$\alpha\gamma$ -Diketocarbonsäureester der Cyclopentan- und
Bicyklo-[0,1,3]-hexangruppe;

von *Arthur Kötz*.

(Mitbearbeitet von *A. Bieber* und *P. Schüler*.)

(Eingelaufen am 28. März 1906.)

In der Erwartung, aus dem Cyclopentanon-2-oxalsäure-
ester-1,

dem Dimethyl-1-5-isopropyl-4-cyklopenten-5-on-2-oxalsäureester-3
(Isothujonoxalester),

dem Methyl-2-isopropyl-5-bicyklo-[0,1,3]-hexanon-3-oxalester-4
(Thujonoxalester),

durch Kohlenoxydabspaltung die zu Synthesen sehr geeigneten
cyclischen β -Ketocarbonsäureester:

Cyklopentanon-2-carbonsäureester-1, sowie die entsprechenden
Ester: den Dimethyl-1,5-isopropyl-4-cyklopenten-5-on-2-carbon-

säureester-3 (Isothujoncarbonsäureester) und den Methyl-2-isopropyl-5-bicyclo-[0,1,3]-hexanon-3-carbonsäureester (Thujoncarbonsäureester) zu erhalten, wurden u. a. das Cyclopentanon, das Isothujon und Thujon mit Oxalester condensirt.

Die dargestellten cyklischen Oxalester mit einem Fünfringe gleichen in ihrem Verhalten denen, die *Abkömmlinge des Cyclohexanons* wie der Methyl-1-cyklohexanon-3-oxalester-4,

sind, insofern als sie durch Natronlauge in das Keton und Oxalsäure gespalten werden können, unterscheiden sich aber von ihnen dadurch, dass sie *beim Erhitzen im Vacuum* sehr beständig sind, d. h. nur in sehr geringem Grade Kohlenoxyd-*abspaltung* zeigen und *beim Erhitzen unter gewöhnlichem oder erhöhtem Drucke*, anstatt die erwarteten β -Ketocarbonsäureester zu geben, in Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Alkohol und die entsprechenden Ketone zerfallen.

Dieses verschiedene Verhalten der cyklischen Ketonoxalester der Wärme gegenüber gestattet demnach mittelst des Oxalesters zu erkennen, ob eine der CO-Gruppe benachbarte CH₂-Gruppe sich in einer Cyclopentan- oder Cyclohexangruppe befindet.

Auch im Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure (1:10) finden wir einen Unterschied zwischen den beiden Arten von Estern. Während die Cyclohexanonoxalsäureester sich durch kurzes Erwärmen mit Schwefelsäure leicht in die entsprechenden Oxalsäuren verwandeln lassen und schwerer in Oxalsäure und Keton gespalten werden, bleiben die pentacarbocyclischen Verbindungen bei kurzer Einwirkung von Schwefelsäure beständig und zeigen bei längerem Erhitzen nur die Ketonspaltung.

Experimenteller Theil.*Darstellung des Cyklopentanon-2-oxalsäureesters-1,*

8,2 Natrium werden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst, in Kältemischung gut gekühlt, dann in kleinen Portionen zu einem ebenfalls gut gekühltem Gemisch von 30 g Pentanon und 52 g Aethyloxalat gegeben. Wie das Steigen der Temperatur des Gemisches zeigt, findet eine Reaction statt. Durch kräftiges Umschütteln und Kühlen wird die Temperatur unter 0° gehalten. Die Ausscheidung von Krystallen beginnt bereits gegen Ende des Zusetzens von Natriumäthylat. Nach kurzer Zeit erstarrt dann der ganze Kolbeninhalt. Die Reaktionsmasse wird nach dem Stehen über Nacht in Eiswasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis zur schwach sauren Reaction, dann mit Aether ausgezogen und der ätherische Auszug mit Natriumfulfat getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein braunes Oel, das wiederholt der Destillation im Vacuum unterworfen schliesslich ein unter 14 mm Druck bei 138—139° siedendes farbloses Oel in einer Ausbeute von 8 g = 13 pC. der Theorie ergibt.

0,2917 g gaben 0,6293 CO₂ und 0,1704 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₂ O ₄	
C	58,67	58,43
H	6,57	6,54

Der reine Ester giebt mit FeCl₃ Braunfärbung, mit Semicarbazid ein Semicarbazon.

Versuch, Cyklopentanon-2-oxalsäureäthylester-1 zu verseifen.

In die schwach schwefelsaure Condensationsmasse von Cyklopentanon mit Oxalester wird Wasserdampf eingeleitet. Nach einstündigem Durchleiten findet sich im Destillat Alkohol, das

unveränderte Pentanon und Cyklopentanonoxalester. Der Kolbenrückstand wird stark gekühlt, es scheiden sich Krystalle aus, die nach dem Filtriren und Reinigen sich als Oxalsäure erweisen. Im Filtrat findet sich Pentanonoxalsäureester. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden auf ihr Verhalten gegen alkoholisches Eisenchlorid geprüft, es zeigte sich keine Färbung.

