, wenn Cyclobutan-1,3-dion entdeckt sein wird, es nicht einem Keten, sondern den von mir beschriebenen Dialkyl-cyclobutan-1,3-dionen in seinem Verhalten gleichen wird.

²⁾ Inaugural-Dissertation, Bonn 1910. ³⁾ A. 261, 151 [1891].

aus Kondensationsprodukten des Aceton-dicarbonsäureesters. Die Hauptfraktion wird nochmals fraktioniert und gibt bei 138° und 12 mm Druck 120 g reinen Aceton-dicarbonsäure-diäthylester.

Zur Darstellung des Methylesters der Aceton-dicarbonsäure empfiehlt es sich, anders zu verfahren; man isoliert die Acetondicarbonsäure und verestert sie mittels Methylalkohols und HCl-Gas:

200 g gepulverte Citronensäure des Handels wurden in ein Gemisch aus 130 g rauchender (ca. 70 % SO₃-Gehalt) und 220 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbad erwärmt, bis die CO-Flamme zum ersten Male erlischt. Nach Abkühlen auf etwa —10° wird die ausgeschiedene Acetondicarbonsäure, am besten in einem Kälterraum, auf Asbest abgenutzt, auf Tonteller gestrichen und in Vakuumexsiccatoren getrocknet. Die so vorbereitete Säure wird in 200 ccm Methylalkohol (absolut) gelöst, bzw. suspendiert und mit HCl-Gas gesättigt, nach etwa 12-stündigem Stehen aufgearbeitet wie oben. Ausbeute an reinem Acetondicarbonsäuredimethylester 75 g.

b) Darstellung der Dialkyl-aceton-dicarbonsäureester.

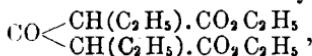
Zur Herstellung der Dialkylacetondicarbonsäureester wurde folgenderart verfahren:

50 g Aceton-dicarbonsäure-dimethylester werden mit 83 g Jod-methyl und 50 g Methylalkohol (absolut) gemischt und das auf dem Wasserbad erwärme Gemisch aus einem Tropftrichter am Rückflüssigkeitskühler innerhalb etwa einer Stunde mit einer Lösung von 13.2 g Natrium in 130 ccm Methylalkohol (absolut) versetzt. Der Alkohol wird dann abdestilliert, zuletzt unter verminderter Druck, der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt, das so in reiner Form ausgeschiedene und unmittelbar wieder mittels Dimethylsulfats in Jodmethyl umwandelbare Jodapatrum abgesogen, die CCl₄-Lösung einmal mit Wasser ausgeschüttelt, durch ein trocknes Filter gegossen und destilliert.

Man erhält so 50 g *symm.* Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester, CO<_{CH(CH₃)}.CO₂CH₃>_{CH(CH₃)}.CO₂CH₃, Sdp. 125° bei 9 mm Druck.

Analog wurden dargestellt: Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester, CO<_{CH(CH₃)}.CO₂C₂H₅>_{CH(CH₃)}.CO₂C₂H₅, Sdp. 128° bei 12 mm Druck.

Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester,



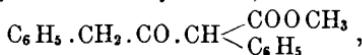
Sdp. 150° bei 12 mm Druck. Diisopropyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester, CO<_{CH(C₃H₇)}.CO₂C₃H₇>_{CH(C₃H₇)}.CO₂C₃H₇, Sdp. 162° bei 16 mm Druck. Die Ausbeute an diesem Ester ist unbefriedigend,

indem die Umsetzung des Isopropyljodids mit dem Dinatrium-aceton-dicarbonsäureester träge verläuft. Diallyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester, $\text{CO} \begin{cases} \text{CH(C}_3\text{H}_5\text{)} \\ \text{CH(C}_3\text{H}_5\text{)} \end{cases} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Sdp. 150° bei 15 mm Druck, entsteht mittels Allylbromids gleichfalls nur in mäßiger Ausbeute.

Versuch zur Darstellung von Diphenyl-aceton-dicarbon-säureester.

Da die Diphenyl-acetondicarbonsäureester durch Einführung der Phenylgruppen in Aceton-dicarbonsäureester nicht dargestellt werden können, versuchten wir deren Synthese zu bewerkstelligen:

20 g Dibenzylketon, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, wurden in 150 ccm Eitel-Äther mit 4.4 g feinem Natriumdraht mit 17.2 g Kohlensäure-methylester versetzt und 12 Stunden sich selbst überlassen, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, Äther abgehoben, getrocknet. Der Äther hinterließ ein Öl, das beim Behandeln mit starker Natronlauge zum Teil fest wurde, die halbfeste Masse wurde mit eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen und ergab 7.5 g weiße Kristalle eines Natriumsalzes, aus welchem durch Zersetzung mit Mineralsäuren eine aus Ligroin in langen, farblosen Nadeln krystallisierende, bei 59–60° schmelzende Substanz erhalten wurde, die sich als α, γ -Diphenyl-acetessigsäure-methylester,



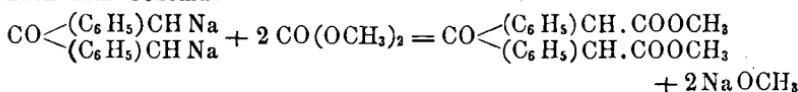
erwies, wie durch die Analyse und durch anderweitige Synthese dieser Substanz aus Phenyl-essigsäure-methylester und Natriummethylat erwiesen wurde.

50 g Phenyl-essigsäure-methylester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOCH}_3$, wurden mit 18 g Natriummethylat durchgeschüttelt und 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt, mit 30 prozentiger Essigsäure zersetzt: der ausgeschiedene feste Körper gab nach dem Umkristallisieren aus Ligroin 13 g Nadeln vom Schmp. 59–60°, die sich mit den aus Dibenzylketon und Kohlensäureester erhaltenen als identisch erwiesen, also gleichfalls α, γ -Diphenyl-acetessigsäure-methylester waren.

0.3171 g Sbst.: 0.8982 g CO_2 , 0.1707 g H_2O .

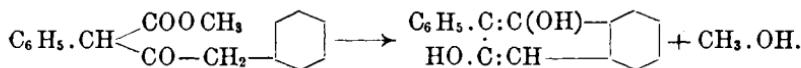
$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Ber. C 77.35, H 6.01.
Gef. • 77.23, * 6.02.

Die Synthese aus Dibenzylketon mit Kohlensäureester, welche nach dem Schema:



in Anlehnung an die von Claisen¹⁾ bewirkte Kondensation von Oxalester mit Dibenzylketon zu Oxaryl-dibenzylketon beabsichtigt war, ist also bei einer ersten Phase stehen geblieben, nämlich bei dem α, γ -Diphenyl-acetessigester; letzterer reagiert, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, mit Natrium und Kohlensäure-ester nicht weiter.

Durch Kondensation mit kalter konzentrierter Schwefelsäure wird α, γ -Diphenyl-acetessigsäure-methylester nicht, wie nach dem weiter unten beschriebenen Verhalten der Dialkyl-aceton-dicarbonsäureester vermutet werden könnte, in Diphenyl-cyclobutandion, sondern in das bereits von Volhard²⁾ aus Diphenyl-acetessigsäure-äthylester bei Behandlung mit Schwefelsäure erhaltene 2-Phenyl-1,3-dioxy-naphthalin umgewandelt:



3 g α, γ -Diphenyl-acetessigsäure-methylester wurden in 30 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach 10-stündigem Stehen auf Eis gegossen; es fielen 2.9 g einer farblosen Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 165–166° schmolz und auch sonst die Eigenschaften des von Volhard (l. c.) beschriebenen Phenyl-naphthoresorcins zeigte.

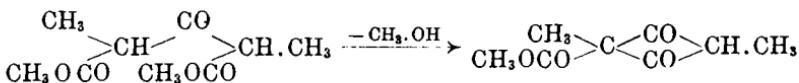
c) Kondensation der Dialkyl-aceton-dicarbonsäureester zu Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureestern und Dialkyl-dialkoxy-pyronen.

1) Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester,
 $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array} > \text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$

48 g Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-methylester wurden unter Turbinieren und Eiskühlung in 200 g Schwefelsäure-Monohydrat eingetragen; die Mischung wurde 24 Stunden sich selbst überlassen. Um die beim ruhigen Stehen zuweilen beobachtete Entmischung der Lösungen zu vermeiden, wurde der Mischung geglühte trockene Kieselgur zugesetzt, jedoch ist dieser Zusatz bei häufigerem Umschütteln und anfänglich sehr gutem Durchmischen der Masse entbehrlich. Danach wird die Mischung in das mehrfache Volumen gemahlenes Eis gegeben, die feinkörnige Ausscheidung abgenutscht und letztere zweckmäßig mit Chloroform aufgenommen; war Kieselgur zugesetzt, so muß man diese nunmehr von der Chloroformlösung absaugen.

¹⁾ A. 284, 250 [1894]. ²⁾ A. 296, 2 [1897].

Die Chloroformlösung wird mehrfach mit Sodalösung ausgeschüttelt und die sodaalkalische Lösung mit Salzsäure gefällt. Man erhält so 18 g trockenen, schon ziemlich reinen Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester, welcher sich nach der Gleichung:



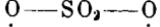
gebildet hat. Die Ausbeuten sind je nach der Reinheit des angewendeten Esters — wie früher erwähnt, sind die durch Alkylierung der Aceton-dicarbonsäureester erhaltenen Dialkyl-aceton-dicarbonsäureester immer mit mehr oder weniger monalkylierten und trialkylierten Estern verunreinigt — und nach der Sorgfalt des Arbeitens bei der Kondensation und Aufarbeitung schwankend. Auch die Konzentration der zur Synthese verwendeten Schwefelsäure und die Dauer der Einwirkung sind von Einfluß¹⁾.

Der rohe, exsiccator-trockene Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester wird am besten aus Methylalkohol — auf 1 g etwa 12 ccm heißen Alkohol — umkrystallisiert und schmilzt dann bei 156—157°. Er ist eine Säure, die sich in Carbonatlösungen unter Aufschäumen auflöst und aus alkalischen Lösungen durch CO₂ auch bei langem Durchleiten nicht ausgefällt wird; er titriert sich einbasisch:

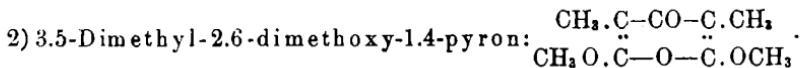
0.1978 g Sbst.: 0.4055 g CO₂, 0.1069 g H₂O. — 0.2888 g Sbst.: 0.5902 g CO₂, 0.1539 g H₂O. — 0.1741 g brauchten (Indicator Phenolphthalein) 10.1 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH. — 0.2366 g Sbst. brauchten 14.0 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

C ₈ H ₁₀ O ₄ .	Ber. C 56.06,	H 5.88,
Gef.	» 55.91, 55.74,	» 6.04, 5.96,
		» 23.2, 23.7.

¹⁾ Aus einem Gemisch von 20 g Dimethyl-aceton-dicarbonsäuremethylester mit 70 g Schwefelsäure, welche 18% SO₃ enthielt, wurde nach 12-stündigem Stehen im Kälteschrank, Verdünnen mit Eis, Ausäthern der sauren Flüssigkeit, Extrahieren des Äthers mit Soda (zur Entfernung des Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylesters), Verdunsten des Äthers und Fällen mit Petroläther eine krystallinische Substanz erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton bei 67—68° schmolz, nach dem Zerstören mit Salpetersäure starke Schwefelsäurereaktion gab und bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit haltbar war, indem sie zu einem Öl zerfloß. Das Molgewicht in Benzol durch Gefrierpunkt bestimmt ergab sich zu 260, 257, 257. Vermutlich lag ein Schwefelsäureester der Dimethyl-aceton-



dicarbonestersäure, etwa C=C(CH₃)—CO, vor.
CH(CH₃).CO₂CH₃



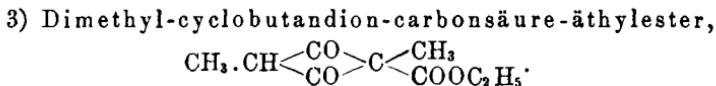
Schüttelt man die verdünnte schwefelsaure Lösung, welche vom Cyclobutandionderivat abgesogen ist, mehrfach mit Chloroform aus und setzt die Ausschüttelung schließlich noch nach dem Alkalisieren der Flüssigkeit fort, so hinterläßt das Chloroform ein Öl, welches nach einem Stehen erstarrt. Die Krystalle von dem Öl abgepreßt, lassen sich aus heißem Wasser, Amyläther und Benzol gut umkrystallisieren. Sie sind in Äther schwer löslich, leichter in Alkohol, leicht in Chloroform und sehr leicht in verdünnten Säuren und werden aus der sauren Lösung durch Soda oder Natronlauge wieder gefällt. Ein aus Benzol umkrystallisiertes Präparat bildet große Krystallbündel prismatischer Form und schmilzt bei 165°. Die schwach basischen Eigenschaften charakterisieren die Substanz als ein Pyron-derivat, und die Analyse ergibt, daß der Körper aus Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester durch Abspaltung von ein Mol. Wasser entstanden ist.

