

BERND EISTERT und KURT SCHANK *)

**Azo-Entkupplung und Japp-Klingemann-Spaltung
bei 2-Arylazo-2-methyl-cyclohexan-dionen-(1.3)¹⁾**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 20. März 1963)

Durch Kuppeln verschiedener aromatischer Diazoniumsalze mit den 2-Methyl-cyclohexan-dionen-(1.3) I und V in acetat-gepufferter Lösung wurden Azo-verbindungen II bzw. VI erhalten, die in alkalischem Medium JAPP-KLINGEMANN-Spaltung zu 5-Arylhydrazono-4-keto-n-hexan-carbonsäuren-(1) III bzw. VII und deren Methylestern erleiden. Diese Umwandlung ließ sich bei den *p*-Chlor- und *p*-Nitro-azoverbindungen auch in absol. Methanol UV-optisch an der bathochromen Verschiebung des Maximums erkennen; die bei den *p*-Alkoxy-azoverbindungen beobachtete hypsochrome Verschiebung wurde als „Azo-Entkupplung“ erkannt. Sie war, sogar bei der *p*-Chlor-azoverbindung, auch durch „Umkuppeln“ mit β -Naphthol nachweisbar. — Beim Kochen konzentrierterer alkoholischer Lösungen der *p*-Chlor- und *p*-Nitro-azoverbindungen entstanden neben den Estern III bzw. VII als „Enollactone“ IV bzw. VIII angesprochene Produkte, deren eines durch katalytische Hydrierung in ein gesättigtes Aminolacton IX umgewandelt wurde. — Aus δ,δ -Diacetyl-n-valeriansäure-äthylester (X) wurde mit diazotiertem *p*-Phenetidin und Alkali die 4-[*p*-Äthoxy-phenylhydrazono]-5-keto-n-hexan-carbonsäure-(1) (XI) erhalten.

Vor einiger Zeit wurde in anderem Zusammenhang mitgeteilt²⁾, daß man durch Kuppeln von diazotiertem *p*-Anisidin mit 2.5.5-Trimethyl-cyclohexan-dion-(1.3) (I) in acetat-gepufferter Lösung eine relativ beständige gelbe Azoverbindung IIa erhält, und daß diese in absol.-methanolischer Lösung in der bei UV-Messungen üblichen hohen Verdünnung eine Umwandlung erleidet, bei der unter Ausbildung isosbestischer Punkte das ursprüngliche langwellige Maximum (bei 317 m μ) verschwindet und sich ein neues, kürzerwelliges (bei 263 m μ) aufbaut.

Zunächst wurde vermutet, daß es sich dabei um eine JAPP-KLINGEMANN-Spaltung³⁾ von IIa handelte, wobei unter Aufnahme von Methanol der Methylester der 5-[*p*-Methoxy-phenylhydrazono]-4-keto-2.2-dimethyl-n-hexan-carbonsäure-(1) (IIIa) entstehen konnte. Dessen Bildung hätte aber eine bathochrome Verschiebung des Maximums bedingt (nach ca. 350 m μ , s. unten). Da es damals nicht gelang, das Umwandlungsprodukt zu identifizieren, unternahmen wir die Aufklärung des Vorgangs an einem hydrophoberen Analogon von I, nämlich dem 2-Methyl-5.5-pentamethylen-cyclohexan-

*) Aus der Diplomarb. K. SCHANK, Univ. Saarbrücken 1960, und der Dissertat. K. SCHANK, Univ. Saarbrücken 1962.

1) 3. Mitteil. über JAPP-KLINGEMANN-Spaltungen; 2. Mitteil.: B. EISTERT und M. REGITZ, Chem. Ber. **96**, 2290 [1963], vorstehend.

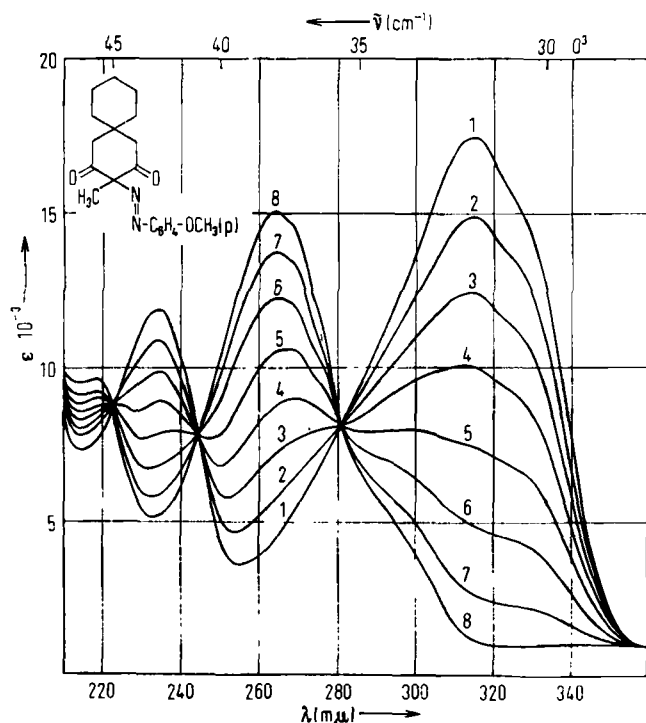
2) B. EISTERT und F. GEISS, Chem. Ber. **94**, 942 [1961].

3) Zusammenfassende Darstellung s. R. R. PHILLIPS in „Org. Reactions“, Vol. **10**, 143 [1959], John Wiley & Sons, Ltd., New York.

dion-(1.3) (V) („Methylspiran“); solche Spirane haben sich bereits öfter zur Aufklärung von Reaktionen „trans-fixierter“ β -Dicarbonylverbindungen bewährt^{2, 4a-d}.

Methylspiran V war bereits auf einem vielstufigen Wege hergestellt worden⁵. Wir erhielten es in einfacher Weise aus dem leicht zugänglichen methyl-freien „Spiran“^{4a}) in Anlehnung an Erfahrungen von H. STETTER⁶) durch Alkylierung mit Methyljodid/Kaliummethylat in Methanol. Als Nebenprodukte entstanden das bisher unbekannte 2.2-Dimethyl-spiran und der bisher nur als Öl bekannte⁵), von uns kristallin erhaltene Enolmethyläther des unsubstituierten „Spirans“. Vom nicht-methylierten „Spiran“ ließ sich V aufgrund seiner etwas geringeren Acidität⁷) trennen. Näheres s. Versuchsteil.

Durch Kuppeln der acetat-gepufferten Lösung von V mit diazotiertem *p*-Anisidin wurde in guter Ausbeute die gelbe Azoverbindung VIa erhalten. Sie zeigte in hochverdünnter methanol. Lösung analog IIa eine allmähliche *hypsochrome* Verschiebung



Abbild. 1. UV-Absorption einer absol.-methanolischen Lösung von 2-[*p*-Methoxy-benzol-azo]-2-methyl-5,5-pentamethylen-cyclohexan-dion-(1.3) (VIa) (ca. $4 \cdot 10^{-5}$ Mol/l). 1: sofort; 2: nach 17 Min.; 3: nach 33 Min.; 4: nach 49 Min.; 5: nach 68 Min.; 6: nach 93 Min.; 7: nach 153 Min.; 8: nach 24 Stdn. (identisch mit V)

4) a) B. EISTERT und W. REISS, Chem. Ber. **87**, 92 [1954]; b) B. EISTERT und W. REISS, ebenda **87**, 117 [1954]; c) B. EISTERT, W. REISS und E. MERKEL, ebenda **87**, 1513 [1954]; d) B. EISTERT, G. BOCK, E. KOSCH und F. SPALINK, Chem. Ber. **93**, 1451 [1960].

