

Versuch 7 und 9: 0.1644 g Sbst. in verd. HCl: 0.0788 g Ba SO₄ — 0.2271 g Sbst. in verd. HCl: 0.1086 g Ba SO₄.

C als CO ₂	N als (C ₂ H ₅) ₂ NH ₂	N als HCN	N als HSCN	S als HSCN	S als H ₂ SO ₄ (u. NH ₄)
Ber. nach Gleichung 8	10.76	3.59	7.17	16.42	8.21
Gef. Vers. 1 und 2	11.29, 11.25				
Vers. 3 . . .	0.46				
Vers. 4 . . .		1.48	7.17	16.41	
Vers. 5 . . .		1.47	7.34	16.80	6.77
Vers. 6 . . .		1.08	7.49	17.13	
Vers. 7 und 8 .					6.58, 6.57

% der angewendeten Substanz

Das Plus an Ammonium-N ist der gefundenen Kohlensäure äquivalent (Cyansäure!).

Alkalische Hydrolyse des Diäthyl-rhodan-amins.

Gegen Alkalien ist das Diäthylamid der unternrhodanigen Säure weniger empfindlich als gegen Säuren. Nach 12-stündigem Schütteln mit konz. wäßriger Ammoniak-Lösung war noch kein Cyanat nachweisbar und kein Schwefel abgeschieden. Beim Schütteln mit Alkalilauge erfolgt allmählich Hydrolyse, kenntlich an dem Entstehen von Schwefelmilch; bei längerem Schütteln scheidet sich dann der Schwefel krystallinisch ab, und die Lösung wird klar.

2.2380 g Sbst. wurden 14 Std. mit 200 ccm 2-proz. reiner Kallauge geschüttelt: 0.48 g Schwefel. — In $\frac{1}{5}$: 37.42 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl für Amin und Ammoniak, 29.94 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl für NH₃ aus KOCN. — Geringe Mengen Sulfid vorhanden, Sulfat und Rhodanid nur Spuren, kein Diäthyl-hydroxylamin.

N als (C₂H₅)₂NH N als KOCN S als S

Ber. nach Gleichung 10	10.76	10.76	24.63 % der angew. Sbst.
Gef.	11.71	9.37	21.45 • > > >

Der zu hohe Wert für den Amin-N und der zu niedrige für den Cyanat-N ist jedenfalls auf partielle Zersetzung des Cyanats während des Abtreibens des Amins bei der Analyse zurückzuführen.

157. Burckhardt Helferich und Hellmut Gustav Bodenbender: Abkömmlinge der [Cyclohexan-1,4-dion]-2,3-dicarbonsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 22. März 1923.)

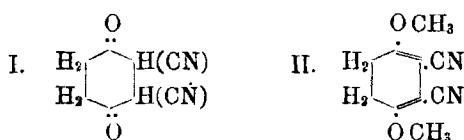
Im Anschluß an eine Arbeit des einen von uns¹⁾ wurden zunächst noch einige Derivate des Esters der in der Überschrift genannten Säure hergestellt. Ähnlich wie das schon beschriebene Natriumsalz liefert die Substanz auch ein Dithalliumsalz, das zu Methylierungsversuchen verwandt wurde. Aber auch hier gelang es, nur eine Methylgruppe in den Kern einzuführen. Der Ester bildet weiter ein sehr schön krystallisierendes Diacetat. An Stelle der Methylverbindung läßt sich aus dem Natriumsalz in alkoholischer Lösung mit Benzylbromid sehr leicht auch eine Mono-benzylverbindung herstellen, die ein Di-phenylhydrazon liefert und daher die neu eingetretene Benzylgruppe wohl auch im Kern und nicht am Sauerstoff enthält. Trotzdem der Dimethylester die charakteristische

¹⁾ B. 54, 155 [1921].

Gruppierung eines monoalkylierten Acetessigesters 2-mal enthält, gelang es nicht, zwei Alkyle in den Kern einzuführen. Nur ein *O*-Dimethyläther, der sich von der Dienolform ableitet, konnte als Nebenprodukt bei einer größeren Darstellung gefaßt werden.

Ebenso leicht wie der Dimethylester der [Cyclohexan-1.4-dion]-2.3-dicarbonsäure läßt sich ihr Dinitril (I) durch Reduktion des Dicyanhydrochinons mit Natrium-amalgam in alkalischer Lösung herstellen. Als Beweis für die angegebene Konstitutionsformel dieser Substanz seien die folgenden Eigenschaften angeführt: Sie gibt ein Dinatrium- und ein Di-thalliumsalz; sie bildet ein Disemicarbazon und verbindet sich unter Wasser-austritt mit 2 Mol. Phenyl-hydrazin; sie liefert ein schön krystallisierendes Diacetat; sie läßt sich durch Kochen mit verd. Säure in *p*-Diketo-cyclohexan überführen.

