

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königl.  
Akademie der Wissenschaften zu München.

---

Ueber cyclische  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester;

von *W. Dieckmann*.

---

Unter den zahlreichen zur Ringschliessung herangezogenen Reactionen hatte bei Beginn dieser Arbeit die Condensation mit Natriumäthylat nach Art der Acetessigesterbildung nur vereinzelte Anwendung gefunden. Neben die seit langem bekannte Condensation des Bernsteinsäureesters zu Succinylobernsteinsäureester<sup>1)</sup> war die durch v. Baeyer aufgefundenene Condensation des Malonesters zu Phloroglucintricarbonsäureester<sup>2)</sup> getreten; beide hatten zu Hexamethylenderivaten geführt, zu deren Bildung im ersteren Fall zwei, im letzteren drei Molekel zusammengetreten waren. Ringschliessung durch die gleiche Reaction war von W. Wislicenus<sup>3)</sup> bei der Condensation von Phtalsäureester mit Fettsäureestern zu Diketohydrindenderivaten constatirt und von Auwers<sup>4)</sup> bei der Bildung einer Ketonensäure aus Butantetracarbonsäureester discutirt. Eine Uebertragung der Acetessigesterreaction auf die höheren Glieder der Bernsteinsäurereihe schien in doppelter Hinsicht von Interesse<sup>5)</sup>. Sie versprach einerseits Beiträge zur Kenntniss der Ringschliessung zu liefern, andererseits zu solchen ringförmigen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern zu führen, die bei ähnlicher Reac-

---

<sup>1)</sup> Fehling, diese Annalen **49**, 186; Herrmann, diese Annalen **211**, 306.

<sup>2)</sup> v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 3454.

<sup>3)</sup> W. Wislicenus, diese Annalen **246**, 347; **252**, 72.

<sup>4)</sup> Auwers, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 364.

<sup>5)</sup> Herrn Geheimrath v. Baeyer bin ich für die mir seinerzeit gegebene Anregung zu solchen Versuchen zu bestem Danke verpflichtet.

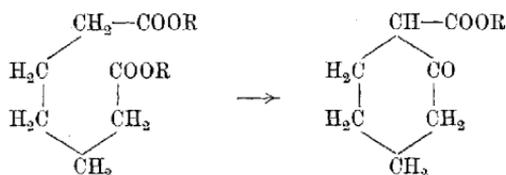
tionsfähigkeit wie die Monoalkylacetessigester das Ausgangsmaterial für zahlreiche cyclische Verbindungen abgeben würden.

Wie bereits in Kürze mitgetheilt<sup>6)</sup>, stehen die betreffs Ringschliessung erhaltenen Resultate in bestem Einklange mit den in v. Baeyer's Spannungstheorie<sup>7)</sup> entwickelten stereochemischen Anschauungen. Während die Schliessung fünf- und sechsgliedriger Ringe nach der von mir angewandten Reaction ausserordentlich glatt verläuft, tritt die Schliessung des sieben-gliedrigen Ringes weit weniger glatt ein, und die Bildung von Ringen mit weniger als fünf oder mehr als sieben Gliedern blieb ganz aus. (Vergl. dagegen Michael, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3731.)

Wie Adipinsäureester bei der Einwirkung von Natrium den  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester (Cyclopentanon-2-methylsäureester-1),



so lieferte Pimelinsäureester in einer Ausbeute von über 60 pC. der Theorie den entsprechenden  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester (Cyclohexanon-2-methylsäureester-1),



Dagegen blieb bei der Behandlung des Korksäureesters mit Natrium die Ausbeute an  $\beta$ -Ketoheptamethylencarbonsäureester weit hinter der bei Adipinsäureester und Pimelinsäureester erhaltenen zurück, Glutarsäureester lieferte nur durch die Eisenchloridreaction nachweisbare Spuren von Ketonester; beim

<sup>6)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 965.

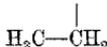
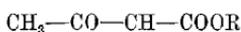
<sup>7)</sup> A. v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2277; **23**, 1274.

Azeläinsäureester und Sebacinsäureester war Bildung der entsprechenden  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern mit acht- resp. neungliedrigem Ringe überhaupt nicht nachweisbar<sup>7a)</sup>).

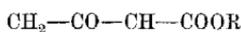
Wie gegen die Bildung eines viergliedrigen Ringes besteht demnach in Uebereinstimmung mit den Forderungen der v. Baeyer'schen Spannungstheorie auch gegen die eines acht- und neungliedrigen Ringes ein Widerstand.

Eine weitere Stütze für die Ansicht, dass diese Verhältnisse in der räumlichen Lagerung der Atome begründet sind, konnte durch die Beobachtung erbracht werden, dass die bei Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Glutarsäureester allein nur spurenweise auftretende Ringbildung sehr glatt verläuft, wenn durch Vermittlung von Oxaläther die Möglichkeit zur Bildung eines Fünfringes gegeben wird<sup>8)</sup>.