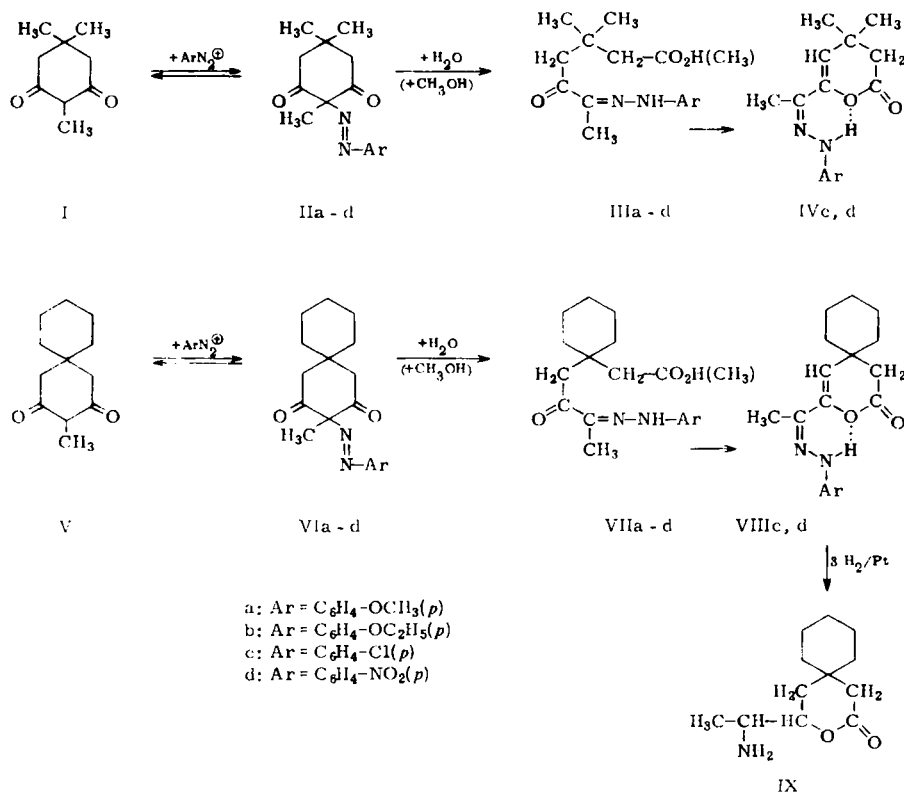
5) A. H. DICKINS, W. E. HUGH und G. A. R. KON, J. chem. Soc. [London] **1928**, 1630.

6) H. STETTER und W. DIERICH, Chem. Ber. **85**, 61 [1952].

7) vgl. Dimedon (pK_a 5.2) und Methylmedon (pK_a 5.6), l. c.^{4b}), Tab. 1.

des langwelligen Maximums (von 317 $m\mu$ nach 263 $m\mu$) unter Ausbildung isobestischer Punkte (s. Abbild. 1).

Das neue Maximum bei 263 $m\mu$ erwies sich als identisch mit dem von V. Tatsächlich gelang es, nach mehrstündigem Kochen einer 1-proz. Lösung der Azoverbindung VIa in Methanol in guter Ausb. V zu isolieren; die methanol. Verkochungslösung roch stark nach Formaldehyd. Es war also *Entkupplung* eingetreten, wobei das Diazonium-Kation auf das Methanol oxydierend eingewirkt hatte; auf die Isolierung und Identifizierung des dabei entstandenen Anisols konnten wir verzichten.



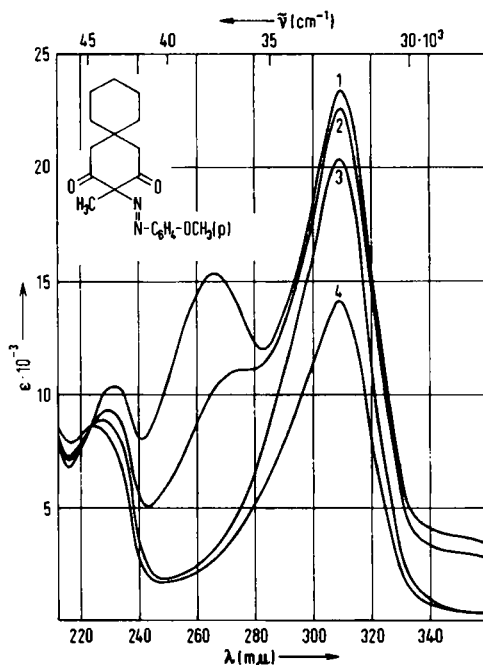
Bei Durchsicht der Literatur fanden wir einige wenige Beispiele für solche „Azo-Entkupplungen“; so wird die aus diazotiertem *p*-Nitro-anilin und 1-Phenyl-3,4-cyclohexano-pyrazolon-(5) erhältliche, sehr unbeständige Azoverbindung durch Äthanol in das Ausgangs-Pyrazolon umgewandelt, wobei N₂, Acetaldehyd und Nitrobenzol entstehen⁸⁾; entsprechend verhalten sich 5-Arylazo-1,3-dimethyl-5-äthyl-barbitursäuren⁹⁾. Es handelt sich dabei ebenfalls, wie in unserem Falle, um *nicht* durch Azo-Enol- bzw. Hydrazon-Keton-Chelatisierung stabilisierte Arylazo-Derivate *trans-*fixierter CH-aktiver Verbindungen.

⁸⁾ R. P. Linstead und A. B. Wang, J. chem. Soc. [London] 1937, 813.

⁹⁾ Ohne Literaturangabe erwähnt in E. H. Rodd „Chemistry of Carbon Compounds“, Vol. IVb, S. 1280, Elsevier Publishing Co., London 1959.

Erwärmt man die methanol. Lösung der Azoverbindung VIa mit etwas β -Naphthol, so erfolgt rasch „Umkupplung“ unter Bildung des bekannten tiefroten Azofarbstoffs *1-[p-Methoxy-benzolazo]-2-hydroxy-naphthalin*; vom oben erwähnten instabilen Arylazopyrazolon wurde die analoge „Umkupplung“ mit Dimethylanilin beschrieben⁸⁾. O. A. STAMM und H. ZOLLINGER¹⁰⁾ haben gefunden, daß auch die „Umlagerung“ von 4-Arylazo-naphthol-(1)-sulfonsäuren-(3) zu ihren 2-Isomeren über eine (säure-katalysierte) „Umkupplung“ verläuft.

Die Azo-Entkupplung von VIa wird durch H^+ -Ionen katalysiert: Bei Zugabe einer Spur konz. Salzsäure zur methanolischen Lösung von VIa trat schon nach kurzer Zeit in der Kälte sowohl das Maximum von V (bei 263 m μ) als auch das des *p*-Methoxy-benzoldiazonium-Kations (bei 310 m μ) auf; letzteres ist, wie auch Vergleichsversuche mit den reinen Substanzen zeigten, in chlorwasserstoff-haltigem Methanol in der Kälte wesentlich beständiger als das Methylspiran V (s. Abbild. 2).

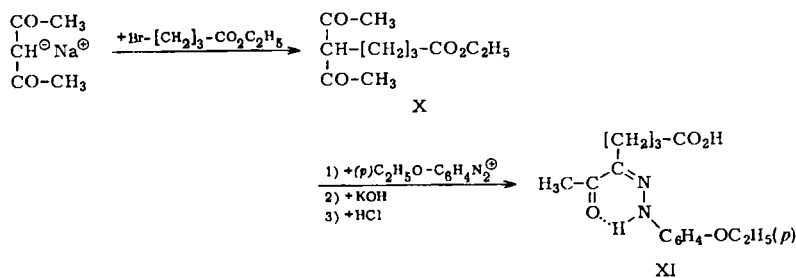


Abbild. 2. UV-Absorption einer mit einer Spur konz. Salzsäure versetzten methanol. Lösung von 2-[*p*-Methoxy-benzolazo]-2-methyl-5,5-pentamethylen-cyclohexan-dion-(1.3) (VIa) (ca. $3.9 \cdot 10^{-5}$ Mol/l). 1: nach 5 Min. (identisch mit der Absorption entsprechender Mengen V und *p*-Methoxy-benzoldiazoniumsulfat); 2: nach 2 Tagen; 3: nach 7 Tagen; 4: nach 14 Tagen

Mit Alkalilauge dagegen erleidet auch die Azoverbindung VIa die erwartete JAPP-KLINGEMANN-Spaltung zum Alkalisalz der 5-[*p*-Methoxy-phenylhydrazono]-4-keto-2,2-pentamethylen-*n*-hexan-carbonsäure-(1) (VIIa). Die gelbe Carbonsäure VIIa löst sich in Alkalilauge mit rotgelber Farbe und bildet mit Diazomethan einen wenig bestän-

¹⁰⁾ Helv. chim. Acta **40**, 1955 [1957].

digen, gelben Methylester. Die freie Carbonsäure und ihr Ester zeigen die erwartete Lage des langwelligen Maximums (s. Tab. 1). Zur Erhärtung der Struktur wurde zum Vergleich die Carbonsäure XI hergestellt, indem man Acetylaceton-natrium mit γ -Brom-buttersäure-äthylester zum δ,δ -Diacetyl-valeriansäure-ester (X) kondensierte und letzteren (der durch einige Derivate charakterisiert wurde, s. Versuchsteil) unter den Bedingungen der JAPP-KLINGEMANN-Spaltung in alkalischem Medium mit diazotiertem *p*-Phenetidin umsetzte. Die UV-Daten der so erhaltenen δ -[*p*-Äthoxy-phenylhydrazono]- δ -acetyl-*n*-valeriansäure (XI) sowie einer ähnlichen, von H. HENECKA und Mitarbb.¹¹⁾ beschriebenen Verbindung wurden in die Tab. 1 mit aufgenommen. Man sieht fast völlige Übereinstimmung der UV-Daten mit denen von VIIa und ihrem Ester.