In der oben beschriebenen Mischung sind aus 48 g Dimethyl-aceton-dicarbonsäureester neben 18 g des durch Alkoholabspaltung entstandenen Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylesters 4.3 g des durch Wasserabspaltung gebildeten Dimethyl-dimethoxy-pyrons erhalten worden.

0.2037 g Sbst.: 0.4323 g CO₂, 0.1228 g H₂O. — 0.2322 g Sbst.: 0.4942 g CO₂, 0.1350 g H₂O.

C₉H₁₂O₄. Ber. C 58.15, H 6.51.
Gef. > 57.88, 58.05, > 6.74, 6.50.

Beim Vermischen von 0.9 g Dimethyl-dimethoxy-pyon in Äther-Alkohol mit einer ätheralkoholischen Lösung von Platinchlorwasserstoffsaure (2.0 g) wurden 1.6 g gelbes Krystallpulver erhalten, das hygroskopisch war und bei der Platinbestimmung 23.9% Platin ergab. Theorie für (C₉H₁₂O₄)₂PtCl₆H₂ = 25.06% Platin.

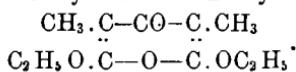


Dieses Produkt ist schon früher von Schroeter und Stassen beschrieben worden; jedoch konnte die Ausbeute erheblich gesteigert und das entsprechende Pyronderivat als Nebenprodukt gefaßt werden.

78 g frisch dargestellter Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester wurden unter Turbinieren bei einer 6° nicht übersteigenden Temperatur in 190 ccm Schwefelsäure-monohydrat eingebracht, 4 Stdn. weitergeführt und dann 20 Stdn. verschlossen stehen ge-

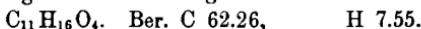
lassen, auf Eis gegossen und der entstehende Krystallbrei samt Flüssigkeit mehrmals mit zusammen etwa 700 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge werden dreimal mit je 100 ccm 2-n. Sodalösung ausgeschüttelt, die Sodalösung gibt mit verdünnter Salzsäure gefällt den Dioneester in einer Ausbeute von 30 g trockenen Rohproduktes, welches nach dem Umkristallisieren aus 80-prozentigem Alkohol (längeres Kochen des Produktes mit wasserhaltigem Alkohol ist zu vermeiden, s. w. u.) bei 133—135° schmilzt. Analyse, Mol.-Gewichtsbestimmung und einige Eigenschaften dieser Substanz sind schon früher beschrieben worden. Es sei nochmals darauf verwiesen, daß diese wohlkrystallisierende Substanz in nicht ganz reinem Zustande eine Haltbarkeit von nur wenigen Tagen hat, sie zerfließt dann, auch wenn sie im Exsiccator aufbewahrt wird, und gibt Umwandlungsprodukte von nicht saurer oder nur schwach saurer Natur. Auch wohlgereinigte Proben sind nur begrenzt haltbar; die Substanz hat also Neigung zu inter- oder intramolekularen Umwandlungen.

4) 3,5-Dimethyl-2,6-diäthoxy-1,4-pyron,



Die vom Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester befreite Chloroformlösung hinterläßt beim Eindampfen ein Öl, das krystallinisch erstarrt; nach dem Abpressen auf Ton wurden 12 g farblose Krystalle erhalten, die in Alkohol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Eisessig leicht löslich sind. Aus Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Amylätther und heißem Wasser läßt der Körper sich gut umkristallisieren und schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 87—88°. Er ist in Salzsäure leicht löslich, durch Soda wird er wieder ausgefällt. Dieses Verhalten nebst den Ergebnissen der Mol.-Gewichtsbestimmungen und Analysen führen zu der in der Überschrift aufgestellten Pyronformel:

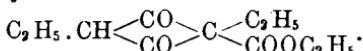
0.2026 g Sbst.: 0.4649 g CO₂, 0.1389 g H₂O. — 0.2244 g Sbst.: 0.5157 g CO₂, 0.1546 g H₂O. — 27.721 g Benzol gaben mit 0.1475 g Sbst. $\Delta = 0.118^\circ$. — 27.721 g Benzol gaben mit 0.3184 g Sbst. $\Delta = 0.216^\circ$.



Gef. \rightarrow 62.54, 62.63, \rightarrow 7.63, 7.66.

Mol.-Gew. Ber. 212. Gef. 223, 223.

5) Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester,



50 g Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester wurden unter Rühren und Kühlen in 150 g Schwefelsäure-monohydrat ein-

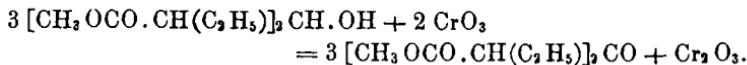
getragen und der Mischung geglühte Kieselgur bis zur breiigen Konsistenz hinzugefügt. Die Aufarbeitung geschah wie oben: die nach 24 Stunden mit Eis verdünnte Mischung wurde abgesogen, der Niederschlag mit verdünnter Sodalösung mehrmals ausgewaschen und der Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester aus der Sodalösung mit verdünnter Salzsäure ausgefällt; Ausbeute an Rohprodukt 30.6 g, d. i. 74% der Theorie auf reinen *symm.*-Diäthyl-aceton-dicarbonsäureester berechnet, da letzterer aber stets Mono- und Triäthyl-aceton-dicarbonsäureester in wechselnden Mengen enthält, ist die Ausbeute relativ noch größer. Der Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester ist leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol und warmem Wasser; er lässt sich aus Ligroin oder Essigäther umkristallisieren und bildet lange Nadeln vom Schmp. 101.5—102.5°. Mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert er sich scharf einbasisch; in reinem Zustande und gut verschlossenen Präparatengläsern hält er sich länger als der Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester.

0.2444 g Sbst.: 0.5566 g CO₂, 0.1605 g H₂O. — 0.3142 g Sbst. brauchten 14.75 ccm NaOH .

C₁₁H₁₆O₄. Ber. C 62.66, H 7.55, NaOH 18.87.

Gef. » 62.12, » 7.35, » 18.77.

Auch der Methylester der Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure wurde dargestellt, und zwar aus einem Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester, der synthetisch in folgender Art dargestellt war: α, α' -Diäthyl- β -oxy-glutarsäure-dimethylester wurde aus 20 g α -Brombuttersäure-methylester, 5 g Ameisensäure-methylester und 7.5 g Zink nach dem Verfahren von *Reformatsky*¹⁾ hergestellt. Es wurden 9 g des synthetischen Esters erhalten, der unter 16 mm Druck bei 143° siedete; 5 g dieses Esters wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit 1.4 g Chromsäure, gleichfalls in 15 ccm Eisessig gelöst, versetzt. Unter Selbsterwärmung vollzog sich die Reaktion, welche durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet wurde. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert, der Ester mit Kochsalz ausgesalzen, mit Äther extrahiert und rektifiziert: bei 12 mm Druck wurde eine Fraktion 140—144° erhalten, welche nicht ganz reiner Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester war, entstanden nach der Gleichung:

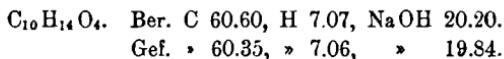


Dieses Rohprodukt wurde mit Schwefelsäure kondensiert und aufgearbeitet wie oben: aus 4 g wurden 1.4 g krystallinischer Diäthyl-

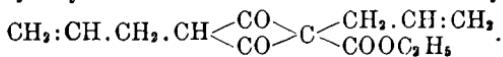
¹⁾ C. 1902, II, 107.

cyclobutandion-carbonsäure-methylester erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 113.5—116° schmolz, noch nicht ganz rein war und deshalb nur kurze Zeit krystallinisch blieb. Je doch gaben die alsbald nach dem Umkrystallisieren ausgeführten Analysen befriedigende Zahlen:

0.2284 g Sbst.: 0.5055 g CO₂, 0.1442 g H₂O. — 0.1764 g Sbst. brauchten 8.75 ccm NaOH .

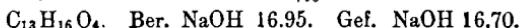


6) Diallyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester,



Aus 10 g Diallyl-acetondicarbonsäure-diäthylester entstand bei der mehrfach beschriebenen Kondensation mit Schwefelsäure ein Produkt, das zunächst schmierig und erst nach nochmaligem Ummüllen aus Sodalösung mit Salzsäure krystallinisch erhalten wurde. Aus warmem Ligroin kommt die Substanz zunächst gallertartig heraus, verwandelt sich aber allmählich in kleine Krystalle, die bei 105—107.5° schmolzen; die Ausbeute ist nicht befriedigend. Die Titration mit Natronlauge gab die erwarteten Zahlen:

0.2558 g Sbst. brauchten 10.68 ccm NaOH .



Die Substanz entfärbt sofort Permanganat und Brom; ein krystallinisches Bromadditionsprodukt konnte wegen der alsbald unter HBr-Entwicklung eintretenden Zersetzung nicht isoliert werden.

Aus Diisopropyl-aceton-dicarbonsäureester konnte bei einem diesbezüglichen Versuch ein krystallinisches Kondensationsprodukt nicht erhalten werden.

d) Umwandlungen und Ringspaltungen der Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester.

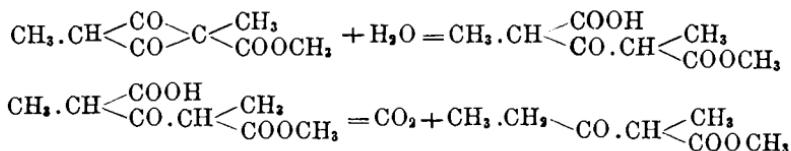
Wie schon erwähnt wurde, sind die Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester besonders in feuchtem Zustande mehr oder weniger unbeständig und zerfließen zu Ölen von nur noch schwach saurem Charakter. Diese Umwandlungen können auf intramolekulare Atomverschiebungen, teilweise aber auch auf die Einwirkung des Wassers zurückgeführt werden.

1. Einwirkung von Wasser und wäßrigem Alkohol in der Wärme auf Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester: Kocht man den Ester mit einem Gemisch aus 2 Tln. Methylalkohol und 1 Tl. Wasser, so verschwindet allmählich die

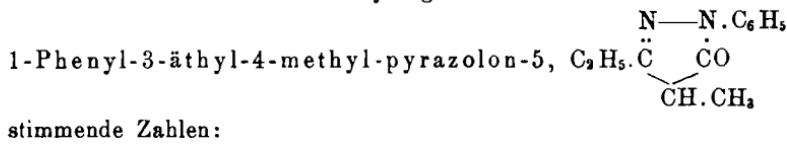
Acidität des Esters unter Entweichen von CO₂. Noch vollständiger tritt diese Zersetzung beim Kochen mit reinem Wasser ein:

2 g Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester wurden mit 100 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das dabei entweichende CO₂-Gas in Barytwässer aufgefangen; es wurden 2.35 g CO₂Ba erhalten, entsprechend 0.528 g CO₂, berechnet für Abspaltung von 1 Mol. CO₂ 0.518 g. Das im Wasser verteilte Öl wurde mit Äther gesammelt, getrocknet und fraktioniert: bei 12 mm Druck wurden 0.7 g Destillat vom Sdp. 80° erhalten.