Näherem Studium wurde ausser den durch Condensation von Adipin-,  $\alpha$ -Methyladipin-, Pimelin- und Korksäureester erhaltenen cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern der bei Condensation von nach Semmler<sup>9)</sup> aus Pulegon leicht zugänglichen  $\beta$ -Methyladipinsäureester entstehende  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureester unterworfen. Alle diese cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester zeigen weitgehende Analogie mit den Monoalkylacetessigestern resp. den diesen isomeren  $\alpha$ -Alkyl- $\beta$ -ketoncarbonsäureestern, von denen sie sich in der Constitution nur durch Ringschluss zwischen den Alkylen unterscheiden, z. B.

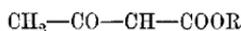


Aethylacetessigester



Propionylpropionsäureester

und



$\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureester.

<sup>7a)</sup> Vergl. Miller und Tschitschkin, diese Annalen **307**, 382.

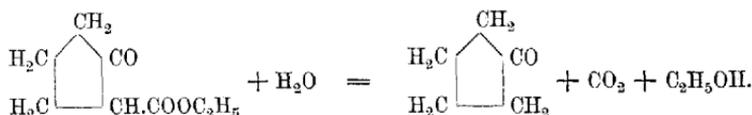
<sup>8)</sup> Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 965.

<sup>9)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3515.

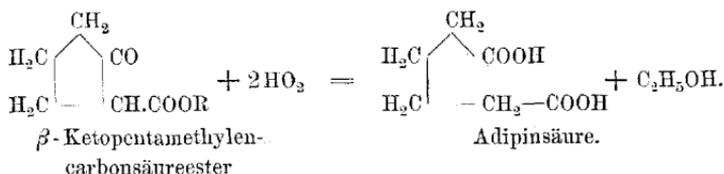
Wie ihre Analogen in der Fettreihe sind die cyclischen  $\beta$ -Ketonsäureester farblose Flüssigkeiten von charakteristischem, anhaftendem, acetessigesterähnlichem Geruche. Im Vacuum sind sie unzersetzt destillirbar und erleiden auch bei der Destillation unter Atmosphärendruck nur geringfügige Zersetzung. Ihr Siedepunkt liegt beträchtlich höher als der der Analogen mit offner Kohlenstoffkette<sup>10)</sup>; so siedet z. B. der  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureester unter 704 mm Druck bei 218° (uncorrigirt), während Aethylacetessigester im gleichen Apparate den Siedep. 192° zeigte<sup>11)</sup>.

Auch chemisch besteht weitgehende Analogie zwischen den cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern und denen der Fettreihe. Sie zeigen vor allem die gleichen charakteristischen Spaltungen.

*Ketonspaltung* durch Kochen mit verdünnten Säuren führt zu cyclischen Ketonen, z. B.:



*Säurespaltung* durch Behandlung mit concentrirtem Alkali liefert die Dicarbonsäuren mit offner Kohlenstoffkette, aus deren Estern die cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester erhalten wurden, z. B.:



<sup>10)</sup> Ein analoger Siedepunktunterschied besteht bekanntlich auch zwischen andern cyclischen Verbindungen und ihren Analogen mit offner Kette, z. B. zwischen Cyklohexan und n-Hexan, den cyclischen und acyclischen Ketonen u. s. w.

<sup>11)</sup> Für Propiopropionsäureester wird der Siedepunkt fast gleich mit dem des Aethylacetessigesters (196—197° gegenüber 198° bei 760 mm Druck) angegeben.

Behandlung mit verdünnten wässrigen Alkalilösungen in der Kälte verseift die cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester zu den freien  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren<sup>12)</sup>, die langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen in Kohlensäure und cyclische Ketone zerfallen und auch in Form ihrer Salze nur wenig beständiger sind.

Ein auffallender und bemerkenswerther Unterschied zwischen den cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern (speciell der Penta- und Hexamethylenreihe) und ihren Analogen mit offener Kohlenstoffkette zeigt sich in Bezug auf die **Acidität**. Im Gegensatz zu diesen (den Monoalkylacetessigestern), die in wässriger Alkalilauge nur unvollkommen löslich sind und keine Kupferverbindungen bilden, lösen sich die cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe in der berechneten Menge wässriger Alkalilauge klar auf und sind in Kupfersalze überführbar. In diesem Vergleiche tritt deutlich hervor, dass die cyclische Structur eine bedeutende Zunahme der sauren Eigenschaften bewirkt, eine Erscheinung, die v. Schilling und Vorländer<sup>13)</sup> bei dem Vergleich cyclischer und acyclischer 1,3-Diketone besonders ausgeprägt wiedergefunden und messend verfolgt haben. Nimmt man an, dass die Stärke der sauren Eigenschaften bei 1,3-Dicarbonylverbindungen von der Bildungstendenz und Begünstigung der Enolform abhängt, so könnte man eine Erklärung für die Erhöhung der Acidität bei Ringschliessung durch die Annahme versuchen, dass die Begünstigung der Enolform in cyclischen Verbindungen eine Folge von räumlichen oder Spannungsverhältnissen<sup>14)</sup> ist, derart, dass der Uebergang in die Enolform eine Verminderung der Ringspannung

---

<sup>12)</sup> Vergl. Ceresole, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1874.

<sup>13)</sup> Diese Annalen **308**, 184.