Inzwischen haben H. STETTER und Mitarbb.¹²⁾ Umsetzungen von Aryldiazoniumsalzen mit verschiedenen 2-Monoalkyl-cyclohexan-dionen-(1.3) in alkalischem Medium mitgeteilt, wobei sie ohne Isolierung von Azoverbindungen unmittelbar als Produkte von deren JAPP-KLINGEMANN-Spaltung ϵ -Arylhydrazono- δ -keto-carbonsäuren erhielten *).

Die der *p*-Methoxy-benzolazo-Verbindung VIa analoge, aus diazotiertem *p*-Phenetidin und V hergestellte *p*-Äthoxy-benzolazo-Verbindung VIb zeigte in jeder Hinsicht das gleiche Verhalten wie VIa, war aber viel unbeständiger.

Tab. 1. UV-Absorptionsdaten einiger α -Diketon-mono-[*p*-alkoxy-phenylhydrazono] (in Methanol, ca. 10^{-5} Mol/l)

	λ_{max_1} (m μ)	ϵ_{max_1}	λ_{max_2} (m μ)	ϵ_{max_2}	λ_{max_3} (m μ)	ϵ_{max_3}
Carbonsäure VIIa	236	10760	309	9980	355	20490
Methylester von VIIa	235	11450	309	11100	353	21100
Carbonsäure XI	236	13860	309	12450	354	24000
Chelat-Form des α -Keto- γ -cyan-buttersäure-äthylester- [<i>p</i> -methoxy-phenyl- hydrazons] ¹¹⁾	?	?	?	?	360	25000

Die aus diazotiertem *p*-Chlor-anilin und V in acetat-gepufferter Lösung erhaltliche *p*-Chlor-benzolazo-Verbindung VIc erwies sich als wesentlich beständiger. Sie erlitt zwar beim Kochen mit methanolischer β -Naphthollösung ebenfalls, wenn auch lang-

*) Zusatz b. d. Korr.: s. S. 2318.

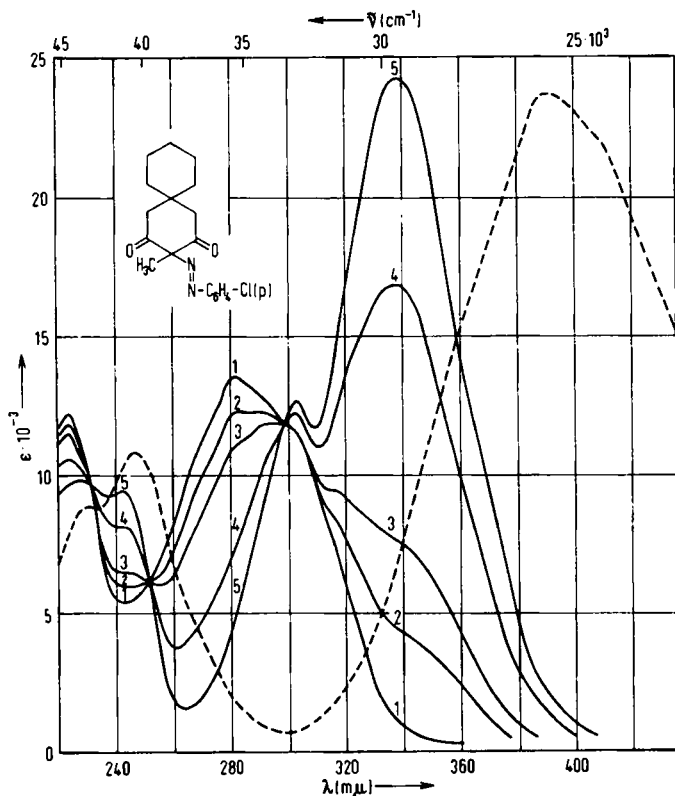
¹¹⁾ H. HENECKA, H. TIMMLER, R. LORENZ und W. GEIGER, Chem. Ber. **90**, 1060 [1957].

¹²⁾ H. STETTER, R. ENGL und R. RAUHUT, Chem. Ber. **92**, 1184 [1959].

samer, „Umkupplung“ zum tiefroten 1-[*p*-Chlor-benzolazo]-2-hydroxy-naphthalin, doch zeigten sich bei der Messung der UV-Absorption keine Anzeichen für eine Azo-Entkupplung.

Zwar wurde das ursprünglich bei 280 m μ liegende Maximum von VIc ebenfalls im Laufe weniger Stunden abgebaut, doch entwickelte sich dafür binnen 16 Std. ein längerwelliges bei 340 m μ (s. Abbild. 3). Nach 14tägigem Stehenlassen einer 1-proz. methanolischen Lösung von VIc war auch dieses zugunsten eines noch längerwelligeren bei 390 m μ verschwunden.

Bei dem 340 m μ -Maximum handelte es sich um den Methylester der 5-[*p*-Chlor-phenylhydrazono]-4-keto-2.2-pentamethylen-*n*-hexan-carbonsäure-(1) (VIIc), der aus VIc unter Aufnahme von Methanol in normaler JAPP-KLINGEMANN-Spaltung entstanden war. Tatsächlich wurde VIIc auch durch Erwärmen von VIc mit wäbr.-methanolischer Alkalilauge neben dem Alkalisalz von VIIc erhalten. Aus der alka-



Abbild. 3. UV-Absorption einer absol.-methanolischen Lösung von 2-[*p*-Chlor-benzolazo]-2-methyl-5.5-pentamethylen-cyclohexan-dion-(1.3) (VIc) (ca. $4.8 \cdot 10^{-5}$ Mol/l). 1: nach 3 Min.; 2: nach 30 Min.; 3: nach 1 Stde.; 4: nach 3 Std.; 5: nach 16 Std., identisch mit der Absorption von 5-[*p*-Chlor-phenylhydrazono]-4-keto-2.2-pentamethylen-*n*-hexan-carbonsäure-(1)-methylester (VIIc). Gestrichelte Kurve — — : Absorption der methanolischen Lösung des Enollactons VIIc ($2.6 \cdot 10^{-5}$ Mol/l)

lischen Schicht wurde VIIc freigesetzt; es ließ sich mit Diazomethan in den Methyl-ester umwandeln, der mit dem direkt erhaltenen identisch war.

Das Umwandlungsprodukt mit λ_{\max} 390 m μ bildete sich rascher, wenn eine 1-proz. Lösung von VIc in Methanol oder Äthanol 24 Stdn. gekocht und dann eingedampft wurde. Die zunächst tiefroten, nach häufigem Umkristallisieren usw. leuchtend gelben Kristalle lieferten von Probe zu Probe schwankende Analysenwerte. Es dürfte sich aber um das *Enollacton VIIIc* handeln, das man sich durch Umesterung des Methyl-esters VIIc mit seiner Enolform entstanden denken kann¹³⁾. Das gleiche Produkt bildete sich, als man in die äthanolische Lösung von V bei 60–70° eine äthanolische Lösung von *p*-Chlor-benzoldiazoniumsulfat eintropfen ließ; dabei treten also die Zwischenstufen VIc und VIIc nicht als solche auf.