2 g Pentanonoxalsäureester werden mit 5 g verdünnter Schwefelsäure und 25 ccm Wasser versetzt und im Kolben mit Steigrohr acht Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erweist sich die ganze Masse als verharzt. Bei starkem Kühlen und selbst nach monatelangem Stehen bleibt die Masse unverändert.

Eine mit verdünnter Natronlauge gekochte Probe des Pentanonoxalsäureesters giebt nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Chlorcalcium einen Niederschlag von oxalsaurem Calcium.

*Versuch, aus dem Cyklopentanon-2-oxalsäureäthylester-1
Kohlenoxyd abzuspalten.*

2 g Cyklopentanonoxalsäureester wurden zwei Stunden lang im Kölbchen mit Steigrohr zum Sieden erhitzt. Es war völlige Verharzung eingetreten. Mit FeCl_3 giebt das Product keine Reaction.

5 g Cyklopentanonoxalsäureester wurden im Bombenrohre zunächst drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Es war nur eine leichte Gelbfärbung der Flüssigkeit eingetreten. Dann wurde weiter drei Stunden lang auf 150° erhitzt. Die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit wurde im Vacuum destillirt.

Das Destillat erwies sich als unveränderter Cyklopentanonoxalsäureester. Beim Oeffnen der kalten Bombe ergab sich ein Ueberdruck, das entweichende Gas war nicht entzündbar.

Darstellung des Dimethyl-1,5-isopropyl-4-cyklopenten-5-on-2-oxalsäureesters-3 (Isothujonoxalester),

25 g Isothujon werden mit 50 g Oxalester (zwei Mol.) gemischt und gut gekühlt. Hierzu wird die ebenfalls gut gekühlte Lösung von 8,4 g Natrium (zwei Mol.) in 150 g absoluten Alkohols gegossen. Die Mischung färbt sich dunkelrothbraun und erstarrt zu einem Krystallbrei. Nach etwa 12 Stunden löst man ihn und säuert mit verdünnter eiskalter Schwefelsäure an, bis hellgelbe Färbung auftritt. Nach dem Ausäthern wird die ätherische Lösung über geschmolzenem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird fractionirt destillirt und die Hauptfraction von 160—185° (11 mm Druck) wiederholt destillirt. Ausbeute 62 pC. Isothujonester siedet bei 182° bis 184° (11 mm Druck).

0,2008 g gaben 0,4837 CO₂ und 0,1382 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₂₀ O ₄	
C	66,67	65,7
H	7,9	7,7

Um Kohlenoxyd abzuspalten wurde Ester unter gewöhnlichem Druck destillirt. Dabei bildete sich hauptsächlich Isothujon. Ein kleiner Theil, der nach wiederholten Destillationen unter einem Druck von 11 mm bei 169° siedete, dürfte nach der Analyse und infolge der durch Eisenchlorid bewirkten Blaufärbung aus *Isothujoncarbonester* bestanden haben.

0,1464 g gaben 0,3776 CO₂ und 0,1052 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₃ H ₂₀ O ₃	
C	69,6	70,3
H	8,9	8,0

Das *Semicarbazon* der *Isothujonoxalester*s schmilzt bei 168° bis 169°.

0,0804 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 19° und 746 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{23}O_4N_2$	
N	13,5	14,1

Methyl-2-isopropyl-5-bicyklo-[0,1,3]-hexanon-3-oxalester-4
(*Thujonoxalsäureester*).

Die Darstellung des Thujonoxalsäureesters erfolgt nach der für die Gewinnung des Isothujonoxalesters angeführten Methode. Aus der Hauptfraction von 160—175° (11 mm Druck) wird der Ester als ein bei 168—170° (11 mm Druck) siedendes Oel gewonnen.

0,1532 g gaben 0,3738 CO₂ und 0,1041 H₂O.

0,1605 g „ 0,3890 CO₂ „ 0,1136 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{20}O_4$	
C	66,67	66,54 66,1
H	7,9	7,6 7,9

Das *Semicarbazon* schmilzt bei 156—157°.

0,0856 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 18° und 746 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{15}H_{23}O_4N_2$	
N	13,5	13,7

Beim Kochen des Esters (6 g) mit Anilin (2,1 g) in alkoholischer Lösung während einer halben Stunde schieden sich Krystalle vom Schmelzp. 253,5° aus, deren Analyse auf Oxanilid stimmte.

0,1052 g gaben 0,2707 CO₂ und 0,0430 H₂O.