<sup>14)</sup> Die Annahme einer solchen Spannung in den cyclischen Ketonderivaten steht durchaus nicht im Widerspruch mit den der Spannungstheorie zu Grunde liegenden Vorstellungen, vielmehr lassen diese voraussehen, dass die Spannungsverhältnisse geändert werden, wenn zwei Valenzen eines Kohlenstoffatoms an Sauerstoff

bewirkt. Diese Vorstellung scheint mir wesentlich gestützt zu werden durch die Beobachtung, dass die  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe die der Hexamethylenreihe an Acidität bedeutend übertreffen, dass also die Acidität nicht nur von der cyclischen Structur an sich, sondern auch von der Zahl der Ringglieder abhängig ist<sup>15)</sup>. Im Sinne obiger Annahme liesse sich eine Erklärung für diese Erscheinung dahin geben, dass die Spannungsverhältnisse im Pentamethylenringe den Uebergang in die Enolform in höherem Grade begünstigen als die des Hexamethylenringes<sup>16)</sup>.

In ihrem Verhalten als *tautomere* Verbindungen scheinen die cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester vollkommen dem Acet-

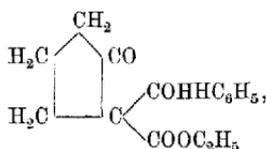
gebunden und dadurch vermuthlich aus ihrer ursprünglichen Lage abgelenkt werden.

In Bezug auf die Frage nach der Ringspannung ist der Versuch v. Baeyer's und Villiger's (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2497) über das Verhalten des Hexamethylens gegen ein Gemisch von Caro'scher Säure und Permanganat von besonderem Interesse, weil er beweist, dass auch das Hexamethylen selbst nicht mehr die gleiche Beständigkeit zeigt wie die Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffkette, was mit der Annahme einer Ringspannung im Einklange steht. Sehr interessant wäre es jedenfalls, auch Pentamethylen und Heptamethylen auf ihr Verhalten gegen das Gemisch von Permanganat und Caro'scher Säure zu untersuchen und in dieser Weise auf Beständigkeit und damit Ringspannung zu vergleichen.

<sup>15)</sup> Die sauren Eigenschaften des noch unvollkommen studirten  $\beta$ -Ketoheptamethylen-carbonsäureesters scheinen noch schwächer als die des  $\beta$ -Keto-hexamethylen-carbonsäureesters ausgeprägt zu sein.

<sup>16)</sup> Mit dieser Annahme einer Begünstigung der Enolform durch die cyclische Structur (speciell im Pentamethylenringe) steht das Verhalten des 1,2-Diketopentamethylens in bestem Einklange. Im Gegensatze zu den 1,2-Diketonen der Fetreihe zeigt dieses cyclische 1,2-Diketon — wie demnächst ausführlich mitgetheilt werden soll — saure Eigenschaften, giebt eine Eisenchloridreaction, bildet mit Phenyl-i-cyanat ein Phenylurethan und liefert mit Säurechloriden O-Acylderivate. (Vergl. Dieckmann, Habilitationsschrift München 1898.)

essigester an die Seite zu treten und wie dieser allelotrope Gemische (mit vorwiegender Ketoform?) darzustellen. Mit Phenyl-i-cyanat reagiren sie ebenso wie Acetessigester unter Bildung von C-Derivaten<sup>17)</sup>, z. B.:



doch lassen die über diese Phenylcyanatreaction vorliegenden Erfahrungen noch nicht entscheiden, ob aus ihrem Verlaufe sichere Schlüsse auf die Constitution der ursprünglichen Verbindungen gezogen werden können. Eine Isolirung von Enol- und Ketoform, wie sie nach Hagemann<sup>18)</sup> und Callenbach<sup>19)</sup> beim Methylcyklohexenoncarbonsäureester<sup>20)</sup> ausführbar ist, konnte nicht erreicht werden.

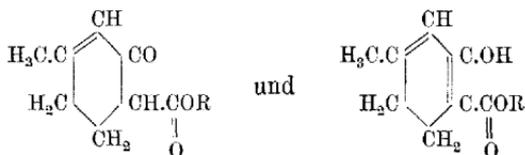
*Der Unterschied in der Acidität der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe zeigt sich in verschied-*

<sup>17)</sup> R. Behrend, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 623; diese Annalen **314**, 210; Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2002.

<sup>18)</sup> Hagemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 876.

<sup>19)</sup> Callenbach, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 639.

<sup>20)</sup> Vielleicht hängt die Isolirbarkeit der beiden desmotropen Formen bei diesem interessanten Ester



mit dem Vorhandensein der Doppelbindung im Ring zusammen und könnte als Folge der gegenseitigen Beeinflussung nicht benachbarter Doppelbindungen (vergl. Thiele, diese Annalen **306**, 119) angesehen werden. Um weiteren Einblick in diese Verhältnisse zu gewinnen, soll versucht werden, durch Condensation der Hydromuconsäureester zu analogen, ungesättigten  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern der Pentamethylenreihe zu gelangen, bei denen sich nach den entwickelten Vorstellungen analoge Desmotropie wiederfinden sollte.

denen Reactionen. Vor allem tritt er darin hervor, dass sich die  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe aus ihren Lösungen in Aether oder Benzol durch Ausschütteln mit verdünnter Alkalilauge leicht und vollkommen extrahiren lassen, während die Extraction des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters nur sehr unvollkommen gelingt. In Uebereinstimmung damit steht, dass eine Lösung der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe in verdünntem Alkali beim Durchschütteln mit Aether an diesen höchstens Spuren von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester abgibt, während einer Lösung von  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester selbst bei Gegenwart überschüssigen Alkalis beim Ausschütteln mit Aether reichliche Mengen Ketoncarbonsäureester entzogen werden. Es sind also die Alkalisalze des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters in wässriger Lösung weit stärker hydrolytisch gespalten, als die der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe.