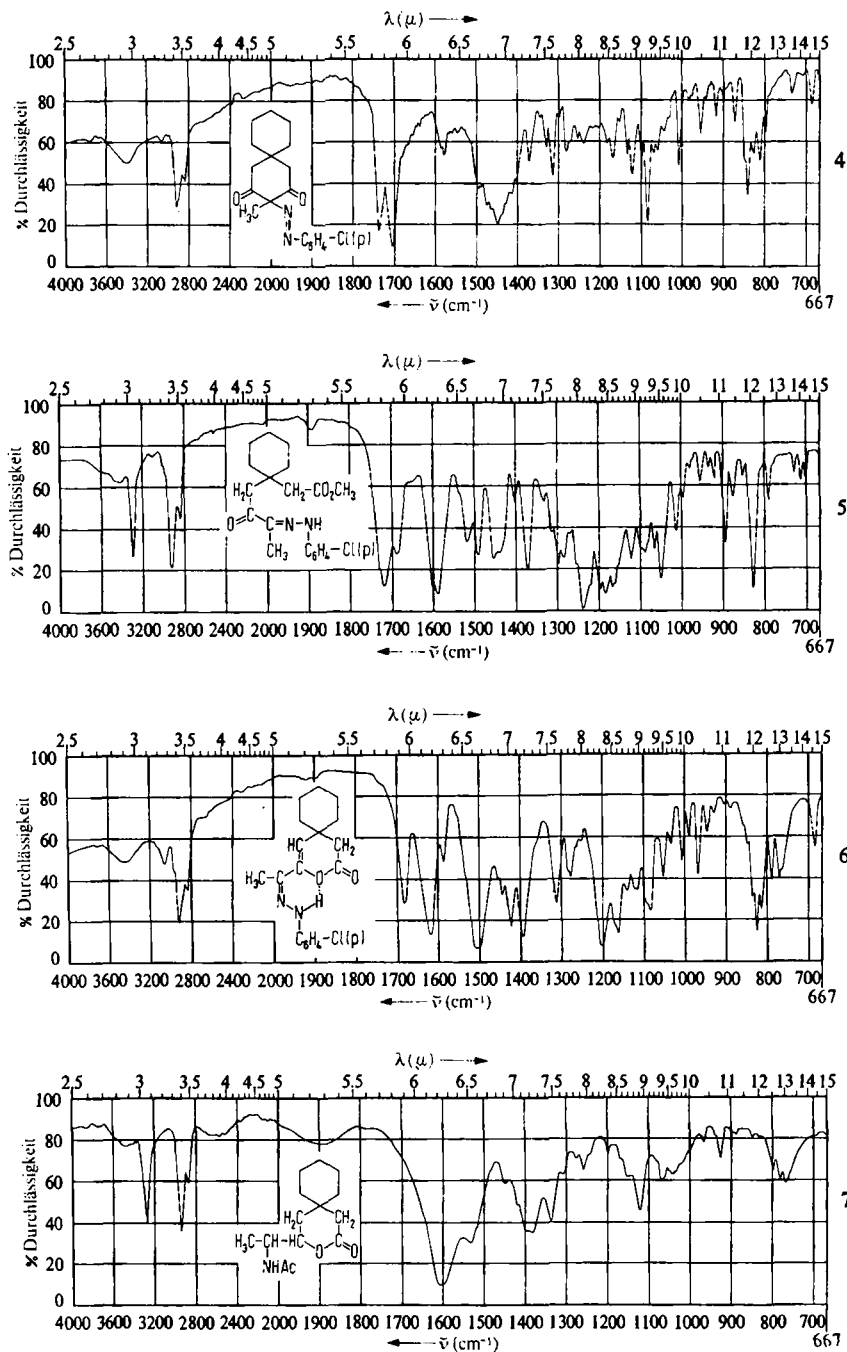
Für Formel VIIIc spricht, außer der bathochromen Verschiebung gegenüber VIIc, der ungesättigte Charakter des Produkts: Es entfärbte sofort Brom und nahm bei der katalyt. Hydrierung rasch 3 Moll. H₂ auf. Dabei entstand neben *p*-Chlor-anilin ein gesättigtes Amin, das als Hydrochlorid isoliert wurde. Ihm kommt die Formel IX zu, denn das daraus mit Acetanhydrid/Pyridin erhaltene Acetyl-derivat lieferte gut stimmende Analysenwerte.

In Abbildung 4–7 sind die IR-Spektren der Azoverbindung VIc, des daraus durch JAPP-KLINGEMANN-Spaltung und Methanol-Aufnahme entstehenden Hydrazonocarbonsäureesters VIIc, des Enollactons VIIIc und des Acetyl-derivats desamins IX zusammengestellt.

In allen vier IR-Spektren findet man die beiden Spiran-Banden bei ca. 2940 und 2860/cm. Die Azoverbindung (Abbild. 4) zeigt die für nicht-enolisierte β -Dicarbonylverbindungen typische Aufspaltung der CO-Bande mit Spitzen bei 1730 und 1710/cm. Der Hydrazonocarbonsäureester (Abbild. 5) gibt eine scharfe NH-Bande (bei 3290/cm) sowie eine Ester- und eine Keto-CO-Bande bei 1718 bzw. 1686/cm. Im Enollacton (Abbild. 6) liegt die NH-Bande bei 3058/cm; die CO-Bande ist nach 1684/cm gerückt, und die bei 1208/cm auftretende Bande möchten wir der Enolester-Gruppe zuschreiben. Diese Bande fehlt in der gesättigten Acetamino-Verbindung (Abbild. 7); sie zeigt bei 1608/cm die CO- und bei 3280/cm die NH-Bande der Acetamidgruppe.

Schließlich wurde noch durch Kuppeln von diazotiertem *p*-Nitro-anilin mit V in acetatgepufferter Lösung die *p*-Nitro-benzolazo-Verbindung VI d hergestellt. Sie zeigte beim Kochen mit methanol. β -Naphthollösung keine Anzeichen von Ent- bzw. Umkupplung. Die für die UV-Messung benützte hochverdünnte absol.-methanolische Lösung wies außer einem Maximum bei 280 m μ noch ein längerwelliges bei ca. 385 m μ auf; im Laufe von 20 Stdn. war, unter Ausbildung isosbestischer Punkte, das kürzerwellige fast völlig verschwunden und das längerwellige stark angestiegen, wobei sein Schwerpunkt nach 380 m μ rückte. Das Maximum bei 280 m μ kommt demnach wieder der Azoverbindung (hier VI d) zu und das längerwellige dem daraus durch Methanol-Aufnahme entstandenen Methyl-ester der 5-[*p*-Nitro-phenylhydrazono]-4-keto-2,2-pentamethylen-*n*-hexan-carbonsäure-(1) (VII d). Die JAPP-KLINGEMANN-Spaltung von VI d erfolgt also bereits in absol. Methanol so rasch, daß in der Zeit zwischen Einwaage

¹³⁾ Die unsubstituierte γ -Acetyl-buttersäure wird durch Kochen mit Acetanhydrid in ihr Enollacton, das 6-Oxo-2-methyl-dihydropyran umgewandelt: D. VORLÄNDER und A. KNÖTZSCH, Liebigs Ann. Chem. 294, 319 [1897].



Abbild. 4—7. IR-Spektren (KBr-Preßlinge) der Verbindungen VIc, VIIc, VIIIc und des Acetylderivats von IX

und Messung schon teilweise Umwandlung in VIIId erfolgt war. VIIId wurde als Hauptprodukt erhalten und rein isoliert, als VIId längere Zeit mit Methanol gekocht wurde. Sein Maximum liegt fast an der gleichen Stelle, an der H. HENECKA und Mitarbb.¹¹⁾ es bei anderen chelatisierten α -Diketon-mono-[*p*-nitro-phenylhydrazonen] fanden.

Als Nebenprodukt schied sich aus der methanolischen Verkochungslösung ein schon in der Hitze schwerlösliches Produkt aus, dessen Analyse befriedigend auf das *Enollacton VIIIId* stimmte. Sein UV-Maximum lag bei 390 m μ ; sein IR-Spektrum zeigte u. a. eine CO-Bande bei 1689/cm.