Dieses Produkt wurde durch Pyrazolon-Kondensation als α-Propiophenyl-propionsäure-methylester erwiesen, der sich nach folgender Gleichung bildet:



Das Öl wurde mit 0.5 g Phenylhydrazin im Wasserbade und dann im Ölbad bei 140° erhitzt; die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle wurden mit Äther gewaschen und schmolzen nach dem Trocknen bei 111.5°. Die Analyse gab auf

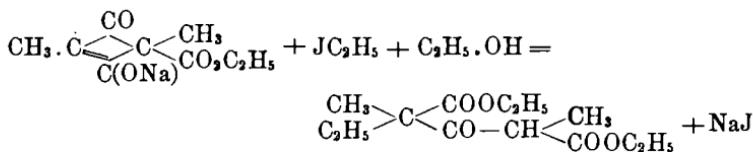


0.1796 g Sbst.: 21.8 ccm N (19°, 751 mm).

C₁₂H₁₄N₂O. Ber. N 13.9. Gef. N 14.0.

2) Bildung der Trialkyl-aceton-dicarbonsäureester aus den Na-Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureestern mit Jodalkylen.

Ähnliche Spaltungen wie durch Wasser erleiden die Cyclobutandion-carbonsäureester bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf die alkoholischen Lösungen ihrer Natriumsalze, wie schon Schroeter und Stassen früher zeigten. Es lässt sich hierauf eine Methode zur Herstellung reiner trialkylsubstituierter Aceton-dicarbonsäureester aufbauen, wie aus den folgenden Beispielen hervorgeht, für welche die nachstehend formulierte Umsetzung des Natrium-Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäureesters mit Jodäthyl das Paradigma bildet:



Dimethyl-äthyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester,
 $\text{C}_2\text{H}_5 \text{OOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

3 g Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester wurden mit 10 ccm Alkohol, welche 0.37 g Natrium enthielten, und mit 3.5 g Jodäthyl einige Stunden gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen, mit Äther aufgenommen, getrocknet und fraktioniert. Es ergaben sich 3 g Öl vom Sdp. 150° bei 15 mm Druck:

0.1553 g Sbst.: 0.3438 g CO_2 , 0.1150 g H_2O .
 $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_5$. Ber. C 60.46, H 8.42.
 Gef. » 60.38, » 8.28.

Dimethyl-benzyl-aceton-dicarbonsäure-äthylester,
 $\text{C}_2\text{H}_5 \text{OOC} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Aus 3 g Dimethyl-butandion-carbonsäure-äthylester, 10 ccm Alkohol, 0.37 g Natrium und 2.5-Benzylchlorid wurden 4 g des Dimethyl-benzyl-Produktes vom Sdp. 195—196° bei 14 mm Druck erhalten.

0.3324 g Sbst.: 0.8206 g CO_2 , 0.2236 g H_2O .
 $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Ber. C 67.50, H 7.50.
 Gef. » 67.35, » 7.52.

Triäthyl-aceton-dicarbonsäureester,
 $\text{C}_2\text{H}_5 \text{OOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Aus 3 g Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester mit Natriumalkoholat und Jodäthyl wurden 3 g des obigen Körpers als bei 163° unter 13 mm Druck siedendes Öl erhalten.

0.1643 g Sbst.: 0.3733 g CO_2 , 0.1332 g H_2O .
 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5$. Ber. C 62.94, H 9.09.
 Gef. » 62.96, » 9.06.

Diäthyl-methyl-aceton-dicarbonsäureester,
 $\text{C}_2\text{H}_5 \text{OOC} \cdot \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Sdp. 152° bei 15 mm Druck.

0.1359 g Sbst.: 0.3066 g CO_2 , 0.1096 g H_2O .
 $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_5$. Ber. C 61.76, H 8.82.
 Gef. » 61.53, » 9.23.

Diäthyl-benzyl-aceton-dicarbonsäureester,
 $C_2H_5OOC \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot C(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$.

Sdp. 206—207° bei 15 mm Druck.

0.2441 g Sbst.: 0.6180 g CO_2 , 0.1782 g H_2O .

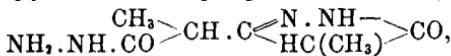
$C_{20}H_{28}O_5$. Ber. C 68.96, H 8.05.

Gef. » 69.05, • 8.16.

Spaltungen des Cyclobutandionrings treten auch beim Behandeln der Carbonsäureester mit Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin auf.

3) Einwirkung von Hydrazin auf Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester.

4-Methyl-pyrazolon-5-[propionsäure-3-hydrazid],



bildet sich bei der Behandlung von Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester mit unverdünntem Hydrazin-Hydrat. Dabei tritt starke Selbsterwärmung ein; zum Schluß wird einige Zeit erwärmt, der Überschuß an Hydrazin im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand durch Anreiben mit wenig Wasser umkristallisiert. Der Körper schmilzt bei 210—213°. Beweisend für die obige Formel ist, daß dieselbe Substanz in reinerer Form aus Dimethylacetondicarbonsäureester mit überschüssigem Hydrazin-Hydrat entsteht; sie schmilzt so dargestellt bereits nach zweimaligem Umkristallisieren bei 212—213°, das Gemisch der auf den beiden Wegen hergestellten Substanzen schmolz bei 211—213°, wodurch ihre Identität nachgewiesen ist. Analysiert wurde nur die erste, etwas verunreinigte Substanz:

0.1435 g Sbst.: 0.2444 g CO_2 , 0.0913 g H_2O . — 0.0964 g Sbst. 25.3 ccm N (13°, 767 mm).

$C_7H_{12}N_4O_2$. Ber. C 45.95, H 6.52, N 30.42.

Gef. » 46.45, • 7.11, » 31.61.

Läßt man Hydrazinhydrat in methylalkoholischer Lösung auf den Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäureester einwirken, so ist die Reaktion weniger heftig und weitgehend und man erhält:

Dimethyl-aceton-dicarbonestersäurehydrazid-azin,

$C_2H_5OOC \cdot CH(CH_3) \quad CH(CH_3) \cdot COOC_2H_5$

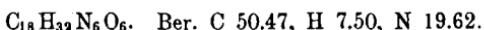


$NH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \quad CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$

6 g Dionester wurden in 30 ccm einer 5-prozentigen methylalkoholischen Hydrazinhydrat-Lösung aufgelöst; es tritt schwache Selbst-

erwärmung auf. Nach kurzem Erwärmen wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit wenig Wasser verrieben, wobei er krystallinisch erstarrt; Ausbeute 6 g. In organischen Solvenzien ist der Körper im allgemeinen schwer löslich, aus siedendem Wasser krystallisiert er in langen Nadeln, welche nach 6-maligem Umkrystallisieren konstanten Schmp. 134° zeigten und stimmende Analysen gaben:

0.1856 g Sbst.: 0.2514 g CO₂, 0.0914 g H₂O. — 0.0741 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 767 mm).



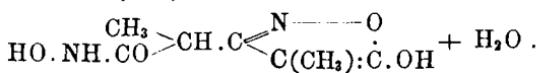
Gef. » 50.56, » 7.54, » 19.56.

4) Hydroxylamin wirkt ebenfalls ringspaltend auf die Dion-ester ein:

4-Methyl-oxazolon-5-[propionhydroxamsäure-3],



oder



1.7 g Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester wurden mit 3 g Krystalsoda und 20 ccm Wasser gelöst und mit 1.4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt; nach eintägigem Stehen waren 1.7 g farblose, rosettenförmige Prismen auskrystallisiert, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 152—153° unter Zersetzung schmolzen. Sie geben die sehr starke Eisenchloridreaktion der Hydroxamsäuren; eine Methoxylgruppe enthält die Substanz nicht mehr; bei der Titration mit Phenolphthalein und Natronlauge gibt sie nicht scharfen Umschlag, verbraucht jedoch mehr als 1 Mol. NaOH. Diese Feststellungen, die Ergebnisse der Analyse und der Vergleich mit der Einwirkung von Hydrazin auf Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester (s. oben Methyl-pyrazolona-propionsäure-hydrazid) machen die obigen Formeln für das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin wahrscheinlich; eine Krystallwasserbestimmung ließ sich wegen der Zersetzungslöslichkeit der Substanz beim Erhitzen nicht ausführen.

0.2644 g Sbst.: 0.3974 g CO₂, 0.1433 g H₂O. — 0.2043 g Sbst.: 24.2 ccm N (18°, 757 mm).



Gef. » 40.99, » 6.02, » 13.84.

5) Einwirkung von Anilin auf Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäureester.

Diäthyl-aceton-dicarbonestersäure-anilid,
 $C_2H_5OOC.CH(C_2H_5).CO.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_5.$

6 g Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäureester wurden in 9 g Anilin gelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Äther verdünnt und so oft mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, bis eine Probe der letzteren keine Chlorkalkreaktion mehr zeigte. Dann wurde der größte Teil des Äthers abdestilliert und der Rückstand noch warm mit dem halben Volumen Petroläther versetzt. Beim Erkalten scheiden sich schöne, nadelförmige Krystalle ab. Ausbeute: 5.1 g, Schmp. 83°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Petroläther.

0.1902 g Sbst.: 0.4662 g CO₂, 0.1307 g H₂O. — 0.2462 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 759 mm).

C₁₇H₂₃O₄N. Ber. C 66.84, H 7.50, N 4.60.
Gef. > 66.60, > 7.60, > 4.85.

6) Spaltung des Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylesters durch Destillation im Hochvakuum.

10 g Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäureester wurden im Hochvakuum im Ölbad erhitzt, dabei destilliert zwischen 120–140° (Thermometer im Dampf) 4.9 g Öl über, während 5 g eines festen, harzigen, nicht destillierbaren Produktes zurückbleiben. Das Öl siedete nach nochmaliger Destillation unter 10 mm Druck bei 142° und erwies sich durch diesen Siedepunkt, Geruch, Analyse und Kondensation mittels konzentrierter Schwefelsäure zu Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester als Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester.

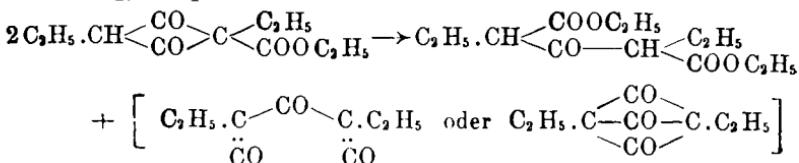
0.2567 g Sbst.: 0.5664 g CO₂, 0.1898 g H₂O.

$C_{18}H_{22}O_5$. Ber. C 60.46, H 8.44.

Gef. » 60.18, » 8.27.

2 g dieses Esters, mit 6 g Schwefelsäure-monohydrat und Kieselgur kondensiert wie oben, lieferten 1 g festen Diäthyl-cyclobutan-dion-carbonsäureester, der nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bei 102—102.5° schmolz.

Hierdurch ist erwiesen, daß sich bei der Vakuumdestillation eine Zersetzung, entsprechend etwa dem Schema:

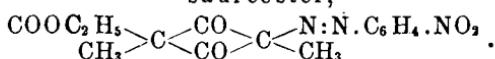


so vollzieht, daß die eine Hälfte der Substanz Alkohol abspaltet, welcher zur Aufspaltung der zweiten Hälfte zu Diäthyl-aceton-dicarbonsäureester dient.

Die Destillation des Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methyl-esters verläuft zwar ähnlich, aber nicht ganz eindeutig; bei langsamem Erhitzen sublimiert ein Teil des Esters im Hochvakuum zum Teil unzersetzt über.

Zunächst nicht aufgespalten wird der Cyclobutandionring bei der Behandlung der Salzabkömmlinge der Carbonsäureester mit Säure-derivaten:

7) [*p*-Nitro-benzolazo]-dimethyl-cyclobutandion-carbon-säureester,



p-Nitro-diazobenzolchlorid-Lösung wurde mit Natriumacetat essigsauer gemacht und zu einer Lösung von 2 g Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester in verdünnter Natronlauge unter Kühlung zugeropft, so lange als noch ein Niederschlag entstand; letzterer wird abgesaugt und mit etwas Äther verrieben, wodurch er pulverig wurde. Ausbeute 2.6 g. Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Es wurde aus einem Gemisch von Äther mit wenig Chloroform umkristallisiert und schmolz dann bei 152—153.5°, es verpufft auf dem Platinblech, beim Kochen mit Wasser spaltet es einen Teil des Stickstoffs ab.