Nach dem Ergebniss der interessanten Arbeit von H. Goldschmidt und Oslan<sup>21)</sup> über die Verseifung des Acetessigesters und ihren Zusammenhang mit der hydrolytischen Spaltung seiner Alkalisalze war zu erwarten, dass sich ein ungefähres Maass für die relative Acidität der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester durch den Vergleich ihrer Verseifungsgeschwindigkeiten gewinnen liesse. Thatsächlich zeigte sich die Verseifungsgeschwindigkeit der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester beider Reihen ähnlich (wenn auch besonders beim  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester weniger deutlich) unabhängig von der Concentration<sup>22)</sup>, wie es Goldschmidt und Oslan beim Acetessigester festgestellt und theoretisch begründet haben. Man

---

<sup>21)</sup> H. Goldschmidt und Oslan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3390; **33**, 1140.

<sup>22)</sup> Bei Anwendung überschüssigen Alkalis wurde eine merkliche Erhöhung der Verseifungsgeschwindigkeit beobachtet, was vielleicht in einer Erhöhung der in geringem Grade (besonders bei den Ketoncarbonsäureestern der Pentamethylenreihe) der normalen Verseifung parallel laufenden Ringspaltung begründet ist.

wird demnach die von Goldschmidt und Oslan für den abnormen Verlauf der Verseifung des Acetessigesters gegebene Erklärung auf die analogen Erscheinungen bei der Verseifung der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester übertragen dürfen und unter der Voraussetzung, dass nur der hydrolytisch gespaltene Theil der Alkalisalze Verseifung erleidet, für die Verseifungsgeschwindigkeit folgende Gleichung — für die Reactionen erster Ordnung — ableiten können:

$$\frac{dx}{dt} = kx(a-x) \quad \text{und} \quad K = kx = 1/t \ln \frac{a}{a-x},$$

wo  $K$  die beobachtete Geschwindigkeitsconstante, d. h. die aus dem beobachteten Verseifungsverlauf nach der Gleichung für Reactionen erster Ordnung berechnete Constante,  $k$  die wahre Geschwindigkeitsconstante,  $x$  die hydrolytische Constante der Alkalisalze,  $a$  die Anfangsconcentration von Ester und Alkali,  $a-x$  die Concentration nach Ablauf der Zeit  $t$  bedeutet.

Nimmt man nun an, dass die wahren Geschwindigkeitsconstanten der vorliegenden cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester unter einander nahezu gleich sind — was bei der ausserordentlichen Aehnlichkeit in Constitution und Molekulargrösse wohl annähernd zulässig sein wird<sup>23)</sup> — so würde das Verhältniss

---

<sup>23)</sup> In Frage gestellt scheint die Zulässigkeit dieser Annahme freilich durch die Beobachtung, dass Dimethylacetessigester und Diäthylacetessigester trotz der geringen Verschiedenheit ihrer Constitution in Bezug auf ihre Verseifungsgeschwindigkeit enorme Unterschiede zeigen. Während Dimethylacetessigester, wovon ich mich durch einen Versuch überzeugte, durch die berechnete Menge wässriger  $n$ -Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur schon nach  $\frac{1}{4}$ stündigem Schütteln fast vollständig verseift wird (vergl. E. Fischer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3275; H. Goldschmidt und Oslan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1151), wird Diäthylacetessigester, worauf schon Ceresole (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 830) aufmerksam gemacht hat, ausserordentlich langsam verseift. Um sicher zu sein, dass nicht schwerere Löslichkeit des Diäthylacetessigesters die langsame Verseifung verursacht, wurden analoge Verseifungsversuche mit alkoholischer und alkoholisch-wässriger

der beobachteten Geschwindigkeitsconstanten ( $K_1 : K_2$ ) dem der hydrolytischen Constanten der Alkalisalze ( $x_1$ ) : ( $x_2$ ) annähernd gleich sein, und eine Bestimmung der ersteren direct einen Vergleich der hydrolytischen Constanten und somit (nach den Ausführungen Goldschmidt's und Oslan's) der Affinitätsgrößen ermöglichen. Da nun die Verseifungsversuche die beobachteten Geschwindigkeitsconstanten der Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe untereinander annähernd gleich, die des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters ungefähr 20 mal so gross ergaben, so würde daraus folgen — wenn die Voraussetzung annähernd gleicher, wahrer Verseifungsgeschwindigkeit richtig ist<sup>24)</sup> — dass die Affinität der  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester ungefähr 20mal so gross ist als die des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters.

Die verschiedene Acidität der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe tritt weiter auch in ihrem Verhalten gegen Kupferacetat und gegen Ammoniak deutlich zu Tage.