Aber auch bei dieser Substanz, die die Gruppierung eines monoalkylierten Cyan-essigesters zweimal enthält, gelang es nicht, ein im Kern am Kohlenstoff dimethyliertes Produkt zu fassen. Nur ein *O*-Dimethyläther (II) wurde aus ihr mit Diazo-methan hergestellt. Dieser wird beim Kochen mit verd. Säuren zu *p*-Diketo-cyclohexan, beim Kochen mit Alkali in zwei Richtungen verseift, einerseits zur 2.5-Dimethyl-gentisinsäure, andererseits unter Zertrümmerung des Ringes (etwa 23%) zu 2 Mol. Bernsteinsäure.



Beschreibung der Versuche.

Die Ausbeute an dem Dicyan-hydrochinon wurde durch Änderung der in der ersten Arbeit gegebenen Vorschrift noch etwas erhöht. Es wurden nur 54 g Cyankalium und dementsprechend auch weniger Schwefelsäure — zuerst 110 ccm 5-n., dann zum Ansäuern 115 ccm — verwandt, und dadurch die Ausbeute noch auf 70% d. Th. gesteigert.

Der Dimethyläther des Dioxy-phthalsäure-dimethylesters²⁾ wurde durch Methylieren der freien Dioxy-phthalsäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge hergestellt. Er konnte durch Kochen in alkohol. Kalilauge in guter Ausbeute zu der Dimethoxy-phthalsäure verseift werden. Im Gegensatz zu dem von Perkin und Weizmann beschriebenen gelben Präparat³⁾ war unsere Substanz farblos, stimmte aber sonst in den Eigenschaften völlig damit überein. Sie geht beim Kochen mit Wasser sehr leicht in ihr Anhydrid über, das sich in gelben Krystallchen abscheidet und aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert werden kann. Es schmilzt bei 264° (unkorr.), also ein wenig höher als von Perkin angegeben.

Derivate des Dimethylesters der [Cyclohexan-1.4-dion]-2.3-dicarbonsäure.

Diacetat: 1 g des Esters wird in 2 ccm Essigsäure-anhydrid gelöst und 0.4 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Nach dem Erkalten scheidet sich das Diacetat beim Eingießen in etwa die 3-fache Menge Wasser als Öl ab, das nach einiger

²⁾ B. 54, 158 [1921]

³⁾ Soc. 89, 675 [1906].

Zeit krystallinisch wird. Durch Umkristallisieren aus ganz wenig absolutem Alkohol wird es gereinigt. Ausbeute nahezu theoretisch.

0.1551 g Sbst.: 0.3065 g CO₂, 0.0712 g H₂O.
 $C_{14}H_{16}O_8$ (312.12). Ber. C 53.83, H 5.17.
 Gef. » 53.91, » 5.14.

Die Substanz schmilzt bei 87—88°. Sie ist unlöslich in Wasser und kalter verd. Natronlauge, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Thalliumsalz: 1 g Ester wird in 3 ccm absolutem Alkohol warm gelöst, und mit einer nach Freudenberg⁴⁾ hergestellten Thalliumalkoholat-Lösung aus 1.8 g Thallium versetzt. Das Thallosalz fällt dabei als dicker, gelber Niederschlag aus, der durch mehrstündigiges Schütteln auf der Maschine in eine gut filtrierbare Form gebracht wird. Er wird bei bedeckter Nutsche möglichst rasch abgesaugt, mit absolutem Alkohol ebenso ausgewaschen, zwischen gehärtetem Filtrierpapier abgepreßt und in einen sofort zu evakuierenden Exsiccator gebracht.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Es ist sauerstoff-empfindlich, in fester Form sowohl wie in Lösung, aber nicht so sehr wie das Natriumsalz. Durch längeres Kochen am Rückflußkühler in 6 Tln. Jodmethyl entsteht aus ihm in fast theoretischer Ausbeute der 3-Methyl-[cyclohexan-1,4-dion-2,3-dicarbonsäure]-dimethylester.

3-Benzyl-[cyclohexan-1,4-dion]-2,3-dicarbonsäure-dimethylester.

Auf dieselbe Weise wie das Methylderivat⁵⁾ wird aus 5 g des Esters mit 10 g Benzylbromid das entsprechende Benzyllderivat dargestellt. Das zunächst amorphe ölige Produkt wird durch Aufnehmen mit Äther, Trocknen und Verdampfen des Äthers krystallinisch erhalten und durch Umkristallisieren aus gewöhnlichem Alkohol gereinigt (kurze, dicke Prismen), Ausbeute 4.5 g.