0.2258 g Sbst.: 0.4523 g CO₂, 0.1032 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 17.6 ccm N (14°, 749 mm).

C₁₅H₁₅O₆N₃. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.01.

Gef. » 54.63, » 5.11, » 12.73.

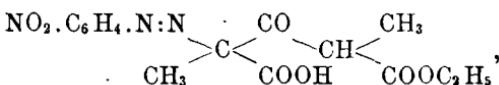
In Natronlauge löst sich die Substanz mit intensiv roter Farbe auf und beim Ansäuern fällt ein gelber Niederschlag aus dieser Lösung; aber dies ist nicht der ursprüngliche Körper, sondern es findet eine Ringspaltung statt: 2 g des Azokörpers wurden in wenig Alkohol gelöst, mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge versetzt, nach 6-stündigem Stehen wurde mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag abgesaugt und getrocknet; Ausbeute 1.9 g. Der neue Körper ist schwer löslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Äther, leicht in Alkohol, Eisessig und Essigester. Umkristallisiert wurde er aus 70-prozentigem Alkohol: kleine Krystalle vom Schmp. 195.5—196°.

0.1835 g Sbst.: 0.3465 g CO₂, 0.0782 g H₂O.

C₁₅H₁₇O₇N₃. Ber. C 51.30, H 4.84.

Gef. » 51.49, » 4.76.

Dieser Analyse zufolge hat eine hydrolytische Aufspaltung des Cyclobutanrings unter Bildung von *p*-Nitrobenzolazo-dimethyl-aceton-dicarbonestersäure,



stattgefunden.

Die relative Beständigkeit der sonst so unbeständigen, freien β -Ketonsäuren, wenn in letztere eine Azogruppe eingeführt ist, ist kürzlich durch Beobachtungen von anderer Seite bestätigt worden (vgl. z. B. Benzolazo-acetessigsäure).

8) Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester.

Eine weitere Versuchsreihe erstreckte sich auf die Einführung einer zweiten Carboxylgruppe in die Cyclobutandion-monocarbon-säureester.

Natrium reagiert auf Benzol- oder Toluollösungen der Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester nicht oder nur sehr träge ein — eine Beobachtung, die zu dem Schluß führt, daß diese Substanzen in freiem Zustande nicht der früher bevorzugten Enol-Formel, sondern der Diketon-Formel entsprechen; auch muß die Diketonform aus der Enol-form, welche durch alkoholische oder wäßrige Alkalien gebildet wird, sich leicht wieder zurückbilden.

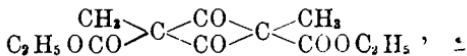
Zur Darstellung des Natriumsalzes des Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylesters wurden 9.2 g des letzteren in der ein Atomgewicht Natrium enthaltenden Natriumalkoholatlösung aufgelöst und das Natriumsalz mit Äther ausgefällt; man erhielt 10 g des letzteren als weißes Pulver.

0.8114 g Sbst.: 0.2998 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na}$. Ber. Na 11.2. Gef. Na 11.9.

7.8 g dieses Salzes wurden mit einer Lösung von 5 g Chlorkohlensäure-äthylester in 40 ccm Benzol versetzt und so lange erwärmt, bis der Geruch nach Chlorkohlensäureester fast verschwunden war. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Äther versetzt und die Lösung von dem ausgeschiedenen Salz abgesogen; letzteres wog 3 g und enthielt neben Kochsalz nur noch 0.8 g unangegriffenes Natriumsalz. Die Lösung wurde nach Entfernen von Benzol und Äther im Hochvakuum destilliert und ergab nach 2.2 g etwas niedriger siedenden Vorlaufs 5.2 g eines bei 148° (ca. 1 mm Druck) destillierenden dicken Öles, dessen Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung durch Siedepunkts-erhöhung in Benzol auf

Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester,



stimmten.

0.2190 g Sbst.: 0.4484 g CO₂, 0.1296 g H₂O.

0.0976 g Sbst. in 15.6 g Benzol gaben Sdp.-Erhöhung 0.062°.

0.2485 » » » » » 0.152°.

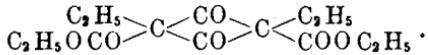
0.4708 » » » » » 0.287°.

0.7210 » » » » » 0.450°.

C₁₃H₁₆O₆. Ber. C 55.20, H 6.30, Mol.-Gew. 256.

Gef. » 55.80, » 6.60, » 252, 262, 263, 257.

Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester,



Das Natriumsalz des Diäthyl-cyclobutandion-monocarbonsäure-äthylesters ist in Äther löslich, lässt sich daher nicht ebenso darstellen wie das Salz des Dimethylprodukts. Es wurde hier folgenderart verfahren:

In 50 g trocknem Toluol wurden 0.575 g Natriumdraht (25 Milliatom) mittels der Schroeter-Meerweinschen Normal-Natriumpresse (siehe Katalog der V. F. L. Berlin) eingepresst und dann 5.3 g (25 Millimol) Diäthylbutandion-carbonsäureäthylester aufgelöst; nachdem auch beim Kochen des Toluols das Natrium kaum angegriffen worden war, wurden 1.5 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt, worauf alsbald Reaktion eintrat, und das Natriumsalz als gelatinöse Masse ausgeschieden wurde. Zur Entfernung der kleinen Menge zugegebenen Alkohols wurde etwa ein Drittel des Toluols abdestilliert, Chlorkohlensäureäthylester im geringen Überschuß (3.5 g) und noch 20 ccm Toluol zugefügt, weiter erwärmt, nach einigem Stehen das Toluol abdestilliert, der Rückstand mit viel Äther versetzt, das ausgeschiedene Kochsalz (1.4 g) abgesaugt und nach Abdestillieren der Lösungsmittel der Rückstand (6.4 g statt 7.1 g berechnet) im Hochvakuum destilliert. Die Hauptfraktion, etwa 4.5 g, siedete unzersetzt bei 156—162° unter etwa 1 mm Druck. Ähnliche Resultate wurden bei mehrfach wiederholten Versuchen auch bei größeren Mengen erhalten.

Mit gleichem Ergebnis wie Natrium wurde sodann Pyridin als Kondensationsmittel verwendet:

5.3 g Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester wurden in 30 g reinem Pyridin gelöst und mit 3.5 g Chlorkohlensäure-äthylester (Überschuß) in 40 ccm Äther gelöst, unter Eiskühlung und Umschütteln allmählich versetzt. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wurde das Produkt in eine Mischung aus 250 g Eis und 45 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und die schwefelsaure Lösung mehrmals ausgeäthert. Der Ätherauszug hinterließ 6.9 g (ber. 7.1 g), welche im Hochvakuum bei nur geringem Vorlauf und

Rückstand bei 162—163° übergingen, also ungefähr ebenda, wie das mit Natrium und Chlorkohlensäureester hergestellte Produkt.

Daß es mit diesem Produkt offenbar identisch ist, ergibt insbesondere auch der Verlauf der Verseifung beider Substanzen:

1. 1.182 g der mit Natrium und Chlorkohlensäureester gewonnenen Substanz wurden mit einer alkoholischen Lösung von 0.1 g Natrium 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, der geringe Natriumüberschuß mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure zurücktitriert (es wurden nur 0.6 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure verbraucht), dann wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei 0.7 g eines bald erstarrenden Öles ausfielen, das nach Umkristallisieren aus Ligroin den scharfen Schmelzpunkt 102° zeigte; auch die Titration ergab den Wert für Diäthyl-cyclobutandion-monocarbonsäure-äthylester:

0.196 g Sbst. brauchten 9.25 ccm $\frac{1}{10}$ -Natronlauge.

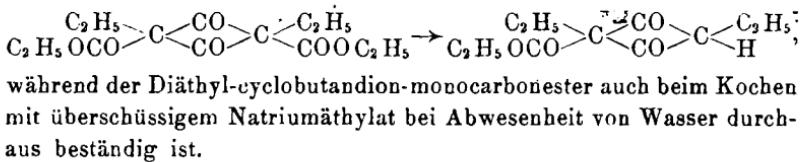
Ber. NaOH 18.0. Gef. NaOH 18.9.

2. 1.534 g des mit Pyridin und Chlorkohlensäureester erhaltenen Produktes wurden mit 0.122 g Natrium in alkoholischer Lösung behandelt wie oben; zum Rücktitrieren wurden 0.3 ccm $\frac{1}{10}$ -Salzsäure gebraucht, mit überschüssiger Salzsäure wurde 1 g Substanz gefällt, die nach dem Umkristallisieren aus Ligroin gleichfalls bei 102° schmolz und bei der Titration folgenden Wert gab:

0.172 g Sbst. brauchten 8.15 $\frac{1}{10}$ -NaOH.

Ber. NaOH 18.9. Gef. NaOH 19.0.

Bei beiden Versuchen zeigt sich also, daß der Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester mit Natriumalkoholat eine CO_2 , C_2H_5 -Gruppe leicht abspaltet:



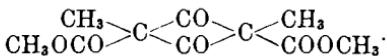
Die Elementaranalysen des auf beide Methoden erhaltenen Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäureesters ergaben folgende Werte:

0.2189 g Sbst.: 0.4691 g CO_2 , 0.1378 g H_2O . — 0.2128 g Sbst.: 0.4586 g CO_2 , 0.1371 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Ber. C 59.10, H 7.00.

Gef. » 58.40, 58.80, » 6.90, 7.20.

Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester,



Da die Dimethyl- und der Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester nicht krystallisierende Öle sind, war für ihre völlige

Reinheit keine unbedingte Gewähr geleistet. Zu einem krystallinischen Kondensationsprodukt gelangt man jedoch durch Einführung einer Carbmethoxylgruppe in Dimethyl-cyclobutandion-methylester und zwar auch hier zu identischen Produkten sowohl mit Natrium als auch mit Pyridin und Chlorkohlensäure-methylester.

1. Mit Natrium:

Zur Herstellung des Natriumsalzes des Dimethyl-cyclobutan-dion-carbonsäure-methylesters wurden 12.75 g (75 Millimol) dieses Esters in 75 ccm absolutem Methylalkohol aufgeschlämmt und hierzu eine Lösung von 1.73 g Natrium (75 Milliatome) in 50 ccm absolutem Methylalkohol zugefügt, wobei sich alles klar auflöste. Durch Zusatz von viel absolutem Äther wurde das Natriumsalz dann ausgesetzt; Ausbeute 14 g.

0.6818 g Sbst.: 0.2144 g SO_4Na_2 .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{Na}$. Ber. Na 11.98. Gef. Na 11.70.

Die Kondensation dieses Natriumsalzes mit Chlorkohlensäure-methylester wurde in Benzollösung durchgeführt. Mehrfach wurden dabei beim Aufarbeiten später erheblicher Vorlauf von Dimethyl-aceton-dicarbon-säure-dimethylester erhalten, wie durch Kondensation dieser Vorläufe mittels Schwefelsäure zum Cyclobutandionerivat festgestellt wurde. Ein verhältnismäßig glatter Verlauf der Kondensation wurde bei folgender Arbeitsweise erzielt:

13.8 g fein zerriebenes und sorgfältig getrocknetes Natriumsalz wurden in 50 ccm trocknem Benzol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 6.8 g Chlorkohlensäure-methylester in 50 ccm Benzol versetzt. Die Mischung wurde 12 Stunden zum Sieden erhitzt, dann $\frac{3}{4}$ des Benzols abdestilliert, mit viel Äther das Chlornatrium ausgefällt (4.3 g statt 4.2 g berechnet); letzteres enthielt noch 0.2 g unverändertes Dionnatriumsalz. Nach Abdestillieren des Äther-Benzols wurde der Rückstand im Hochvakuum (Druck nicht genau bestimmt) fraktioniert:

Vorlauf 130—147°	2.5 g
Hauptfraktion 147°	9.0 »
Rückstand	2.1 »
	13.6 g.

Die Hauptfraktion siedet unter 10 mm Druck bei 170—171°, unter 14 mm bei 180°. Sie erstarrt nach einigem Stehen krystallinisch und schmilzt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther bei 51—52°.