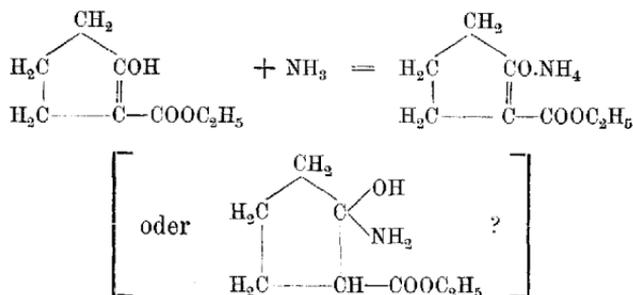
Während sich beim Schütteln der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe mit der berechneten Menge Kupferacetatlösung direct weit über die Hälfte der angewandten Menge in Form des krystallinischen Kupfersalzes abscheidet, bleibt die Reaction beim  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester unter gleichen

Kalilauge ausgeführt, ohne das Resultat wesentlich zu ändern. Auch bei Anwendung der berechneten Menge einer alkoholischen doppelt n-Kalilauge waren nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur noch circa  $\frac{4}{5}$  des angewandten Diäthylacetessigesters unverseift und ebenso bei Anwendung alkoholisch-wässrigen Alkalis. Bei der Verseifung von Monomethyl- und Monoäthylacetessigestern haben sich wesentliche Unterschiede nicht gezeigt.

<sup>24)</sup> Der naheliegende Weg, die Zulässigkeit dieser Voraussetzung durch Vergleich der Verseifungsgeschwindigkeiten der neutralen  $\alpha$ -Methyl-derivate beider Reihen zu prüfen, dürfte nicht gangbar sein, da schon verdünntes Alkali in der Kälte bei dem  $\alpha$ -Methylketopentamethylencarbonsäureester weitgehende Ringspaltung zu bewirken scheint.

Verhältnissen sehr unvollständig; durch die frei werdende Essigsäure wird der Bildung des Kupfersalzes bei letzterem viel früher als bei ersterem ein Ziel gesetzt, und erst durch Neutralisirung desselben gelingt es, die Reaction weiter zu führen.

*Verhalten gegen Ammoniak.* Nur die  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe bilden mit Ammoniak krystallinische, in ätherischem, alkoholischem und concentrirtem wässrigem Ammoniak schwer lösliche Niederschläge, die an der Luft sehr schnell unter Ammoniakabspaltung und Rückbildung der Ketoncarbonsäureester zerfließen, somit unbeständige, salzartige Ammoniakadditionsproducte darstellen und wohl als Ammoniumsalze<sup>25)</sup> aufzufassen sind, z. B.:



$\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester dagegen bildet weder mit ätherischem noch mit concentrirtem wässrigem Ammoniak ein analoges Product.

Längere Einwirkung von alkoholischem Ammoniak führt (langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen auf 140—150°) die Ketoncarbonsäureester beider Reihen in Analoga des Amidocrotonsäureesters über. Bei der Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak in der Kälte zeigt sich dagegen ein be-

<sup>25)</sup> Gerade die Thatsache, dass stark saure  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester wie Acetessigester, Benzoylessigester und Oxalessigester im Gegensatz zu schwächer sauren z. B. den Alkylacetessigestern zur Bildung von Ammoniakadditionsproducten befähigt sind, und dass die Beständigkeit derselben mit der Stärke der sauren Eigenschaften zunimmt, steht meiner Meinung nach nur mit der Auffassung als Ammoniumsalzen im Einklange.

merkenswerther Unterschied. Während beim  $\beta$ -Keto-hexamethylen-carbonsäureester als fast ausschliessliches Product das Analogon des Amidocrotonsäureesters (Tetrahydroanthranilsäureester) resultirt, treten bei den Ketoncarbonsäureestern der Pentamethylenreihe als Hauptproducte die unter Aufspaltung des Ringes entstehenden Amide der Adipinsäurereihe auf, neben denen nur in geringer Menge die Analogen des Amidocrotonsäureesters und die Amide der Keton-säuren nachweisbar sind.