Orientierende Versuche von J. MENNECKES¹⁴⁾ ergaben, daß sich die aus *Methyldimendon* (I) durch Kuppeln mit diazotiertem *p*-Anisidin, *p*-Chlor-anilin bzw. *p*-Nitro-anilin erhältlichen Azoverbindungen weitgehend so verhalten wie die aus V hergestellten: Die Verschiebung des UV-Maximums der Azoverbindung IIa nach kürzeren Wellen beruht auf einer „Azo-Entkupplung“; bei den entsprechenden *p*-Chlor- und *p*-Nitro-benzolazo-Verbindungen IIc bzw. IIId erfolgt bei der Beobachtung der UV-Spektren in Methanol JAPP-KLINGEMANN-Spaltung unter Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen.

Bei längerem Kochen mit Methanol wurde aus der *p*-Chlor-benzolazo-Verbindung IIc als kristallines Hauptprodukt das *Enollacton* IVc isoliert. Beim Kochen der *p*-Nitro-benzolazo-Verbindung IIId mit Methanol wurde neben dem *Enollacton* IVd als Hauptprodukt der Methylester der Carbonsäure IIIId isoliert. Mit wäßrig-methanolischer Kalilauge entstand aus IIId das Kaliumsalz der Carbonsäure IIIId neben ihrem Methylester.

Die konstitutionellen und sonstigen Voraussetzungen, die für „Azo-Entkupplung“ bzw. „*Enollacton*-Bildung“ und JAPP-KLINGEMANN-Spaltung verantwortlich sein könnten, sollen später an Hand eines größeren Versuchsmaterials diskutiert werden.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, für Sachbeihilfen, dem SAARLÄNDISCHEN MINISTERIUM FÜR KULTUS, UNTERRICHT UND VOLKSBILODUNG für ein Forschungsstipendium und den Werken der Chemischen Großindustrie für wertvolle Chemikalien.

Die UV- und IR-Spektren wurden durch Herrn Dipl.-Chem. H. G. HAHN und Fräulein S. KAIN mittels eines Beckman-DK-1- bzw. -IR-4-Gerätes gemessen, die Elementaranalysen teils vom Mikroanalytischen Laboratorium Dr. PASCHER, Bonn, teils von Dr. W. WALISCH und seinen Mitarbeitern in unserem Institut ausgeführt.

¹⁴⁾ Die von Hrn. Josef MENNECKES ausgeführten Versuche sind Gegenstand seiner zur Prüfung für das Lehramt an Höheren Schulen im Dezember 1960 eingereichten „Wissenschaftlichen Arbeit“.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

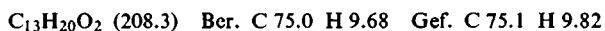
Versuche mit „Methylspiran“ V

Das als Ausgangsstoff verwendete „Spiran“ (5.5-Pentamethylen-cyclohexan-dion-(1.3)) wurde nach bewährter Vorschrift¹⁴⁾ aus Malonsäure-diäthylester und Cyclohexyldenacetone¹⁵⁾ hergestellt. Zur Umwandlung in das 2-Methyl-5.5-pentamethylen-cyclohexan-dion-(1.3) („Methylspiran“) (V) wurden, in Anlehnung an die Vorschrift von H. STETTER und W. DIERICHES¹⁶⁾ zur Methylierung des unsubstituierten Cyclohexan-dions-(1.3), 18.0 g (0.1 Mol) „Spiran“ durch kurzes Erwärmen in einer Lösung von 3.9 g Kaliummetall in 30 ccm absol. Methanol gelöst; nach dem Abkühlen gab man auf einmal 17.6 g Methyljodid hinzu und erwärmte allmählich auf dem Wasserbad, wobei sich alsbald Kaliumjodid ausschied. Als das Reaktionsgemisch nach ca. 1 stdg. Kochen neutral reagierte, destillierte man das Methanol vorsichtig im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur ab und gab dann zum Rückstand die Lösung von 8.0 g Natriumhydroxid in 100 ccm Wasser, wobei er sich größtenteils löste. Die ungelöst bleibenden Anteile wurden abfiltriert („Alkali-Unlösliches“, s. unten).

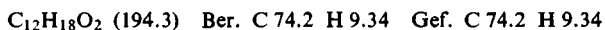
Das alkalische Filtrat ätherte man mehrfach aus, vereinigte die Auszüge und trocknete sie über Natriumsulfat („Ätherextrakt“, s. unten).

Die wäßrige Schicht befreite man durch einen Luftstrom sorgfältig von gelöstem Äther, verdünnte dann mit 500 ccm Wasser und ließ allmählich unter ständiger pH-Kontrolle 2*n* HCl zutropfen. Bei pH 7–8 fiel eine nicht ganz reine, bei pH 5–6 eine fast völlig reine Fraktion von „Methylspiran“ V aus; bei pH 3–4 schließlich wurde noch ein gelblicher, hauptsächlich aus V und nicht-methyliertem Spiran bestehender Niederschlag erhalten, dessen Trennung wegen seiner geringen Menge unrationell war, Die Gesamtausbeute an reinem V betrug 12–13 g (65% d. Th.). Farblose Nadeln vom Schmp. 179° (aus Methanol) (Lit.⁵⁾: Schmp. 179°). So hergestellte Präparate waren im Exsikkator über konz. Schwefelsäure 3–4 Monate haltbar. Das IR-Spektrum ähnelt weitgehend dem des unsubstituierten Spirans¹⁶⁾ und zeigt an, daß V im festen Zustand als Enol vorliegt.

Das „Alkali-Unlösliche“ ergab beim Umkristallisieren aus Ligroin ca. 3 g 2.2-Dimethyl-5.5-pentamethylen-cyclohexan-dion-(1.3) („Dimethylspiran“), farblose Nadelchen vom Schmp. 96–97°. Das IR-Spektrum (KBr-Preßling) zeigt die für symmetrische, nicht-enolisierte β-Dicarbonylverbindungen charakteristische¹⁷⁾ Aufspaltung der CO-Frequenz, deren beide Spitzen hier bei 1700 und 1720/cm liegen.



Der „Ätherextrakt“ ergab nach Verdunsten des Äthers i. Vak. ein zähes, gelbliches Öl, das nach einiger Zeit plötzlich erstarrte und sich als der Enolmethyläther des nicht-methylierten „Spirans“ (1-Methoxy-3-keto-5.5-pentamethylen-cyclohexen-(1)) erwies. Sdp.₁₆ 171° (Lit.^{4b)}: Sdp.₁₆ 171°, Schmp. 51–52° (aus Petroläther). Sein IR-Spektrum zeigt Doppelbindungsbanden bei 1667 und 1613/cm.



¹⁵⁾ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **394**, 376 [1912].

¹⁶⁾ B. EISTERT und F. GEISS, Tetrahedron [London] **7**, 3 [1959].

¹⁷⁾ Die Spitzen der CO-Doppelbande liegen beim 2.2.5.5-Tetramethyl-cyclohexan-dion-(1.3) („Dimethyldimedon“) an den gleichen Stellen, s. B. EISTERT und G. WERNER, zitiert in l. c.^{4a)}, S. 102. Weitere Beispiele für CO-Frequenz-Aufspaltung bei nichtenolisierten β-Dicarbonylverbindungen s. l. c.¹⁶⁾, S. 5, ferner l. c.²⁾, S. 939; D. G. I. FELTON und S. F. D. ORR, J. chem. Soc. [London] **1955**, 2170; R. A. ABRAMOVITCH, Canad. J. Chem. **36**, 151 [1958] und **37**, 1146 [1959]; S. N. ANANCHENKO, I. V. BEREZIN und I. V. TORGOV, Izvest. Akad. Nauk SSSR **1960**, 1644 (C. A. **55**, 9037 [1961]); H. A. P. DE JONGH und H. WYNBERG, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **82**, 205 [1963].

Gegen Alkalilauge erwies sich der Enoläther auch beim Kochen als ziemlich beständig; bei kurzem Aufkochen mit konz. Salzsäure wurde er zu „Spiran“ verseift, Schmp. und Misch-Schmp. 169—170°.