2. Mit Pyridin:

8.5 g (50 Millimol) Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester wurden in 60 g Pyridin gelöst und mit 4.7 g Chlorkohlensäure-methylester in 60 ccm Äther (trocken) unter Eiskühlung allmählich versetzt, die Mischung wird nach 24 Stunden in ein Gemisch aus 500 g Eis und 85 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, die ätherische Lösung abgehoben, nochmals ausgezärtet. Der Äther hinterließ nach dem Trocknen 10.8 g Rückstand (Theorie: 11.4 g). Er wurde wieder im Hochvakuum (0.2 mm Druck) destilliert und ergab als Hauptfraktion 9 g bei 130° siedendes Öl, das gleichfalls

krystallinisch erstarrt und nach dem Umkristallisieren aus der 10-fachen Menge Petroläther bei schnellem Krystallisieren in verfilzten Nadeln, bei langsamem in derben Prismen herauskam und bei 52—53° schmolz. Eine Mischprobe mit ~~dem~~ aus dem Natriumsalz gewonnenen Produkt schmolz bei 51—52°, die auf beiden Wegen gewonnenen Substanzen waren also identisch, wie auch die Elementaranalysen bewiesen:

0.219 g Sbst.: 0.4252 g CO₂, 0.1026 g H₂O. — 0.2656 g Sbst.: 0.5102 g CO₂, 0.1263 g H₂O.

C₁₀H₁₂O₆. Ber. C 52.70, H 5.30.

Gef. » 52.90, 52.40, » 5.20, 5.30.

Die Verseifung und Kohlensäureabspaltung aus diesem krystallinischen Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester mit Natriumalkoholat gab wiederum glatt den Monoester zurück:

1.14 g (5 Millimol) wurden mit 0.17 g Natrium in 10 ccm absolutem Methylalkohol in Lösung gebracht. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit ⁿ/₁₀-Salzsäure und Phenolphthalein zurücktitriert; es wurden nur wenige Tropfen Salzsäure verbraucht. Dann wurde mit überschüssiger Salzsäure gefällt und so 0.7 g (Theorie: 0.85 g) Dimethyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester gewonnen, Schmp. 158°:

0.1789 g Sbst. brauchten 10.5 ⁿ/₁₀-NaOH.

Ber. NaOH 23.6 Gef. NaOH 23.4.

Bemerkenswert ist die relative Beständigkeit des reinen Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäureesters beim Kochen mit Wasser:

4.8 g Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester wurden mit 100 ccm Wasser in der Kälte etliche Stunden im Stickstoffstrom verrührt, Kohlensäure wurde dabei nur in Spuren abgespalten. Dann wurde weitere 6 Stunden bei 80° verrührt, dabei wurden 0.15 g Kohlensäure abgespalten, und nach weiterem 24-stündigen Erwärmen unter Rühren wurden noch 0.4 g Kohlensäure erhalten. Beim Abkühlen des Wassers erstarrte die geschmolzene Substanz aber wieder krystallinisch und krystallisierte teilweise in langen Nadeln aus dem Wasser; es wurden 3.6 g vom Schmp. 51—52° wiedergewonnen. Daraus geht hervor, daß nur ein kleiner Teil der Substanz hydrolytisch gespalten wird und zwar dieser Teil wahrscheinlich nach der Gleichung:

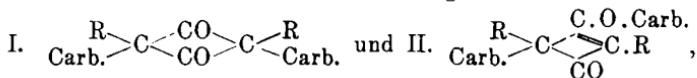


während der Hauptteil der Substanz unverändert bleibt.

Etwas weniger beständig sind die ölichen Ester, z. B. der Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester. In der Kälte spaltet dieser beim Verrühren mit Wasser zwar auch keine Kohlensäure ab, in der Wärme jedoch lebhafter; so wurden aus 6 g

des Esters nach 30-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit 200 ccm Wasser ca. 0.5 g Kohlensäure abgespalten. Beim Fraktionieren wurden dann 1.4 g Dimethyl-aceton-dicarbonsäureester und 2.7 g unveränderter Ester zurückerhalten.

Die zur Entscheidung zwischen den beiden für die Dialkylcyclobutandion-carbonsäureester möglichen Formeln:



herangezogene Einwirkung von Brom wurde mit dem krystallinischen Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester und mit dem ölichen Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester durchgeführt. Obschon ein absolut sicherer Strukturschluß aus den Versuchen nicht zu ziehen ist, sprechen sie für die Formel I, indem sich Anhydridester der Dialkyl-brom-aceton-tricarbonsäuren unter Spaltung des Cyclobutandionringes bilden:

2.3 g Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester (10 Millimol), in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden mit 1.6 g Brom (10 Millimol) in 10 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt, es tritt allmählich Entfärbung ein, Bromwasserstoff entweicht nicht oder nur in ganz geringen Mengen, und es scheiden sich allmählich Krystalle aus, deren Menge nach 24 Stunden 2.4 g betrug. Das Produkt läßt sich aus Alkohol nur bei sehr vorsichtigem und schnellem Arbeiten in kleinen Mengen umkristallisieren, es wird bei längerem Verweilen in Alkohol in ein Öl verwandelt, das sich beim Versuch der Vakuumdestillation zersetzt. Bequem kann man das Produkt aus Benzol in farblosen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten (auf 1 g Substanz 8 g Benzol), aber auch hierbei ist Sorgfalt geboten, um das reine bei 158—160° schmelzende Bromprodukt zu erhalten; kurz oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt es sich unter Gasentwicklung. Auch die Analysen des Produktes verursachten zunächst Schwierigkeiten, unter geeigneten Bedingungen konnten aber gut übereinstimmende Zahlen erhalten werden:

0.1455 g Sbst.: 0.0932 g AgBr (nach Carius). — 0.2022 g Sbst.: 0.1298 g AgBr (nach Carius). — 0.2328 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0672 g H₂O¹⁾. — 0.2234 g Sbst.: 0.3033 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.2314 g Sbst.: 0.1800 g AgJ (nach Zeisel) (Methoxyl-Bestimmung). — 0.2465 g Sbst.: 0.1970 g AgJ (nach Zeisel) (Methoxyl-Bestimmung).



Ber. Br 27.30, C 36.86, H 3.07, CH₃O 10.06.

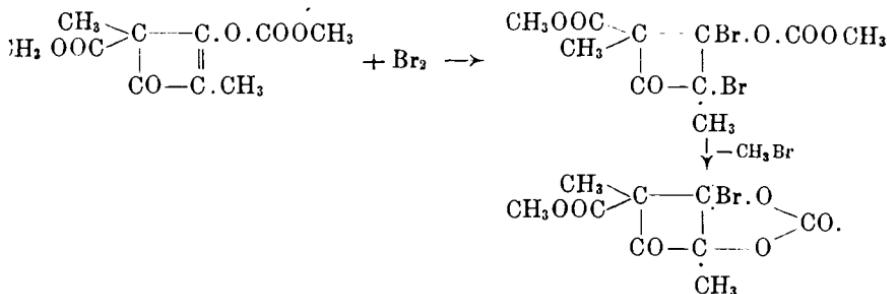
Gef. » 27.25, 27.30, » 36.86, 37.03, » 3.21, 3.23, » 10.26, 10.50.

¹⁾ Vorlegen einer längeren Silberspirale und Bedecken der Substanz mit Silberpulver zur Bromabsorption ist bei der Verbrennung notwendig.

Aus diesen sorgfältigen Analysen ergibt sich, daß das Bromprodukt aus dem Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-methylester durch Eintritt eines Bromatoms und Austritt einer an Carboxyl gebundenen Methylgruppe als Brommethyl entstanden sein muß. Diese Abspaltung von Brommethyl war in folgender Art nachzuweisen:

0.46 g (2 Millimol) Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester wurden in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 20 ccm einer v/v -Bromlösung (2 Millimol) in Tetrachlorkohlenstoff zugegeben; nach 2-tägigem Stehen im verschlossenen Kölbchen wurde an einem Rückflußkühler erwärmt und das entweichende Gas durch einen Koblenzäurestrom erst über auf Glaswolle verteilten trocknen Phosphor (zur Rückhaltung von Bromdämpfen), dann durch lauwarmes Wasser (zur Rückhaltung von Bromwasserstoffdämpfen) und schließlich durch zwei mit alkoholischer Silbernitratlösung gefüllte Flaschen geleitet. Das Wasser-Gefäß zeigt nur unwägbare Spuren von Bromwasserstoff, dieser spaltet sich also bei der Reaktion nicht ab. Aus den Silbernitrat-Gefäßen wurden 0.1810 g Bromsilber erhalten. Durch blinden Versuch wurde besonders nachgewiesen, daß Tetrachlorkohlenstoff-Dämpfe mit alkoholischer Silbernitratlösung nicht reagieren, und daß eine für den Versuch hergestellte Lösung von Brommethyl in Tetrachlorkohlenstoff bei gleicher Versuchsanordnung wie oben zwar nicht alles, aber den größten Teil des Broms als Bromsilber abgibt. Im obigen Versuch wurde dementsprechend auch nicht die ganze Menge, sondern nur die Hälfte der theoretisch berechneten Menge an Bromsilber erhalten. Aus der Tetrachlorkohlenstofflösung krystallisierten 0.45 g des Bromproduktes aus, aus der Mutterlauge wurde noch etwas mehr davon erhalten, so daß ungefähr die theoretisch berechnete Menge entstanden war.

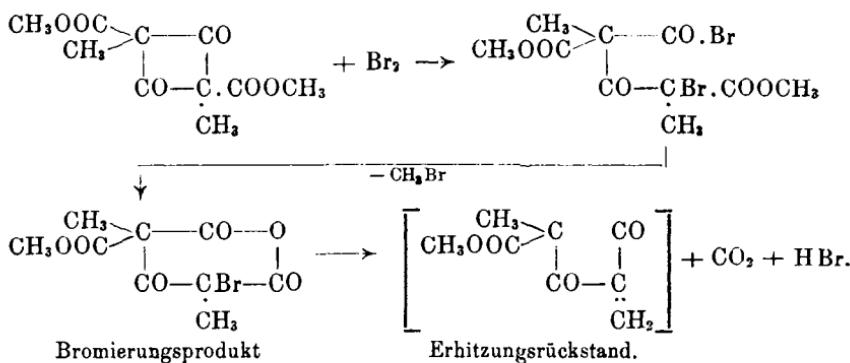
Nimmt man zur Formulierung des Vorganges die Enolformel II (S. 2730) des Dicarbonsäureesters an, so wäre der Vorgang der Bromierung und Brommethyl-Abspaltung mit einiger Wahrscheinlichkeit folgender Art zu formulieren:



Aber diese letztere Formel ist unwahrscheinlich, weil das Bromprodukt leicht Bromwasserstoff und Kohlensäure abspaltet, und nicht einzusehen ist, wie sich bei obiger Formulierung aus dem Bromprodukt Bromwasserstoff abspalten soll:

2 g des Bromprodukts wurden in einem Fraktionskölbchen im Paraffinbade auf 160—165°, also wenige Grade über den Schmelzpunkt, zum Schluß etwas höher erhitzt; in einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage bildete sich nur ein winziges Tröpfchen eines Kondensates, in einer zweiten Vorlage mit Silbernitratlösung bildet sich alsbald ein starker Niederschlag von Bromsilber, und zwar 0.8 g (Theorie für 1 Mol. HBr: 1.2 g), in einer dritten Vorlage, welche Barytwasser enthielt, bildete sich ein Niederschlag, 0.95 g CO_3Ba (berechnet für 1 Mol. CO_2 : 1.3 g). Der Kolbenrückstand gab 0.5 g in Äther löslichen und 0.3 g in Äther unlöslichen Pulvers.