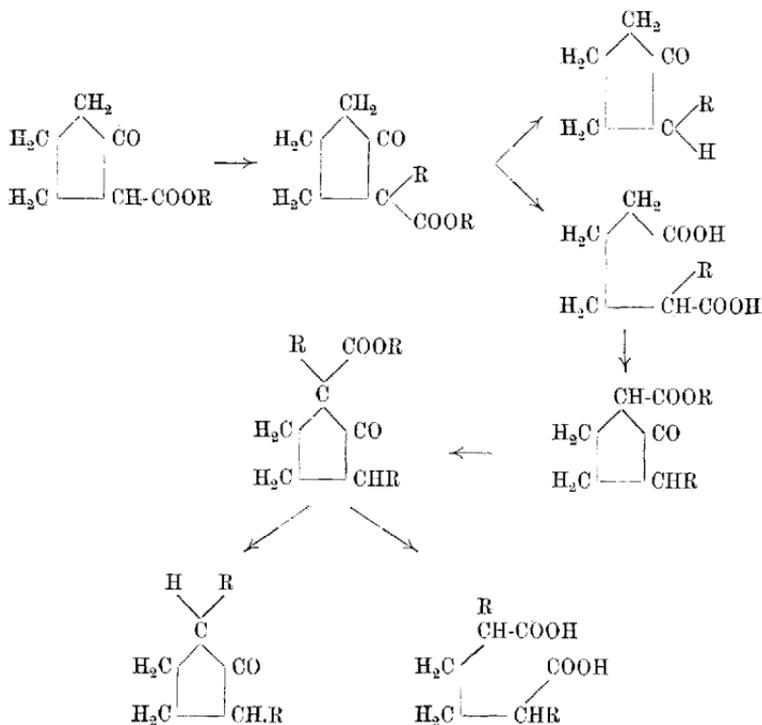
Auch die in  $\alpha$ -Stellung methylylirten  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Penta- und Hexamethylenreihe unterscheiden sich im Verhalten gegen concentrirtes wässriges Ammoniak:  $\alpha$ -Methylketopentamethylen-carbonsäureester ging in Berührung mit überschüssigem concentrirtem Ammoniak im Verlaufe etwa eines Tages in Lösung, während  $\alpha$ -Methylketo-hexamethylen-carbonsäureester bei gleicher Behandlung noch nach Wochen grösstentheils unverändert war. Hauptproduct der Einwirkung von Ammoniak auf  $\alpha$ -Methylketopentamethylen-carbonsäureester ist das durch Ringspaltung entstehende Amid der  $\alpha$ -Methyladipinsäure. Die Untersuchung des aus  $\alpha$ -Methylketo-hexamethylen-carbonsäureester erhaltenen Productes steht noch aus; auch wenn in ihm das Ringspaltungsproduct ( $\alpha$ -Methylpimelinsäureamid) vorliegen sollte, bleibt doch der wesentlich leichtere Eintritt der Ringspaltung in der Pentamethylenreihe bemerkenswerth <sup>26)</sup>.

---

<sup>26)</sup> Bei der Deutung dieser Verhältnisse ist freilich die Beobachtung zu berücksichtigen, dass auch Dimethyl- und Diäthylacetessigester sich gegen concentrirtes Ammoniak ganz verschieden verhalten. Diäthylacetessigester wird — wie auch James (diese Annalen **231**, 244) und Peters (diese Annalen **257**, 352) angeben — von concentrirtem wässrigem Ammoniak bei wochenlangem Stehen nicht verändert, Dimethylacetessigester dagegen wird — wie ein Parallelversuch zeigte — in ziemlich kurzer Zeit gelöst unter Bildung eines in Wasser ziemlich leicht, in Aether schwer löslichen, beim Verdunsten des Ammoniaks in farblosen Krystallkrusten zurückbleibenden Körpers (Schmelzpunkt circa 124°), in dem vermuthlich das Amid der Dimethylacetessigsäure vorliegt.

*Alkylierung der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester.*

Besonderes Interesse gewinnen die cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester dadurch, dass sie durch Einwirkung von Halogenalkylen auf ihre Natriumverbindungen unter Ersatz des  $\alpha$ -Wasserstoffs durch Alkyl in  $\alpha$ -Alkylderivate übergeführt werden, die — als Analoga der Dialkylacetessigester — bei Ketonspaltung  $\alpha$ -alkylierte cyclische Ketone, bei Säurespaltung  $\alpha$ -Alkyladipinsäuren resp.  $\alpha$ -Alkylpimelinsäuren liefern. Durch ihre Vermittelung gelingt es also, Adipinsäuren und Pimelinsäuren indirect in  $\alpha$ -Alkylderivate überzuführen. Die so erhaltenen  $\alpha$ -Alkyladipinsäuren und -pimelinsäuren sind nun ihrerseits wiederum der Condensation zu cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern zugänglich und durch die gleiche Reactionsfolge weiter in cyclische  $\alpha\alpha$ -Dialkylketone und  $\alpha\alpha$ -Dialkyladipinsäuren resp.  $\alpha\alpha$ -Dialkylpimelinsäuren überführbar:



Diese Alkylierung lässt sich in den einfachsten Fällen (z. B. bei Anwendung des leicht reagirenden Jodmethyls) glatt nach dem üblichen Conrad Limpach'schen Verfahren ausführen. Bei dem Versuche, in analoger Weise das *i*-Butylderivat des  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters darzustellen, wurde die auffallende Beobachtung gemacht, dass an Stelle des normalen Productes ein ganz vorwiegend aus  $\beta$ -Methyladipinsäureester und Methyl-*i*-butyladipinsäureester bestehendes Product entsteht; es war also das offenbar zunächst gebildete normale Alkylierungsproduct gleichzeitig mit einem Theile des ursprünglichen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters unter Ringöffnung gespalten worden.

Die weitere Verfolgung dieser Beobachtung hat — wie früher mitgetheilt<sup>27)</sup> — ergeben, dass allgemein neutrale  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester (vom Typus der Dialkylacetessigester) durch Kochen mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung katalytisch gespalten werden, und hat weiterhin zu der Annahme geführt, dass die nicht neutralen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester, deren  $\alpha$ -Kohlenstoffatom also noch Wasserstoff trägt, um so leichter gespalten werden, je kleiner ihre Acidität ist. Gerade die Beobachtung, dass die stark sauren cyklischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester schwerer gespalten werden als die schwächer sauren Monoalkylacetessigester, wurde seiner Zeit als Stütze der vertretenen Anschauung angeführt. Nun hat sich aber gezeigt, dass die stark sauren cyklischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe ebenso leicht oder leichter<sup>28)</sup> gespalten werden, als die schwächer sauren der Hexamethylenreihe. Die früher aufgestellte Regel über den Zusammenhang zwischen Acidität und Spaltbarkeit bedarf demnach — falls sie sich überhaupt als haltbar erweist<sup>28a)</sup> — einer Modificirung dahin, dass

<sup>27)</sup> Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2670.