0,1214 g „ 13,1 ccm Stickgas bei 23° und 751 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{12}O_3N_2$	
C	70,0	70,18
H	5,0	4,6
N	11,6	12,02

Das Filtrat wurde mit Salzsäure aufgesäuert und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Dabei ging Thujon über.

Versuche zur Abspaltung von Kohlenoxyd aus dem Thujonoxalester.

Um die Kohlenoxydabspaltung im Thujonoxalester zu bewirken, wurden 20 g *reiner* Ester zunächst eine Stunde, dann zwei bis sechs Stunden auf dem Sandbade unter gewöhnlichem Drucke gekocht. Die darauf vorgenommenen Destillationen unter vermindertem Drucke ergaben stets, dass der grösste Theil des Thujonoxalesters unangegriffen war. Dasselbe Resultat lieferte auch *unreiner* Ester, während *unreine Cyklohexanonoxalester* beim Erhitzen besonders leicht Kohlenoxyd abspalten.

Darauf wurden 20 g Thujonoxalester zwei Tage lang erhitzt. Nach dem Erkalten war der Geruch des Thujons zu bemerken und die Flüssigkeit zeigte wesentlich geringeres specifisches Gewicht. Bei der Destillation im Vacuum wurde eine grosse Zahl von Fractionen von zehn zu zehn Grad aufgefangen. Die ersten sechs Fractionen von 60—120°, die mit Eisenchlorid keine Blaufärbung des Thujoncarbonesters gaben, enthielten Alkohol und zurückgebildetes Thujon (circa 12 g). Die Fractionen von 130—160° gaben mit Eisenchlorid eine violette Färbung und liessen daher auf gebildeten Carbonester schliessen.

Die Analysen lassen erkennen, dass in der Hauptfraction von 140—150° (bei 11 mm Druck) Thujon, $C_{10}H_{16}O$ (C circa 79 pC.) und Thujoncarbonester, $(C_{13}H_{20}O_3 : 69,6 \text{ pC. C und } 8,9 \text{ pC. H})$ vorliegt.

Analyse der Fraction 140°.

0,1660 g gaben 0,4453 CO_2 und 0,1348 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{20}O_3$	
C	69,6	73,16
H	8,9	9,1

Analyse der Fraction 145°.

0,2205 g gaben 0,5889 CO₂ und 0,1835 H₂O.

Gefunden	
C	72,8
H	9,3

Auch der Versuch, durch Kohlenoxydabspaltung unter erhöhtem Druck im Autoclaven zu reinem Thujoncarbonester zu gelangen, glückte nicht:

30 g Thujonoxalester wurden eingeschlossen und allmählich erhitzt. Bei 220° zeigte das Manometer einen plötzlich auftretenden hohen Druck an, der von gebildetem Kohlenoxyd und Kohlendioxyd herrührte. Bei der Destillation unter vermindertem Drucke gingen bis 120° Alkohol und Thujon in reichlicher Menge über. Die Fraction zwischen 135° und 150°, die durch Eisenchlorid violett gefärbt wird, wurde wiederholt destillirt, war aber, wie die Analysen ergaben, nicht völlig von Thujon zu trennen. Zwischen 160° und 175° destillirte unangegriffener Thujonoxalester mit über; im Kolben blieben reichliche Mengen verharzter Producte zurück.

I. 0,1789 g gaben 0,4676 CO₂ und 0,1563 H₂O.II. 0,1235 g „ 0,3271 CO₂ „ 0,1042 H₂O.III. 0,1732 g „ 0,4461 CO₂ „ 0,1506 H₂O.

Berechnet für		Gefunden		
C ₁₃ H ₂₀ O ₃				
C	69,6	71,28	72,2	70,2
H	8,9	9,7	9,4	9,7

Versuche zur Darstellung der Thujonoxalsäure.

Kötz und Hesse¹⁾ gelang es, bei der Wasserdampfdestillation der Condensationsmasse aus Oxalester und Methylhexanon den Methyl-1-hexanon-3-oxalester-4 zur Säure zu verseifen. Der Thujonoxalester ging unter den gleichen Versuchsbedingungen unzersetzt über. Auch das Erhitzen mit verdünnter Schwefel-

¹⁾ Diese Annalen **342**, 318.

säure (1 : 10) während einer halben Stunde liess den Ester unangegriffen. Bei längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entstanden Oxalsäure, Thujon und dessen bekanntes Umlagerungsproduct, das Isothujon. Der Versuch, den Thujonoxal-ester mit concentrirter Salzsäure im eingeschlossenen Rohre circa drei Stunden auf 125° zu erhitzen, lieferte neben Oxalsäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd Isothujon, das durch sein Semicarbazon vom Schmelzp. 208° charakterisirt wurde.