0.1482 g Sbst.: 0.3481 g CO₂, 0.0775 g H₂O.
 $C_{17}H_{18}O_6$ (318.23). Ber. C 64.13, H 5.7.
 Gef. » 64.08, » 5.85.

Die Substanz schmilzt bei 109° (korrig.) nach Sintern von 105° an. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid intensiv weinrote Färbung. In Alkalien ist sie löslich zu einer farblosen Flüssigkeit und daraus mit Kohlensäure wieder fällbar. Sie ist in Wasser schwer, in Methyl- und Äthylalkohol mäßig, in Äther leicht löslich. Ihre alkalische Lösung reduziert Fehlingsche Lösung beim Kochen, ammoniakalische Silberlösung bei gelinder Wärme.

Ein Di-phenylhydrazon der Substanz erhält man durch Zusammenbringen gleicher Gew.-Tie. der Substanz und Phenyl-hydrazin in 50-proz. Essigsäure bei 0° als dicken, amorphen Niederschlag. Durch Lösen in wenig heißem Aceton und tropfenweisem Fällen in Wasser kann er gereinigt werden.

0.1746 g Sbst.: 0.4481 g CO₂, 0.0971 g H₂O. — 0.1245 g Sbst.: 11.85 ccm N (16°, 759 mm, 50-proz. KOH).

$C_{29}H_{30}O_4N_4$ (498.43). Ber. C 69.85, H 6.07, N 11.24.
 Gef. » 70.01, » 6.22, » 11.23.

Die Substanz schmilzt unscharf zwischen 75° und 80°.

[Cyclohexan-1,4-dion]-2,3-dinitril (I).

Auf dieselbe Weise wie aus dem Dimethylester der Dioxy-phthalsäure⁶⁾ wird aus dem Dicyan-hydrochinon das Cyclohexandion-dinitril hergestellt.

⁴⁾ B. 52, 1509 [1919].

⁵⁾ B. 54, 160 [1921].

⁶⁾ B. 54, 158 [1921].

Doch wendet man besser Kalilauge statt Natronlauge an. Die Ausbeute beträgt an schon ziemlich reinem Rohprodukt 4.2 g aus 10 g Dinitril. Zur Analyse wird sie in 10 Tln. heißem absol. Alkohol gelöst und nach dem Erkalten durch vorsichtige Zugabe von Petroläther in feinen, weißen Nadeln abgeschieden.

0.1993 g Sbst.: 0.4337 g CO₂, 0.0746 g H₂O. — 0.0797 g Sbst.: 11.46 ccm N (17°, 780 mm, 50-proz. KOH).

C₈H₆N₂O₂ (162.11). Ber. C 59.24, H 3.73, N 17.29.
Gef. » 59.37, » 4.19, » 17.37.

Die Substanz beginnt bei etwa 100° sich zu bräunen und schmilzt unter starker Gasentwicklung und Verkohlung zwischen 160° und 170°.

Sie ist leicht löslich in Wasser und Alkalien mit citronengelber Farbe. Die Lösung in Alkali ist sehr sauerstoff-empfindlich. Die Substanz reduziert bei Zimmertemperatur Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Sie löst sich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, schwer dagegen in Benzol und Chloroform. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung.

Das Natriumsalz wird auf ganz die gleiche Weise wie beim Dimethylester gewonnen⁷⁾.

0.2743 g Sbst.: 0.1884 g Na₂SO₄.

C₈H₄O₂N₂Na₂ (206.2). Ber. Na 22.31. Gef. Na 22.24.

Ebenso wird das Thalliumsalz hergestellt:

0.3832 g Sbst.: 0.3409 g Tl₂SO₄.

C₈H₄O₂N₂Tl₂ (568.1). Ber. Tl 71.83. Gef. Tl 72.0.

Das Semicarbazone fällt beim Zusammenbringen des Dinitrils, 1 g in 10 ccm Alkohol, mit salzaurem Semicarbazid, 1.7 g in 7 ccm Wasser, und Kaliumacetat, 1.5 g in 5 ccm Alkohol, allmählich in schwach gelben, kompakten Krystallchen aus. Zur Reinigung wird es mehrfach mit Wasser ausgekocht, wobei es fast weiß wird.

0.2004 g Sbst.: 0.3232 g CO₂, 0.0847 g H₂O. — 0.1665 g Sbst.: 56.1 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₀H₁₂O₂N₈ (276.23). Ber. C 43.46, H 4.4, N 40.6.

Gef. » 44.00, » 4.7, » 39.0.

Die Substanz bräunt sich von etwa 200° an und ist bei 280° noch nicht geschmolzen. Sie ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

Eine Verbindung des Dinitrils mit 2 Mol. Phenyl-hydrazin (Di-phenylhydrazone?) entsteht beim Zusammenbringen der Komponenten in etwa 80-proz. Essigsäure als dicker, rotbrauner, amorpher Niederschlag. Auch diese Substanz wurde zur Analyse mehrfach mit Alkohol und Wasser ausgekocht.