<sup>28)</sup> Ein genauer Vergleich wird dadurch erschwert, dass sich der Ketonhexamethylencarbonsäureester neben Pimelinsäureester nur schwer quantitativ bestimmen lässt.

<sup>28a)</sup> Vielleicht ist es richtiger — worauf mich Herr Professor Vorlaender brieflich aufmerksam machte — die in Frage stehende

noch andere Factoren auf die Spaltbarkeit von Einfluss sind. Eine Erklärung für die der gegebenen Interpretation widersprechenden Beobachtungen an den cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern wird man vielleicht darin sehen können, dass in den cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern der Pentamethylenreihe eine stärkere Ringspannung herrscht als in denen der Hexamethylenreihe<sup>29)</sup>, eine Annahme, die vorläufig noch nicht genügend gestützt ist, auf die aber eine Reihe von Beobachtungen (z. B. die Aufspaltung des Pentamethylenringes durch Ammoniak, die Ringsprengung bei Einwirkung von verdünnt alkoholischen Alkali auf  $\alpha$ -Methylketopentamethylencarbonsäureester) hindeuten.

In Bestätigung früherer Ausführungen<sup>30)</sup> hat sich ergeben, dass durch Anwendung überschüssigen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters und *i*-Butyljodids gegenüber dem Natrium die Spaltung herabgesetzt werden kann; ein beträchtlicher Theil fällt aber auch bei Beobachtung solcher Cautelen der Spaltung anheim.

Glatte Alkylierung unter Vermeidung von Ringspaltung tritt ein, wenn Halogenalkyl bei Ausschluss von Alkohol mit einem Alkalisalze des Ketoncarbonsäureesters in Reaction gebracht wird. Auf diesem Wege konnte selbst mit dem sehr langsam reagirenden *i*-Propyljodid normale Reaction erzielt werden.

Das weitere Studium der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester zeigte sie in ähnlicher Weise wie ihre nicht ringförmigen Analoga mit einer ganzen Reihe von Verbindungen genetisch verknüpft; die wichtigsten der für letztere im Laufe der Zeit aufgefundenen charakteristischen Reactionen liessen sich direct auf sie übertragen.

---

Erscheinung bis zur weiteren Klärung unter Verzicht auf eine Erklärung als Beispiel von „Alkylwirkung“ anzusehen.

<sup>29)</sup> Ueber die Berechtigung solcher Vorstellungen würde vielleicht am besten ein thermochemischer Vergleich der cyclischen Ketone unter sich und mit den fetten Ketonen entscheiden können.

<sup>30)</sup> Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2679.

Die Reduction der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester gelingt, wie für den  $\beta$ -Ketoexamethylen-carbonsäureester früher beschrieben<sup>31)</sup>, bei Behandlung mit Natriumamalgam in neutraler Lösung und führt glatt zu den entsprechenden cyclischen  $\beta$ -Oxycarbonsäuren resp. deren Estern. Die im Vacuum unzersetzt destillirbaren cyclischen  $\beta$ -Oxycarbonsäureester konnten durch Oxydation mit Beckmann'scher Chromsäuremischung in  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester zurückoxydirt werden<sup>32)</sup>. Auch die freien cyclischen  $\beta$ -Oxycarbonsäuren sind im Vacuum unzersetzt destillirbar; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck gehen die Wasserstoff in  $\alpha$ -Stellung enthaltenden  $\beta$ -Oxysäuren ( $\beta$ -Oxypentamethylen-carbonsäure und  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -oxypentamethylen-carbonsäure) unter Abspaltung von einem Mol. Wasser in die entsprechenden  $\alpha\beta$ -ungesättigten cyclischen Carbonsäuren (Cyclopenten-1-methylsäure und Methyl-3-cyclopenten-1-methylsäure) über. Die Erwartung, dass sich die durch Reduction des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureesters dargestellte  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxypentamethylen-carbonsäure<sup>33)</sup> als Analogon der  $\alpha\alpha$ -Dialkyl- $\beta$ -oxybuttersäuren — die nach J. Wislicenus<sup>34)</sup>

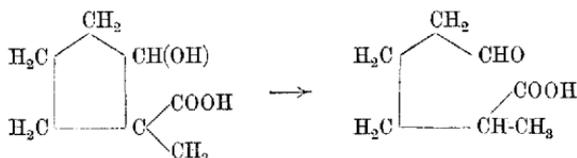
<sup>31)</sup> Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 2475.

<sup>32)</sup> Diese Beobachtung giebt ein einfaches Mittel an die Hand,  $\beta$ -Oxycarbonsäuren von  $\gamma$ -Oxysäuren zu unterscheiden, insofern als nur die aus den Estern der ersteren bei der Oxydation entstehenden Ketoncarbonsäureester die charakteristische Keton- und Säurespaltung zeigen (vergl. Einhorn und Cöblitz, diese Annalen **291**, 297).