2-[*p*-Methoxy-benzolazo]-2-methyl-5,5-pentamethylen-cyclohexan-dion-(1.3) (VIa): Zur Lösung von 10 g wasserfreiem Natriumacetat in möglichst wenig Wasser gab man unter Rühren 10.7 g V und dann soviel Aceton, bis eine klare Lösung entstanden war. Nun ließ man unter weiterem Rühren allmählich die Lösung von 14.0 g *p*-Methoxy-benzoldiazoniumsulfat in 300 ccm Wasser zufließen und saugte nach weiteren 30 Min. Rühren die gelbe Azoverbindung ab¹⁸⁾. Sie wurde mehrmals mit Wasser aufgeschlämmt und wieder abgesaugt und schließlich im Exsikkator getrocknet. Ausb. 14 g hellgelbe Nadelchen, Schmp. 101° (aus Aceton/Wasser ohne längeres Erwärmen).

C₁₉H₂₄N₂O₃ (328.2) Ber. C 69.5 H 7.32 N 8.54 Gef. C 69.7 H 7.30 N 8.40

Beim Kochen der methanol. Lösung der Azoverbindung unter Zusatz von β-Naphthol begann sich nach kurzer Zeit der tiefrote Azofarbstoff 1-[*p*-Methoxy-benzolazo]-2-hydroxy-naphthalin auszuschcheiden. Nach ca. 10 Min. Kochen wurde er abgesaugt. Ausb. fast quantitativ. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat¹⁹⁾ 137°.

Zur präparativen Azo-Entkupplung wurde 1.0 g analysenreine Azoverbindung VIa in 100 ccm absol. Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Aus der intensiv nach Formaldehyd riechenden Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum bei 40° das Methanol verdampft. Zu dem teilweise kristallisierenden Rückstand gab man 100 ccm Äther und 50 ccm kaltgesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Beim Durchschütteln entstanden zwei klare Schichten. Die nur schwach gefärbte wäßr. Schicht wurde vorsichtig mit 4*n* HCl angesäuert; dabei fielen farblose Flocken von Methylspiran V aus (0.25 g = 50% d. Th.); nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol zeigten sie den höchsten, bisher bei V gefundenen Schmp. 180.5—181°. Die braune bis grüne Ätherschicht hinterließ beim Eindampfen ein braunes Öl, das nach mehrwöchigem Aufbewahren kleine Mengen schon bei Handwärme schmelzender Kristalle abschied. Sie wurden nicht näher untersucht.

5-[*p*-Methoxy-phenylhydrazono]-4-keto-2,2-pentamethylen-*n*-hexan-carbonsäure-(1) (VIIa): 7.0 g Azoverbindung VIa wurden mit der Lösung von 10.0 g Kaliumhydroxid in 50 ccm Methanol und 60 ccm Wasser 2 Stdn. im siedenden Wasserbad unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Dann destillierte man aus der rotbraunen Lösung das Methanol im Wasserstrahlvakuum ab, füllte die verbleibende Lösung mit Wasser auf 500 ccm auf, filtrierte und säuerte unter Rühren mit ca. 0.05*n* HCl an, wobei die Carbonsäure hellgelb ausfiel (aus konzentrierter Lösung und mit stärkerer Salzsäure fiel sie als klebriges Harz aus). Nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser wurde sie im Exsikkator getrocknet. Ausb. 7.1 g (96.6% d. Th.). Hellgelbe Nadelchen (aus Methanol/Wasser (4 : 3)) oder Blättchen (aus stärker verdünntem Methanol) vom Schmp. 121°.

C₁₉H₂₆N₂O₄ (346.4) Ber. C 65.9 H 7.51 N 8.1 Gef. C 65.9 H 7.52 N 8.2

Methylester: 2.5 g Carbonsäure VIIa wurden mit etwas Methanol befeuchtet. Man ließ dann solange äther. Diazomethan-Lösung zutropfen, wie sich noch lebhaft N₂ entwickelte, worauf man sofort i. Vak. eindampfte, den Rückstand mit Methanol aufnahm, die Lösung mit Kohle aufkochte, filtrierte und erneut eindampfte. Das hinterbleibende gelbliche steife Öl erstarrte nach längerem Stehenlassen und öfterem Ankratzen. Ausb. 2.1 g (81% d. Th.).

¹⁸⁾ Es empfiehlt sich, den Niederschlag portionsweise vor weiterer Zugabe der Diazoniumsalzlösung jeweils abzufiltrieren.

¹⁹⁾ G. CHARRIER und G. FERRIERI, Gazz. chim. ital. 41 II, 725 [1911].

Aus Ligroin blaßgelbe Kristalle, Schmp. 60–62°, die sich nach einigen Wochen zu einem rotbraunen, zähen, widerlich riechenden Öl zersetzen.

$C_{20}H_{28}N_2O_4$ (360.4) Ber. C 66.7 H 7.78 N 7.78 Gef. C 67.0 H 7.84 N 7.60

2-[*p*-Äthoxy-benzolazo]-2-methyl-5.5-pentamethylen-cyclohexan-dion-(1.3) (VIb): 11.0 g V wurden in 110 ccm Methanol gelöst. Man verdünnte mit soviel Wasser, daß noch alles V gelöst blieb, fügte die Lösung von 11.0 g Natriumacetat in 50 ccm Wasser/Methanol (1 : 1) und dann die Lösung von 15.0 g *p*-Äthoxy-benzoldiazoniumsulfat in wenig Wasser tropfenweise unter Rühren hinzu. Der sofort ausfallende gelbe Niederschlag wurde portionsweise vor dem Zugeben weiterer Diazoniumsalzlösung abgesaugt; sobald die ausfallenden Niederschläge dunkler waren, wurde die Zugabe weiterer Diazoniumsalzlösung beendet. Ausb. ca. 8 g. Nach vorsichtigem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser (1 : 1), wobei längeres Erhitzen vermieden werden mußte, erhielt man zart gelbgrüne, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 108°, die an der Luft nur wenige Tage haltbar waren. Sie zeigten gegen methanol. β -Naphthol-Lösung und im UV-Spektrum das gleiche Verhalten wie VIa.

$C_{20}H_{26}N_2O_3$ (342.4) Ber. C 70.1 H 7.65 N 8.2 Gef. C 69.4 H 7.45 N 8.8

2-[*p*-Chlor-benzolazo]-2-methyl-5.5-pentamethylen-cyclohexan-dion-(1.3) (VIC): Zur Lösung von 11.0 g V in 110 ccm Methanol gab man zuerst 30 ccm Wasser und dann die Lösung von 11.0 g Natriumacetat in 50 ccm Methanol/Wasser (1 : 1), worauf man, wie vorstehend, portionsweise die Lösung von 12.0 g *p*-Chlor-benzoldiazoniumsulfat in 100 ccm Methanol/Wasser (1 : 1) zutropfen ließ und den ausgefallenen Niederschlag jeweils vor Zugabe weiterer Diazoniumsalzlösung absaugte, bis der Niederschlag dunkler ausfiel. Ausb. 11 g. Gelbe Kristalle, Schmp. 130° (aus absol. Äthanol).

$C_{18}H_{21}ClN_2O_2$ (332.8) Ber. C 65.0 H 6.36 N 8.5 Gef. C 65.3 H 6.53 N 8.5

Beim Kochen mit β -Naphthol enthaltendem Methanol erfolgte die „Umkupplung“ erheblich langsamer als bei VIa oder VIb. Nach mehreren Stdn. wurde das tiefrote 1-[*p*-Chlor-benzolazo]-2-hydroxy-naphthalin abgesaugt. Schmp. und Misch-Schmp. mit einem Vergleichspräparat²⁰⁾ 159–160°.

5-[*p*-Chlor-phenylhydrazono]-4-keto-2.2-pentamethylen-*n*-hexan-carbonsäure-(1) (VIIc): 7.0 g VIC wurden, wie oben bei VIa beschrieben, 2 Stdn. mit der Lösung von 10.0 g Kaliumhydroxid in 50 ccm Methanol und 60 ccm Wasser gekocht. Beim Ansäuern fielen ca. 3.5 g VIIc aus (ca. 43% d. Th.). Aus Methanol/Wasser (1 : 1) gelbe Kristalle, Schmp. 162–163°.