0.2414 g Sbst.: 0.6170 g CO₂, 0.1073 g H₂O. — 0.0868 g Sbst.: 16.9 ccm N (17°, 759 mm).

C₂₀H₁₅N₈ (342.3). Ber. C 70.14, H 5.3, N 24.6.

Gef. » 69.73, » 5.0, » 22.9.

Die Substanz ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, konnte daher auch nicht umkrystallisiert werden. Dadurch sind auch die mangelhaften Analysenresultate zu erklären. Der Schmp. ist nicht scharf: Die Substanz beginnt gegen 180° sich zu verfärben, und schmilzt zwischen 226 und 232°.

Ein schön krystallisiertes Diacetat erhält man durch Lösen von 1 g des Nitrils in 20 ccm Essigsäure-anhydrid, Zugabe von 0.4 ccm konz. Schwefelsäure, die vorher mit 5 Tln. Essigsäure-anhydrid verdünnt sind, und Eingießen der abgekühlten Mischung, aus der meist schon ein Teil der Substanz auskrystallisiert, in das doppelte Volumen Wasser. Zur Analyse wurde das Diacetat aus Benzol umkrystallisiert.

⁷⁾ B. 54, 159 [1921].

0.1575 g Sbst.: 0.3378 g CO₂, 0.0608 g H₂O. — 0.1517 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 755 mm).

C₁₂H₁₀O₄N₂ (246.16). Ber. C 58.52, H 4.1, N 11.4.
Gef. » 58.51, » 4.3, » 11.6.

Das Diacetat schmilzt bei 162° (korr.). Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform.

Durch Kochen des [Cyclohexan-1,4-dion]-2,3-dinitrils (1 g) mit Schwefelsäure, (4 ccm konz. Säure mit 15 ccm Wasser), Ausschütteln der mit Soda neutralisierten und mit Ammoniumsulfat gesättigten Lösung mit Chloroform und Umkristallisieren des nach dem Verdampfen des Chloroforms hinterbleibenden Rückstandes aus wenig Alkohol erhält man *p*-Diketo-cyclohexan in einer Ausbeute von 0.5 g (70% d. Th.). Durch Schmp., Misch-Schmp. und Sublimation wurde die Identität mit einem Vergleichspräparat festgestellt.

Ein Dimethyläther (II) des Dinitrils wird durch Behandeln mit ätherischer Diazomethan-Lösung hergestellt. Zunächst ist Kühlung mit Kältemischung dabei erforderlich, dann wird noch einige Stunden bei 0° bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwicklung aufbewahrt und das Produkt dann aus 90 Tln. Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt aus 5 g Dinitril 4.3 g Dimethyläther, d. s. 73% d. Th.

0.0689 g Sbst.: 0.1593 g CO₂, 0.0330 g H₂O. — 0.0795 g Sbst.: 9.95 ccm N (17°, 759 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂ (190.15). Ber. C 63.13, H 5.30, N 14.74.
Gef. » 63.08, » 5.36, » 14.71.

Die Substanz schmilzt bei 202° (korr.) nach Sintern von 200° an. Sie ist sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Von Kalilauge wird sie nicht gelöst, ebenso gibt sie keine Färbung mit Eisenchlorid. Durch Kochen mit verd. Schwefelsäure wird sie genau wie das freie Dinitril in *p*-Diketo-cyclohexan verseift. Anders verläuft die Verseifung mit Kalilauge: Kocht man 5 g Dimethoxy-dinitril mit einer Lösung von 8 g KOH in 140 ccm Wasser, so geht die Substanz nach 5 Min. in Lösung, Ammoniak-Entwicklung setzt ein, die nach etwa 5 Stdn. beendet ist. Die erkaltete Lösung scheidet beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure (Geruch nach Blausäure) ein bald krystallinisch erstarrendes Öl aus, das, aus viel Wasser mit etwas Tierköhle umkristallisiert, sich nach Reaktionen und Verbrennung als die von Tiemann und Müller beschriebene⁸⁾ 2,5-Dimethyl-gentisinsäure erwies. Die Ausbeute an diesem Spaltprodukt betrug 3.2 g oder 67% d. Th. Durch häufiges Ausäthern des schwefelsauren Filtrats (s. o.) konnten als weiteres Spaltprodukt 1.4 g Bernsteinsäure — 23% d. Th. — isoliert werden, die durch Verbrennung und Reaktionen, besonders durch die sehr empfindliche, von Neuberg angegebene Pyrrol-Reaktion⁹⁾ als solche einwandfrei identifiziert wurden.

⁸⁾ B. 14, 1993 [1881].

⁹⁾ H. 31, 574 [1900].