Näher untersucht wurden diese amorphen Substanzen nicht; die Bromwasserstoff- und Kohlensäure-Abspaltung wird aber bei Annahme der Formel I (S. 2730), weil sie sich an mannigfache ähnliche bekannte Vorgänge¹⁾ anlehnt, verständlich durch folgende Formulierung der Umsetzungen:



Ähnlich wie Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester verhält sich auch der Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester gegen Brom:

2.6 g dieses Esters wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 Mol. Brom gleichfalls in Schwefelkohlenstofflösung versetzt. Nach mehrtagigem Stehen wurde der Schwefelkohlenstoff von der nur noch gelblich gefärbten Lösung abdestilliert, das rückständige Öl erstarnte bald. Die Krystalle sind leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetra-

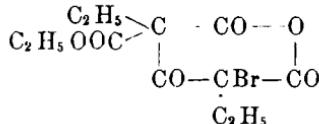
¹⁾ Siehe z. B. die Spaltung der Anhydride der Adipin- und Pimelinsäure in Kohlensäure und Cycloketone, Blanc, C. r. 144, 1356 [1907]. Die Ab-spaltung von Bromwasserstoff aus quartären Bromiden unter Herstellung einer Olefinbindung findet gleichfalls zahlreiche Analogien.

chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; aus 10 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 1.95 g reine Krystalle vom Schmp. 41.5—42.5° erhalten:

0.1416 g Sbst.: 0.0798 g AgBr (nach Carius).

$C_{12}H_{15}O_6Br$. Ber. Br 23.88. Gef. Br 23.98.

Auch hier nehmen wir die Formel



für das Bromierungsprodukt an, welches im Hinblick auf die eingehendere Untersuchung des niederen Homologen nicht näher untersucht wurde.

e) Abbau der Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester zu Dialkyl-cyclobutandionen.

Während die freien Dialkyl-cyclobutandion-carbonester, wie oben gezeigt wurde, durch Kochen mit Wasser Ringspaltung erleiden, sind die Salze viel beständiger, so daß es gelingt, mittels Barytmilch diese Substanzen ziemlich glatt zu Cyclobutandionen abzubauen, obwohl ein Teil der Substanz freilich auch hierbei der Ringspaltung anheimfällt.

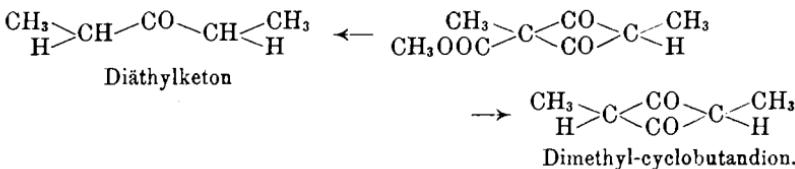
2.4-Dimethyl-cyclobutandion-1.3: $CH_3 \cdot CH < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > CH \cdot CH_3$.

10 g Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester wurden in eine Aufschlämmung von 60 g Barythydrat in 150 ccm Wasser eingebracht und das Gemisch 2—2½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; danach wurde Kohlensäure eingeleitet, vom Bariumcarbonat abfiltriert und die Bariumsalzlösung auf ein kleines Volum eingeengt, mit dem Wasserdampf geht etwas Diäthylketon fort, welches zur Identifizierung gesammelt wurde: Sdp. 105—106°. 1 g des Öls gab mit 1.8 g Semicarbazid-Chlorhydrat, 2.9 g Natriumacetat und 3 ccm Wasser zusammengebracht, nach kurzer Zeit 1 g Krystalle vom Schmp. 138—139° (aus Benzol); dies ist der Schmelzpunkt des bekannten Diäthylketon-semicarbazons¹⁾. Die konzentrierte Bariumsalzlösung gibt beim Versetzen mit konzentrierter Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, dessen Menge nach dem Trocknen 2.1 g betrug, einer Ausbeute von 30% der Theorie entsprechend.

¹⁾ Vergl. Zeltner, B. 41, 591 [1908].

Ähnlich verlief der Abbau des Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäureäthylesters: aus 16 g rohem Ester wurden 2.3 g Dimethyl-cyclobutandion erhalten (ca. 30% der Theorie).

Es verlaufen also »Keton« und »Säure-Spaltung« neben einander:



Die Eigenschaften des Dimethyl-cyclobutandions sind von Schroeter und Stassen (l. c.) schon kurz beschrieben worden, die Beschreibung ist jedoch zu ergänzen. Zur Reinigung des Produktes eignet sich Krystallisation aus Benzol (35 ccm auf 1 g) oder Wasser; der Schmelzpunkt des ganz reinen Produktes liegt bei 138°; einige Grade über dem Schmelzpunkt tritt Gasentwicklung auf, bei ca. 160° wird die Zersetzung stärker. In indifferenten Lösungsmitteln reagiert das Dion nicht oder nur sehr träge mit Natrium oder Kalium.

1 g Dimethyl-butandion wurde in 100 ccm Benzol gelöst, 0.4 g feiner Kaliumdraht hineingepreßt und 2 Stunden erwärmt; es war keine Wasserstoff-Entwicklung zu beobachten.

Eine wäßrige Lösung des Dimethyl-cyclobutandions zersetzt dagegen auch unlösliche Carbonate. Eine solche Lösung wurde mit Silbercarbonat neutralisiert; beim Einengen schieden sich blättrige Krystalle des Silbersalzes aus.

Es wurde versucht, aus diesem Silbersalz durch Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in die absolut-ätherische Suspension eine Aci- oder Enolform des Dimethyl-cyclobutandions herzustellen, es schied sich jedoch schon während des Schwefelwasserstoffeinleitens das gewöhnliche Dimethyl-cyclobutandion in weißen Krusten ab, und auch der Äther hinterließ beim Verdunsten dasselbe Produkt vom Schmp. 136°.

Nach diesen Versuchen ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Annahme relativ beständiger, nicht desmotroper Enol- und Dionformen des Dimethyl-cyclobutandions, welche Staudinger (l. c.) für wahrscheinlich hält, zutreffend ist, vielmehr scheint die Enolform in freiem Zustande überhaupt nicht haltbar zu sein.

Zur Ergänzung der analytischen Belege wurden noch Molekulargewichts-Bestimmungen des Dimethyl-cyclobutandions in Phenollösung durch Gefrierpunktsdepression ausgeführt:

0.1193 g Sbst. in 18.13 g Phenol gaben $\Delta = 0.407$. — 0.1376 g Sbst. in 18.13 g Phenol gaben $\Delta = 0.480$. — 0.1425 g Sbst. in 18.13 g Phenol gaben $\Delta = 0.409$.

$C_6H_8O_2$. Mol.-Gew. Ber. 112. Gef. 119, 117, 114.

Zur weiteren Charakterisierung wurden ein Monophenylhydrazon und Dioxim des Dions hergestellt:

Dimethyl-cyclobutandion-Phenylhydrazon,
 $C_6H_8O(:N.NH.C_6H_5)$.

2.4 g des Dions wurden mit einer Lösung von 3.3 g Phenylhydrazin in 20 ccm 15-proz. Essigsäure erwärmt. Die anfangs klare Lösung scheidet bald das Phenylhydrazon als gelbes Krystallpulver ab; Ausbeute 3.4 g; bildet aus Alkohol umkristallisiert gelbliche Nadeln vom Schmp. 160°:

0.2193 g Sbst.: 0.5738 g CO_2 , 0.1424 g H_2O . — 0.1418 g Sbst.: 17.4 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{12}H_{14}N_2O$. Ber. C 71.28, H 6.95, N 13.86.
 Gef. » 71.36, » 7.26, » 13.83.

Dimethyl-cyclobutandion-Dioxim, $C_6H_8(:N.OH)_2$.

0.55 g Dimethyl-cyclobutandion wurden in 2 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung aus 0.7 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.53 g Natriumcarbonat in 4 ccm Wasser versetzt. Nach etwa 2-tägigem Stehen hatte die Mischung Krystalle ausgeschieden, welche sich beim Einengen der Mischung noch vermehrten. Trockenausbeute an Krystallen 0.4 g. Die Substanz ist in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform schwer löslich; aus Methyl- oder Äthylalkohol kann sie bequem umkristallisiert werden und schmilzt dann bei 196—198° unter Zersetzung:

0.1314 g Sbst.: 0.2456 g CO_2 , 0.0806 g H_2O . — 0.1430 g Sbst.: 24.5 ccm N (23°, 760 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$. Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.72.
 Gef. » 50.91, » 6.83, » 19.74.

Zur Identifizierung wurde schließlich das Dimethyl-cyclobutandion nach der Vorschrift von Staudinger¹⁾ aus α -Brom-propionylbromid und Zink über das Methylketen hergestellt. In wenig befriedigender Ausbeute wurde neben öligen Substanzen ein krystallinischer Körper erhalten, welcher nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 138° schmolz und in Mischung mit unserem synthetischen Präparat keine

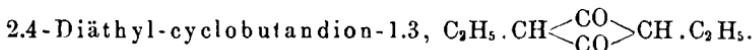
¹⁾ B. 44, 541, 542 [1911].

Schmelzpunkterniedrigung zeigte, so daß an der Identität beider Substanzen in der Tat kein Zweifel bestehen kann.

Beim Kochen mit Wasser ist das freie Dimethyl-cyclobutandion nur wenig beständiger als die entsprechenden Carbonsäureester:

1.25 g Dion gaben bei 3-stündigem Kochen mit Wasser 0.295 g CO₂ (als 1.30 g Bariumcarbonat gewogen), d. i. 60 % der auf Abspaltung von 1 Mol. CO₂ berechneten Menge (0.49 g).

Mit einigen Synthese-Versuchen, welche von Dimethyl-cyclobutandion zu weiteren alkylierten und acylierten Derivaten führen sollten, hatten wir bisher keinen Erfolg, indem nur schwer trennbare Gemische öliger Körper resultierten.



10 g Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester wurden mit einem Brei aus 50 g Barythydrat und 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine filtrierte Probe beim Fällen mit verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag mehr gab. Die Lauge wurde dann aufgearbeitet wie oben und ergab 4.1 g Diäthyl-cyclobutandion (62 % der Theorie). Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und ziemlich leicht löslich in Wasser; aus Ligroin erhält man ihn in kleinen Krystallen vom Schmp. 76—78°. Mit Phenolphthalein und Natronlauge titriert sich das Dion scharf als einbasische Säure:

0.2303 g Sbst.: 0.5777 g CO₂, 0.1859 g H₂O. — 0.1505 g Sbst. brauchten 10.75 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH.

C₈H₁₂O₂. Ber. C 68.57, H 8.57, NaOH 28.51.
Gef. » 68.42, » 9.03, • 28.56.

Neutralisiert man die wäßrige Lösung mit Silbercarbonat, so kristallisiert beim Einengen das ziemlich beständige Silbersalz in weißen Blättchen:

0.1663 g Sbst.: 0.0727 g AgCl.

C₈H₁₁O₂Ag. Ber. Ag 43.50. Gef. Ag 43.72.

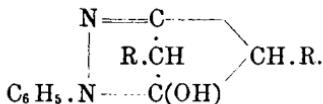
Der Versuch, dieses Silbersalz mittels Jodmethyls in Äther zur Methylierung des Diäthyldions zu verwenden, führte zwar zur Bildung von Jodsilber, aber das resultierende Öl war ein Gemisch, das unter 14 mm Druck bei 120—150° siedete; es wurde nicht näher untersucht.

Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gibt das Diäthyl-cyclobutandion wie das niedrige Homologe ein Monophenylhydrazon, C₈H₁₂O(:N.NH.C₆H₅): 3 g des Dions wurden mit 2.4 g Phenylhydrazin in 15-proz. Essigsäure gelöst und erwärmt. Das Hydrazon scheidet sich als Öl ab, das nach einigem Stehen krystallisierte. Ausbeute 3.9 g; aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 132.5—133.5°.

0.2163 g Sbst.: 0.5818 g CO₂, 0.1555 g H₂O. — 0.1711 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 764 mm).

C₁₄H₁₈N₂O. Ber. C 73.04, H 7.82, N 12.20.
Gef. » 73.35, » 8.04, » 12.42.

Bemerkenswert ist, daß die Monophenylhydrazone der Dialkylcyclobutandione sich in Soda nicht mehr auflösen und auch mit Natronlauge nicht mehr zu einfacher Salzbildung neigen; vielleicht kommt ihnen eine bicyclische Formel etwa folgender Art zu:

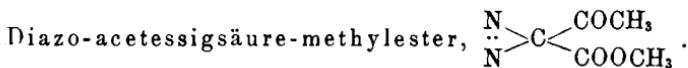


f) Vergleich dimerer Ketene mit den synthetischen Cyclobutandion-Derivaten.