$C_{18}H_{23}ClN_2O_3$ (350.8) Ber. C 61.6 H 6.61 N 8.0 Gef. C 61.5 H 6.60 N 8.0

Wurde das obige Gemisch kurz aufgekocht und dann rasch unter Rühren mit Eisstückchen versetzt, so fielen farblose Flocken des *Methylesters* von VIIc aus. Sie wurden abgesaugt. Die Mutterlauge gab beim Ansäuern freies VIIc. Das Ausbeuteverhältnis war von der Erhitzungsdauer abhängig.

Der *Methylester* wurde auch aus VIIc mit ätherischer Diazomethan-Lösung erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. der beiden Präparate 107–108° (aus Ligroin). ν_{CO} 1718 und 1678/cm.

$C_{19}H_{25}ClN_2O_3$ (364.8) Ber. N 7.7 Gef. N 7.9

*Enollacton VIIIc der 5-[p-Chlor-phenylhydrazono]-2.2-pentamethylen-*n*-hexen-(3)-ol-(4)-carbonsäure-(1)*: Die Lösung von 14.0 g VIC in 1400 ccm Methanol (oder Äthanol) wurde 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, worauf man den größten Teil des Lösungsmittels abdestillierte. Die dabei ausgefallenen dunkelroten Kristalle wurden abgesaugt. Das Filtrat lieferte nach Aufkochen mit Kohle und Filtrieren bei weiterem Einengen noch eine kleine

²⁰⁾ K. J. P. ORTON und R. W. EVERATT, J. chem. Soc. [London] **93**, 1020 [1908].

Menge der Kristalle. Gesamtausbe. 6.5 g (46% d. Th.). Umkristallisieren aus Methanol, Äthanol, Aceton, Äther oder Ligroin ergab helle rote Kristalle; bei Kohlezusatz wurden mitunter hellgelbe Kristalle erhalten, ohne daß der Schmp. höher als ca. 196° stieg. Eine so vorgereinigte Probe kristallisierte aus Dioxan in leuchtend gelben Blättchen vom Schmp. 197—197.5°. Die Analysenwerte der schwer verbrennbaren Substanz streuten erheblich.

$C_{18}H_{21}ClN_2O_2$ (332.8) Ber. C 64.9 H 6.32 Cl 10.6 N 8.42
Gef. C 62.9—63.9 H 5.88—6.22 Cl 10.2 N 8.9

6-[1-Amino-äthyl]-4.4-pentamethylen-tetrahydropyranon-(2)-hydrochlorid (Hydrochlorid des 5-Amino-4-hydroxy-2.2-pentamethylen-n-hexan-carbonsäure-(1)-lactons (IX)): Zum Gemisch aus 40 ccm Methanol und 5 ccm konz. Salzsäure gab man 150 mg ADAMS-Katalysator. Nach gründlichem Vorhydrieren wurde 1.0 g rotes VIIIc (1 mal umkrist. Rohprodukt) zugegeben. Bei der Hydrierung wurden bei Raumtemperatur binnen 40 Min. ca. 3 Mol-Äquiv. H_2 (210 ccm bei 18° und 735 Torr) aufgenommen. Das farblose Filtrat wurde i. Vak. eingedampft. Zur Entfernung des mitentstandenen *p*-Chlor-anilins wurde der mit 2 *n* NaOH versetzte Rückstand mehrmals gut ausgeäthert, worauf man die wäßrig-alkalische Schicht mit konz. Salzsäure ansäuerte und erneut i. Vak. eindampfte. Der Rückstand wurde mit absol. Äthanol in der Kälte ausgezogen, das ungelöste Natriumchlorid abfiltriert, das Filtrat i. Vak. stark eingengt und schließlich mit absol. Äther versetzt. Beim Stehenlassen im Eisschrank und Ankratzen fielen farblose Nadelchen des Hydrochlorids aus, die jedoch noch NaCl enthielten. Sie zersetzten sich bei 150—160°. Auf vollständige Reinigung wurde verzichtet.

Acetylderivat von IX: Das rohe Hydrochlorid wurde in wenig Pyridin gelöst und mit überschüssigem Acetanhydrid versetzt. Man erhitzte einige Min. im siedenden Wasserbad, gab dann vorsichtig tropfenweise einen Überschuß Wasser hinzu, erhitzte zur Zerstörung des Acetanhydrids noch einige Zeit auf dem Wasserbad und engte dann i. Vak. ein. Dabei fiel das Acetylderivat aus. Farblose Nadelchen, Schmp. 120° (aus Äthanol/Wasser). Ausb. wechselnd.

$C_{14}H_{23}NO_3$ (253.3) Ber. C 66.4 H 9.15 N 5.5 Gef. C 66.2 H 9.06 N 6.0

2-[*p*-Nitro-benzolazo]-2-methyl-5.5-pentamethylen-cyclohexan-dion-(1.3) (VI_d): Analog der für VI_c beschriebenen Arbeitsweise wurde aus 8.0 g V (0.045 Mol) und der aus 6.6 g *p*-Nitro-anilin (0.04 Mol) in üblicher Weise bereiteten Lösung von *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid 8.5 g (55% d. Th.) Azoverbindung VI_d erhalten. Gelbe Nadeln, Zers.-P. 151—152° (aus absol. Äthanol).

$C_{18}H_{21}N_3O_4$ (343.4) Ber. C 63.0 H 6.16 N 12.2 Gef. C 62.7 H 6.07 N 12.6

Beim Erhitzen mit β -Naphthol enthaltendem Methanol war keine „Umkupplung“ zu bemerken.

Umwandlung von VI_d in den Ester der Carbonsäure VII_d und in das Lacton VIII_d: Die Lösung von 8.5 g VI_d in 850 ccm Methanol wurde 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die zunächst gelbe Farbe allmählich in Tiefrot überging. Beim Einengen fielen Kriställchen von der Farbe des roten Phosphors aus. Sie wurden nach dem Abkühlen abgesaugt. Weiterverarbeitung s. unten.

Die verbleibende Lösung wurde mit Kohle gekocht, das Filtrat noch stärker eingengt und dann stark gekühlt. Dabei fielen hellgelbe Kristalle vom Schmp. 120° aus, die sich als der Methylester der 5-[*p*-Nitro-phenylhydrazono]-4-keto-2.2-pentamethylen-n-hexan-carbonsäure-(1) (VII_d) erwiesen. Ausb. 5.1 g (55% d. Th.).

$C_{19}H_{25}N_3O_5$ (375.4) Ber. C 60.8 H 6.71 N 11.2 Gef. C 60.6 H 6.55 N 11.6

Die oben erhaltenen roten Kriställchen wurden in viel siedendem Methanol gelöst und mehrmals mit Kohle behandelt. Beim Abkühlen fielen aus dem Filtrat gelbbraune Nadeln vom Schmp. 213—214° aus, die als das *Lacton VIII d* (5-[*p*-Nitro-phenylhydrazono]-2.2-pentamethylen-*n*-hexen-(3)-ol-(4)-carbonsäure-(1)-lacton) anzusehen sind. Ausb. ca. 1.0 g (12% d. Th.).

$C_{18}H_{21}N_3O_4$ (343.4) Ber. C 63.0 H 6.16 N 12.2 Gef. C 62.5 H 5.99 N 13.0

Azoverbindungen aus „Methyldimedon“¹⁴⁾

2-[*p*-Chlor-benzolazo]-2.5.5-trimethyl-cyclohexan-dion-(1.3) (*IIC*): Zur Lösung von 20.0 g *I* in 350 ccm Methanol gab man zunächst 100 ccm Wasser, dann die Lösung von 32 g Natriumacetat in 100 ccm Methanol/Wasser (1 : 1) und ließ dazu portionsweise die Lösung von 10.0 g *p*-Chlor-benzoldiazoniumsulfat in 300 ccm Methanol/Wasser (1 : 1) tropfen, wobei man jeweils den entstandenen gelben Niederschlag absaugte und die Operation nur solange fortsetzte, bis die Niederschläge dunkler waren. Ausb. ca. 20 g. Zur Analyse wurde vorsichtig aus Methanol/Wasser (1 : 3) umkristallisiert, wobei nur kurz erwärmt und nicht zum Sieden erhitzt werden durfte. Gelbe, wenig haltbare Kriställchen vom Zers.-P. 105—108°.