Obschon bereits die Beschreibung, welche Staudinger z. B. von dem dimeren Äthyl-keten-carbonsäure-äthylester gibt, keinen Zweifel darüber läßt, daß dieser Körper von den oben beschriebenen synthetischen Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylestern verschieden ist, so schien es doch wünschenswert, den krystallinischen Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester mit dem entsprechenden dimeren Methyl-keten-carbonsäure-methylester zu vergleichen, von dem gleichfalls Krystallisierungsfähigkeit vorausgesetzt wurde:

Zur Darstellung des letzteren Esters bedienten wir uns der Methode, welche Schroeter und Wachendorff aufgefunden haben, nämlich der Zersetzung der Azi- oder Diazo-Derivate von Ketonen mit der Gruppe $\text{CO.C} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{smallmatrix}$ durch Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln. Bereits Wachendorff beschreibt in seiner Dissertation (Bonn 1910) die Zersetzung des Wolffschen Diazo-acetessigsäure-äthylesters, eines gelben, unter 12 mm Druck bei 85° siedenden Körpers¹⁾, welcher beim Kochen in Xyollösung quantitativ 1 Mol. Stickstoff abspaltet und ein öliges Produkt gibt, welches »die Eigenschaften eines Ketens nur noch in abgeschwächtem Maße zeigte«, indem es mit Anilin unter Erwärmung und Bildung eines Methyl-malonestersäure-anilids zu reagieren scheint. Wir wendeten diese Methode auf Diazoacetessigsäure-methylester an, der in ähnlicher Weise wie der Äthylester erhalten wurde:

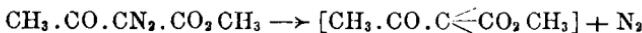
¹⁾ Vergl. Ludw. Wolff, A. 394, 44 Anm. [1912].



44 g Acetessigsäure-methylester in 60 g Eisessig wurden tropfenweise unter Turbinieren mit 100 g einer 20-proz. Natriumnitratlösung versetzt, mit 400 ccm Eiswasser verdünnt; nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank wurden 1200 ccm 15-proz. Schwefelsäure und 80 g Zinkspäne in kleinen Portionen unter Kühlen hinzugefügt; nach abermaligem Stehenlassen im Eisschrank wurde vom Zinkschlamm abgegossen, mit 1 kg Eis versetzt und 60 ccm 29-proz. Nitritlösung hinzugeropft; nach letztmaligem Stehen im Eisschrank wurde dreimal ausgeäthert. Der Äther hinterließ ein Öl, das zum größten Teil (14.5 g) bei 78—79° unter 14 mm Druck siedete und reiner Diazo-acetessigsäure-methylester war, wie die quantitativ durchgeföhrten Stickstoff-Abspaltungen zeigten. Im Kolben hinterblieben zwei feste Substanzen: ein in Äther unlösliches Pulver und eine aus Äther in schönen Nadeln vom Schmp. 145° krystallisierende Substanz, die nicht näher untersucht wurden.

Dimerer Methyl-keten-carbonsäure-methylester aus
Diazo-acetessigsäure-methylester.

15.8 g (100 Millimol) Diazo-acetessigsäure-methylester wurden in der 4-fachen Menge Xylol gelöst und am Rückflußkühler gekocht; das entwickelte Gas, mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, um Xyoldämpfe zurückzuhalten, wurde in einem Meßgefäß aufgefangen und der Theorie entsprechend:



2.4 l erhalten.

Aus dem Xylol krystallisierten beim Erkalten 6 g des Umlagerungsproduktes aus.

Ähnlich verlief die Stickstoffabspaltung in amylätherischer Lösung:

1.105 g Diazo-acetessigsäure-methylester wurden in 40 ccm Amyläther gelöst und im CO₂-Strom auf 145° erwärmt, bei welcher Temperatur lebhafte N₂-Entwicklung und freiwillige Temperatursteigerung um etwa 15° eintrat. Es wurden 200 ccm N über Kalilauge aufgefangen bei 27° und 759 mm Druck. Gef. 20 % N, ber. 19.7 %. 4.27 g Diazo-essigsäure-methylester gaben bei gleicher Behandlung 747 ccm N bei 749 mm Druck und 25°. Ber. 0.84 g N, gef. 0.85 g.

Auch hier kommt bei vorsichtig geleiteter Zersetzung beim Erkalten aus dem Amyläther ein großer Teil des Umwandlungsproduktes wohlkrystallisiert heraus, z. B. wurden aus 4 g Diazoester unmittel-

bar 1.5 g krystallinisches Produkt¹⁾ erhalten, letzteres kann aus Amyl-äther, Äthyläther oder Benzol-Petroläther umkrystallisiert werden und schmilzt rein bei 94—96°. Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol gaben Zahlen, welche auf

$$\left[\begin{matrix} \text{CH}_3 & > \text{C:CO} \\ \text{CH}_3\text{O.CO} & \end{matrix} \right]_2$$
 stimmten.

0.2683 g Sbst.: 0.5211 g CO₂, 0.1339 g H₂O. — 0.2154 g Sbst.: 0.4166 g CO₂, 0.1084 g H₂O.

0.1457 g Sbst. in 24.56 g Benzol gaben Δ = 0.129°. — 0.3573 g Sbst. in 24.56 g Benzol gaben Δ = 0.302°. — 0.5360 g Sbst. in 24.56 g Benzol gaben Δ = 0.439°.

C₁₀H₁₂O₆. Ber. C 52.97, H 5.26, Mol.-Gew. 228.

Gef. » 52.97, 52.73, » 5.54, 5.59, » 231, 240, 247.

Diese Substanz ist isomer mit dem bei 52° schmelzenden Carb-methoxylierungsprodukt des synthetischen Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylesters. Abgesehen von den physikalischen Konstanten, zeigt sich der Unterschied der beiden Substanzen besonders im Verhalten gegen Natriumalkoholat:

2.28 g des dimeren Methyl-keten-carbonsäure-methylesters wurden in 5 ccm Methylalkohol gelöst, wobei keine Reaktion eintrat, sobald man aber ein kleines Schnitzel Natriummetall oder einige Tropfen Natriumalkoholatlösung einträgt, erwärmt sich das Gemenge lebhaft. Nach 12-stündigem Stehen wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand fraktioniert und so eine konstant bei 174° siedende Flüssigkeit (2.25 g) erhalten, welche sich als Methyl-malonsäure-methylester erwies.

1.5 g des Esters wurden mit 20 ccm methylalkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur verseift; es wurden 1.3 g Kalium-salz und hieraus 1.05 g freie Methyl-malonsäure, Schmp. 133°, erhalten.

0.169 g Sbst. brauchten 28.55 ccm 7/10-NaOH.

C₄H₆O₄. Ber. NaOH 67.79. Gef. NaOH 67.46.

Ganz ähnlich verhält sich der nach Staudinger aus Äthyl-brom-malonestersäurechlorid hergestellte dimere Äthyl-keten-carbon-säure-äthylester. Da die Versuche bei diesem Ester zunächst

¹⁾ Neben dem farblosen, in Blättchen krystallisierenden dimeren Methyl-keten-carbonsäureester bilden sich stets orangegelbe, kleine Nadeln, die durch Auslesen abgetrennt werden können und nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 114—116° unter Aufhellung der Farbe schmelzen; in Wasser sind sie unlöslich, in Natronlauge lösen sie sich mit gelber Farbe, werden aber durch Salzsäure nicht wieder gefällt. Zur näheren Untersuchung hatten wir nicht genug von dieser Substanz.

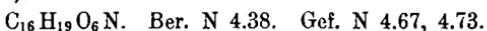
nicht mit Spuren, sondern mit der atomaren Menge Natrium ausgeführt wurden, erhielt man hier ein Gemisch von Äthyl-malonester-säure mit Äthyl-malonsäureester infolge teilweiser Verseifung des letzteren.

Mit Anilin erwärmt der dimere Methylketen-carbonsäure-methylester sich gleichfalls stark: 1.4 g dimerer Methyl-keten-carbonsäure-methylester wurden mit 10 ccm Anilin versetzt und nach Abklingen der Selbsterwärmung noch einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert, alsdann der Anilin-Überschuß nach Verdünnen mit Äther mit Salzsäure weggeschüttet, der Äther getrocknet, verdunstet; er hinterläßt 2 g krystallinisch erstarrendes Öl, welches nach Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol und aus Äther-Petroläther bei 83—85° schmilzt. Die Stickstoffbestimmungen ergaben¹⁾, daß 1 Mol. dimerer Methylketen-carbonsäure-ester sich mit 1 Mol. Anilin verbunden hatte, also eine Substanz der Formel $(\text{CH}_3\text{O}_2\text{C}=\text{C:CO})_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entstanden war, die man vielleicht als Dimethyl-aceton-dicarbon-dimethylestersäure-anilid,



auffassen kann.

0.1810 g Sbst.: 7.20 ccm N (18°, 759.4 mm). — 0.2493 g Sbst.: 10.00 ccm N (18°, 757 mm).



Die Substanz ist verschieden von Methyl-malonmethylester-säure-anilid $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{COOCH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, welches zum Vergleich aus Methyl-malonmethylestersäurechlorid mit Anilin hergestellt wurde; ein solches Präparat schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther und aus Äther allein zwar ebenfalls bei 83—86°, eine Mischprobe mit dem obigen Anilid gab aber starke Schmelzpunktterniedrigung auf 65—75°.

Ähnliche Beobachtungen wie bei den Diazo-acetessigestern wurden bei den Diazo-benzoyl-essigestern gemacht. Der Diazo-benzoyl-essigsäure-methylester wurde aus dem Isonitroso-benzoyl-essigsäure-methylester, Schmp. 138—139°, nach der Wolffschen Methode nur in unbefriedigender Ausbeute gewonnen¹⁾. Es wurde daher für

¹⁾ Staudinger und Caminada (B. 49, 1987 [1916]) haben durch einige Abänderungen in den Reduktionsbedingungen den Isonitroso-benzoyl-essigsäure-methylester, für den sie freilich einen niedrigeren Schmelzpunkt (128°) angeben, mit besserem Erfolg in krystallinischen Benzoyl-diazoessigsäure-methylester überführen können. Denselben Ester haben Staudinger, Becker und Hirzel (l. c. S. 1986) ferner auch aus Benzylbromid und Diazo-essig-

einen eingehenderen Versuch der nach der Vorschrift von Wolff bequem erhältliche Diazo-benzoyl-essigsäure-äthylester gewählt:

3.7 g Diazo-benzoyl-essigsäure-äthylester wurden in 200 ccm Xylol gelöst und bis zum Sieden des letzteren erwärmt, es wurden 435 ccm Stickstoff aufgefangen (berechnet 485 ccm); das Xylol hinterließ 2.7 g bräunliches Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Es wurde ohne weitere Reinigung in 10 ccm Alkohol gelöst, mit diesem allein trat keine Reaktion ein; auch bei Zusatz eines Schnitzelchens Natriummetall war zunächst Selbsterwärmung nicht mit Sicherheit festzustellen. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert, unter ca. 0.3 mm Druck destillierten zwischen 100—125° 1.2 g über, die im wesentlichen aus Phenyl-malonester bestanden: 0.85 g des Destillats gaben durch Verseifen mit alkoholischem Natrium 0.7 g phenyl-malonsaures Natrium, aus dem 0.55 g reine Phenyl-malonsäure, bei 152° (unter Zersetzung in Phenyl-essigsäure und CO₂) schmelzend erhalten wurden.

0.1059 g Sbst. brauchten 11.7 ccm 1/10-NaOH.

C₉H₈O₄. Ber. NaOH 44.44. Gef. NaOH 44.20.

Verhalten des dimeren Ketens, (CH₂:CO)₂, gegen Alkohol mit Spuren von Natrium.