$C_{15}H_{17}ClN_2O_2$ (292.5) Ber. N 9.6 Gef. N 9.6

Bei längerem Kochen isomerisierte sich die Azoverbindung *IIC* zum entsprechenden Enol-lacton *IVc*: 18.0 g *IIC* wurden in 1500 ccm Methanol 20 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen fielen lange, dunkelrote Nadeln aus. Gesamtausb. 7.6 g (42% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol unter Kohlezusatz, zum Schluß aus Aceton, wurden hellgelbe Nadeln vom Schmp. 216.5—217° erhalten, deren Analyse auf das 5-[*p*-Chlor-phenylhydrazono]-2.2-dimethyl-*n*-hexen-(3)-ol-(4)-carbonsäure-(1)-lacton (*IVc*) stimmten. λ_{\max} 390 m μ (in Methanol).

$C_{15}H_{17}ClN_2O_2$ (292.8) Ber. C 61.5 H 5.86 Cl 12.1 N 9.6
Gef. C 61.1 H 5.74 Cl 12.8 N 9.9

2-[*p*-Nitro-benzolazo]-2.5.5-trimethyl-cyclohexan-dion-(1.3) (*IId*): Analog der Chlorverbindung aus *I* und diazotiertem *p*-Nitro-anilin. Ausb. ca. 75% d. Th. Nach vorsichtigem Umkristallisieren aus Methanol/Kohle dunkelgelbe Nadeln vom Zers.-P. 126—127°.

$C_{15}H_{17}N_3O_4$ (303.3) Ber. C 59.4 H 5.65 N 13.8 Gef. C 59.5 H 5.42 N 13.5

„Verkochung“ mit Methanol: 5.0 g *IId* wurden in 500 ccm Methanol 24 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die anfangs reingelbe Lösung tiefrot wurde. Beim Eindampfen fielen dunkelrote Blättchen aus, die abgesaugt und aus Methanol/Kohle umkristallisiert wurden (Aufarbeitung des Filtrats s. unten). Ausb. 1.4 g (28% d. Th.) dunkelgelbe bis braune Nadeln vom Schmp. 219—219.5°, λ_{\max} 390 m μ . Es handelt sich um das 5-[*p*-Nitro-phenylhydrazono]-2.2-dimethyl-*n*-hexen-(3)-ol-(4)-carbonsäure-(1)-lacton (*IVd*).

$C_{15}H_{17}N_3O_4$ (303.3) Ber. C 59.4 H 5.65 N 13.8 Gef. C 58.2 H 5.26 N 13.4

Die Mutterlauge wurde nach Aufkochen mit Kohle nahezu vollständig i. Vak. eingedampft. Im Eisschrank kristallisierten hellgelbe Würfelchen oder Nadeln aus. Schmp. 112—113° (aus wenig Methanol), Ausb. 2.6 g (50% d. Th.). Es handelt sich um den Methylester der 5-[*p*-Nitro-phenylhydrazono]-2.2-dimethyl-4-keto-*n*-hexan-carbonsäure-(1) (*IIId*); λ_{\max} 380 m μ (in Methanol). Das gleiche Maximum trat auf, als man die hochverdünnte Lösung von *IId* in Methanol 2 Tage stehen ließ.

$C_{16}H_{21}N_3O_5$ (335.3) Ber. C 57.3 H 6.31 N 12.5 Gef. C 57.9 H 6.11 N 12.7

Die freie Carbonsäure *IIId* wurde erhalten a) durch 30 Min. Kochen des Methylesters mit 2 *n* wäBr.-methanolischer Kalilauge (Wasser/Methanol 1 : 1) und Ansäuern mit 2 *n* HCl;

b) neben dem Methylester durch „Säurespaltung“ der Azoverbindung II d nach H. STETTER¹²⁾. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser (1 : 1) gelbe Nadeln, Schmp. 154–155°. Ausb. wechselnd.

$C_{15}H_{19}N_3O_5$ (321.3) Ber. C 56.1 H 5.96 N 13.1 Gef. C 56.4 H 5.54 N 13.3

Durch Umsetzen von III d mit äther. Diazomethan-Lösung wurde wieder der obige *Methylester* erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 111–112°.

Vergleichsprodukte

δ,δ -Diacetyl-*n*-valeriansäure-äthylester (*X*): 78.0 g γ -Brom-buttersäure-äthylester²¹⁾ und 49.2 g trockenes Acetylaceton-natrium wurden in 200 ccm Brenzcatechin-dimethyläther (als hochsiedendem Verdünnungsmittel) unter Rühren erhitzt. Der zunächst steife Brei wurde bei 180–190° unter heftigem Aufsieden dünnflüssig. Man erhitzte 30 Min. zum Sieden; dann war die NaBr-Abscheidung beendet. Nach dem Abkühlen wurde mit Eiswasser verdünnt. Die wäßrige Schicht wurde schwach angesäuert, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit. Ausb. 24 g (52% d. Th.), Sdp.₉ 154–155°. Hellgelbes Öl, das mit methanol. $FeCl_3$ -Lösung sofort intensive rotviolette Farbreaktion gab.

$C_{11}H_{18}O_4$ (214.2) Ber. C 61.7 H 8.42 Gef. C 61.9 H 8.71

Kupfer(II)-chelate: Die Lösung von 2.0 g des vorstehenden Esters in 10 ccm Methanol wurde mit 100 ccm gesättigter methanol. Kupfer(II)-acetat-Lösung versetzt. Nach einiger Zeit fällt man das Chelat durch Einrühren von Wasser aus. Ausb. ca. 0.8 g graue Kriställchen vom Schmp. 140–141° (aus Methanol).

Bis-p-chlor-phenylhydrazon: 1.7 g des Diketoesters *X* wurden mit 1.4 g *p*-Chlor-phenylhydrazin in 5 ccm absol. Äthanol 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Man dampfte i. Vak. bei 30° zur Trockene, erwärmte den Rückstand mit 10 ccm Ligroin, fügte bis zur klaren Lösung tropfenweise Äther hinzu und ließ im Eisschrank stehen. Ausb. ca. 1 g. Zur Analyse wurde das Produkt in Methanol und wenig Dioxan in der Kälte gelöst, worauf man bis zur beginnenden Trübung tropfenweise Wasser zugab, dann bis zur klaren Lösung erwärmte und im Eisschrank stehenließ. Grobe, farblose Kristalle, Schmp. 153–154°.

$C_{23}H_{28}Cl_2N_4O_2$ (463.3) Ber. C 59.6 H 6.04 N 12.1 Gef. C 59.7 H 5.98 N 11.9

4-[*p*-Äthoxy-phenylhydrazono]-5-keto-*n*-hexan-carbonsäure-(1) (*XI*): Zur Lösung von 1.0 g *X* in wäßr.-äthanolischer Natriumacetatlösung ließ man die berechnete Menge einer aus *p*-Phenetidin hergestellten Diazoniumchloridlösung tropfen. Das sofort ausfallende rotbraune Öl wurde bei Zugabe von Kalilauge fest. Man verrührte dann mit verd. Salzsäure, saugte den Niederschlag ab, wusch ihn mit etwas Äther aus (wobei farbige, harzartige Nebenprodukte gelöst wurden) und kristallisierte aus Äthanol/Wasser (1 : 1) um. Ausb. ca. 1 g. Schmp. 172–173°.

$C_{15}H_{20}N_2O_4$ (292.2) Ber. C 61.7 H 6.85 N 9.6 Gef. C 61.8 H 6.86 N 9.5

*1) Zusatz b. d. Korr. (29. Mai 1963): Durch Umsetzen verschiedener Diazoniumsalze mit 2-Benzyl-cyclohexan-dion-(1.3) haben E. GUDRINIECE 2-Arylazo-2-benzyl-cyclohexan-dione-(1.3) erhalten, die erst mit Alkalilauge JAPP-KLINGEMANN-Spaltung erlitten: Latvijas PSR Zinātņu Akad. Vestis 11, 73 [1959], zit. nach C. A. 54, 22431 h [1960]. Wir danken Hrn. Kollegen E. GUDRINIECE, Riga, für den freundlichen Hinweis und Sonderdrucke.

21) H. HENECKA in Methoden d. organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. VIII (Sauerstoffverbindungen), Teil 3, S. 528, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1952.