Das Keten wurde durch Zersetzung von Essigsäureanhydrid mit elektrischem Heizdraht in einem Apparat hergestellt, welcher sich von dem von Wilsmore und seinen Mitarbeitern¹⁾ beschriebenen durch Anbringung einiger Schlitte statt Stopfen und verbesserter Konduktionsvorlagen unterschied. Im allgemeinen können die Angaben Wilsmores über das Keten und seine Umwandlung in das dimere Keten bestätigt werden.

0.9 g dimeres Keten wurden mit 1 ccm Methylalkohol gemischt, wobei keine Temperaturerhöhung eintrat; auf Zusatz von 2 Tropfen sehr verdünnter Natriummethylatlösung erhöhte sich die Temperatur der Flüssigkeit von 19° auf 30°. Über Nacht schieden

säure-methylester hergestellt. — Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, daß die Methode, aus Säurechloriden und Diazoessigester Acyl-diazoessigester herzustellen, nicht neu ist, sondern daß Schlotterbeck (Ch. Z. 1908, 934) bereits im Jahre 1908 aus Acetylchlorid und aus Trichlor-acetylchlorid mit Diazo-essigester Acetyl-diazoessigester und Trichloracetyl-diazoessigester dargestellt hat. Da Schlotterbeck sich (l. c.) das weitere Studium dieser Reaktion vorbehalten hatte, haben wir seinerzeit von der Heranziehung dieser Methode für unsere Versuche abgesehen.

¹⁾ Soc. 97, 1970, 1984 [1910].

sich 0.17 g eines weißen Pulvers aus, vermutlich ein höheres Polymerisationsprodukt des Ketens; das Filtrat davon, welches etwas nach Essigester roch, wurde im Vakuum fraktioniert und gab 0.6 g reinen Acetessigsäure-methylester, welcher durch Kondensation mit Phenylhydrazin zu Phenyl-methyl-pyrazolon charakterisiert wurde.

Ebenso verhält sich das dimere Keten gegen Äthylalkohol; aus 1.9 g dimerem Keten, 2.65 g Alkohol und 0.0005 g Natrium wurden neben weißer, pulveriger Ausscheidung 3.4 g Filtrat erhalten, welches zum größeren Teil aus Acetessigsäure-äthylester bestand¹⁾.

Stickstoff-Abspaltung aus Diacetyl-diazomethan, Acetyl-benzoyl-diazomethan, Diazo-aceton und Diazo-acetophenon durch Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln.

Diese Versuche wurden unternommen, um festzustellen, ob bei der Stickstoff-Spaltung der obengenannten Substanzen, ähnlich wie bei Azibenzil und Diazo-acetessigester, monomere oder polymere Ketene entstehen. Die Stickstoff-Abspaltung verlief überall ziemlich gleichmäßig und quantitativ unter spontaner Wärmeentwicklung, und wir erwähnen deshalb hier diese Versuche; die Rückstände aber scheinen verwickelt zusammengesetzte Gemische zu sein, deren Strukturaufklärung bei den bisher ausgeführten ersten Versuchen noch nicht erfolgt ist.

1) Diacetyl-diazomethan, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CN}_2$, wurde nach der Vorschrift von L. Wolff und Greulich (A. 394, 37 [1912]) dargestellt; es siedet bei 0.2 mm Druck unzersetzt bei 53—54°; 2 g wurden in 8 ccm Amyläther gelöst und erwärmt, bei 100° Innentemperatur beginnt lebhafte Stickstoffentwicklung und die Temperatur steigt spontan um etwa 20°; es wurden der Theorie entsprechend 375 ccm Stickstoff aufgefangen. Das nach Abdestillieren des Amylathers rückständige Öl wurde bei 12 mm Druck destilliert und gab neben Vorlauf und Rückstand 1 g eines gelblichen Öles als Destillat zwischen 140—175°, das also noch ein Gemisch zu sein scheint. — Ähnlich verhält sich Benzoyl-acetyl-diazomethan, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} > \text{CN}_2$, das in Xylollösung erwärmt, gleichfalls 1 Mol. N_2 und als Rückstand ein dickflüssiges, schwer flüchtiges, nicht krystallisierbares Öl lieferte.

¹⁾ Chick und Wilsmore (I. c. S. 1984) haben anscheinend bei der Einwirkung größerer Mengen Natriumäthylat in alkoholischer Lösung aus dem dimeren Keten ein Produkt erhalten, welches als Na-Salz der Butyryl-essigsäure angesprochen wird. Bei meinen Versuchen spielt das Natriumäthylat nur die Rolle eines Katalysators für die Übertragung des Alkohols auf das dimere Keten.

2) Diazo-aceton, $\text{CH}_3\text{CO.CH:N}_2$, wurde durch Spaltung von Diacetyl-diazomethan nach L. Wolff (l. c. S. 38) dargestellt: 1.25 g wurden in 6 ccm Amyläther gelöst und erwärmt, auch hier steigt, nachdem bei $110-120^\circ$ die Zersetzung begonnen hat, die Innentemperatur über die Badtemperatur, und es entwischen 340 ccm Stickstoff (350 ccm berechnet). Das Zersetzungssöl, das sich teilweise schon aus dem Amyläther beim Erkalten ausschied, wurde im Hochvakuum fraktioniert, gab einige Tropfen Vorlauf (von 100° an), eine Hauptfraktion von $120-150^\circ$ und pechartigen Rückstand; die ölige Hauptfraktion enthält anscheinend weder dimeres Methylketen noch Dimethyl-cyclobutandion (s. oben).

3) 2.2 g Diazo-acetophenon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CH:N}_2$, aus Benzoyl-acetyl-diazomethan durch Spaltung hergestellt, wurden in 10 ccm Amyläther gelöst und erhitzt; bei 128° begann lebhafte N_2 -Entwicklung, die Temperatur stieg spontan bis 157° , es wurden 350 ccm Stickstoff aufgefangen, aus dem Amyläther schieden sich schon in der Wärme 0.2 g eines schwer löslichen, hochschmelzenden krystallinischen Pulvers ab, aus dem sich durch Extraktion mit Benzol und Äther noch ein zweiter, nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther bei 217° schmelzender Körper abtrennen ließ. Der Amyläther hinterließ 1.3 g Öl, von dem beim Destillieren im Hochvakuum nur 0.2 g eines bei $140-160^\circ$ übergehenden Destillates gewonnen wurden, der Rest war Harz. Ähnlich verlief die Zersetzung des Diazoacetophenons in Xylol; auch hier wurde aus 2 g des Diazokörpers die berechnete Menge Stickstoff, 0.2 g des hochschmelzenden, aus Nitrobenzol umkrystallisierbaren, 0.1 g des aus Essigäther krystallisierbaren, bei 217° schmelzenden Körpers und 1.4 g Öl erhalten, dessen Aufarbeitung gleichfalls keine Andeutung für Vorhandensein von Diphenyl-cyclobutandion oder eines polymeren Phenylketens gab.

Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

1) *symm.-Dialkyl-aceton-dicarbonsäureester* werden durch Schwefelsäure unter Alkohol-Abspaltung (als Hauptreaktion) in *Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-carbonsäureester* verwandelt; daneben entstehen durch Wasserabspaltung *Dialkyl-dialkoxy-pyrone*, schwach basische Substanzen.

2) Die *Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-carbonsäureester* werden durch viele Reagenzien, wie Wasser, Anilin, Hydrazin, Hydroxylamin, Natriumalkoholat und Halogenalkyle, unter Ring-spaltung in Derivate der *Aceton-dicarbonsäure* umgewandelt.

3) Die Salze der *aci*-Formen der *Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-carbonsäureester* sind beständiger, sie werden durch Erwärmen mit Baryt zu *Dialkyl-cyclobutan-1.3-dione*n abgebaut.

4) Dimethyl- und Diäthyl-cyclobutan-1.3-dion, welche näher untersucht wurden, bilden in ihren *aci*-Formen beständige einbasische Salze, geben Monophenylhydrazone und Dioxime.

5) Die Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-monocarbonsäureester geben mit Natrium oder Pyridin und Chlorkohlensäure-estern Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-dicarbonsäureester, welche mit Brom unter Bromalkylabspaltung Substanzen liefern, die wahrscheinlich als Dialkyl-brom-aceton-tricarbonestersäure-anhydride zu betrachten sind.

6) Die Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-dicarbonsäureester werden durch Natriumalkoholat glatt wieder zu den Monocarbonsäureestern der Dialkyl-cyclobutandione abgebaut.

7) Der Diäthyl-cyclobutan-1.3-dion-dicarbonsäure-diäthylester ist nicht identisch mit dem durch Polymerisation von Äthyl-keten-carbonsäure-äthylester entstehenden dimeren Äthyl-keten-carbonsäure-äthylester; ebenso ist der krystallinische Dimethyl-cyclobutan-1.3-dion-dicarbonsäure-dimethylester nicht identisch mit dem aus Diazo-acetessigsäure-methylester durch Stickstoffspaltung, Umlagerung und Polymerisation gebildeten krystallinischen dimeren Methyl-keten-carbonsäure-methylester.

8) Die dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester werden in alkoholischer Lösung durch Spuren von Natrium spontan unter Depolymerisation in Alkyl-malonsäureester umgewandelt; ebenso verhält sich das aus Diazo-benzoyl-essigester durch Stickstoffspaltung usw. entstehende Produkt: es liefert mit Alkohol und Spuren von Natrium Phenyl-malonester.

9) Das dimere Keten, $(\text{CH}_2:\text{CO})_2$, von Chick und Wilsmore kann nicht Cyclobutan-1.3-dion sein, denn es unterscheidet sich in jeder Beziehung völlig von den in dieser Arbeit wohlcharakterisierten Dialkyl-cyclobutan-1.3-dionen; z. B. liefert es in alkoholischer Lösung mit Spuren von Natrium Acetessigester.

10) Die durch Umwandlung des Phenyl-ketens, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CO}$, entstehenden beiden isomeren Produkte (Staudinger) der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ sind wahrscheinlich I als dimeres Phenylketen, $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CO})_2$, II als Diphenyl-cyclobutan-1.3-dion zu betrachten, I geht durch Synthese in II über.

Im gleichen Isomerieverhältnis von Moleküllaggregat zu unitärem Molekül stehen die dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester zu den Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-dicarbonsäureester, aber auch jene können infolge intermolekularer Synthese in dieselben Umwandlungsprodukte (Dialkyl-aceton-Derivate) übergehen wie diese.

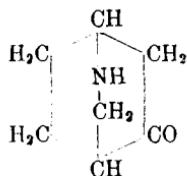
11) Wie Diazo-benzoyl-phenyl-methan (Azibenzil) und die Diazo-acylessigester, erleiden auch Diazo-benzoyl-aceton, Diazo-acetyl-aceton, Diazo-acetophenon und Diazo-aceton

in indifferenten Lösungsmitteln oberhalb 100° glatt Stickstoffspaltung, die Rückstände dieser letztgenannten Spaltung scheinen aber verwickelt zusammengesetzt und höchstens zum kleinen Teil mono- oder dimere Ketene zu sein, welche bei Spaltung erstgenannter Substanzen, wie gezeigt wurde, glatt entstehen.

290. J. Houben und Alexander Pfau: Berichtigung.

(Eingegangen am 28. Oktober 1916).

In unserer Mitteilung über katalytische Hydrierung¹⁾ ist unter dem Formelbilde



auf Seite 2295 statt »Nor-Tropinon« zu lesen »iso-Nor-Tropinon«. Die ältere Merlingsche Auffassung, wonach vorstehende Formel dem Nor-Tropinon kommt, ist bekanntlich durch die Willstättersche Cycloheptan-Formel verdrängt.

¹⁾ B. 49, 2294 [1916].

291. K. Hess: Berichtigung zu der Arbeit: Über den Abbau des Scopolins. Erwiderung an Hrn. E. Schmidt.

(Eingegangen am 1. November 1916.)

Auf S. 2338, Zeile 15 v. o. muß der Satz lauten: Da die Möglichkeit bestand, daß dieses analytische Material eine N-Methyl-piperidin- α , α' -dicarbonsäure ist, wurde dort versucht, diese Säure synthetisch zu gewinnen, was nach Angabe von Hrn. Schmidt daselbst nicht gelungen ist.

Der Nachsatz war von mir auf dem Korrekturbogen versehentlich gestrichen worden.