<sup>33)</sup> Die dieser Säure zukommende Constitution haben Manasse und Samuel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3258) (vergl. Samuel, Dissertation, München 1899, Seite 31) früher für die von ihnen aus *i*-Campherchinon erhaltene Säure gleicher Zusammensetzung discutirt. Die Untersuchung ergab, dass die synthetisch erhaltene Säure nicht identisch ist mit jener, schliesst aber nicht aus, dass stereochemische Isomerie vorliegt. Oxydation des Esters würde auch hier wohl am besten Aufschluss darüber geben, ob eine  $\beta$ -Oxysäure vorliegt.

<sup>34)</sup> Vergl. Saur, diese Annalen **188**, 266; Schnapp, ebenda **201**, 65; Jones, ebenda **226**, 288.

bei der Destillation in Aldehyd und  $\alpha\alpha$ -Dialkylessigsäuren zerfallen — unter Bildung einer Aldehydsäure:

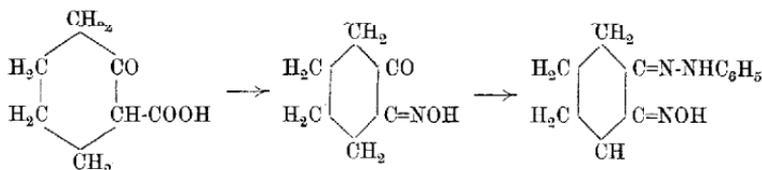


spalten würde, hat sich nicht erfüllt; in dem erhaltenen Zeretzungsproducte konnte eine Aldehydgruppe nicht nachgewiesen werden.

*Ueberführung der cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester in Derivate cyclischer 1,2-Diketone.* Nascirende salpetrige Säure wirkt nach V. Meyer und Züblin<sup>35)</sup> auf die freien Monoalkylacetessigsäuren ein unter Bildung von  $\alpha$ -Isonitrosoketonen, die nach v. Pechmann<sup>36)</sup> durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in die entsprechenden  $\alpha$ -Diketone überführbar sind:



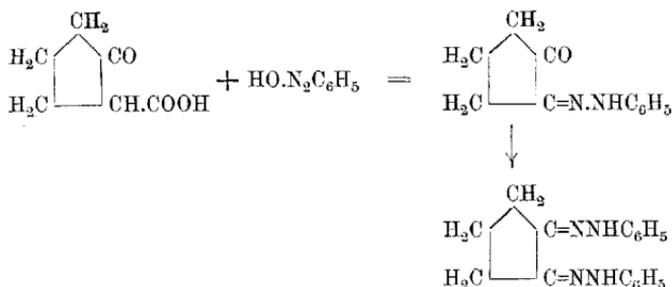
Die erste Phase dieser Reactionen liess sich nach der von v. Pechmann für die Alkylacetessigester ausgearbeiteten Methode bei den cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern verwirklichen. Wenn es auch nicht gelang, die *i*-Nitrosoketone in krystallisirtem Zustande zu isoliren, so war ihre Entstehung doch an dem Auftreten der charakteristischen Gelbfärbung der alkalischen Lösung deutlich erkennbar und wurde für das *i*-Nitrosoketon des Hexamethylens durch Ueberführung in das Phenylhydrazoxim des 1,2-Diketohexamethylens nachgewiesen:



<sup>35)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 322.

<sup>36)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 3213; **21**, 1417.

Die Ueberführung der *i*-Nitrosoketone in die cyclischen 1,2-Diketone ist trotz wiederholter Versuche bisher nicht gelungen<sup>37)</sup>. Weitere Derivate derselben konnten glatt erhalten werden nach dem von Japp und Klingemann, v. Pechmann u. A. in der aliphatischen Reihe aufgefundenen Verfahren durch Einwirkung von Diazobenzol auf die freien  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren. Die dabei entstehenden Monophenylhydrazone der cyclischen  $\alpha$ -Diketone waren durch Phenylhydrazin in Osazone überführbar, von denen sich das aus  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäure erhaltene als identisch mit dem aus 1,2-Diketopentamethylen<sup>38)</sup> durch Einwirkung von Phenylhydrazin gebildeten erwies:



Im Verhalten gegen Phenylhydrazin zeigte sich ein auffallender Unterschied zwischen den  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern

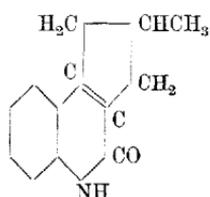
<sup>37)</sup> Nach der Beobachtung von Manasse und Samuel (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3258), dass *i*-Kampherchinon durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abspaltung von Aceton in eine cyclische Oxycarbonsäure übergeführt wird, schien es nicht unwahrscheinlich, dass auch 1,2-Diketoexamethylen unter der Einwirkung siedender verdünnter Schwefelsäure ähnliche Umwandlung erfahren würde und dass somit die Spaltung des *i*-Nitrosoketoexamethylens mit Schwefelsäure direct zu diesem Umwandlungsproducte (einer Oxyptamethylencarbonsäure) führen würde. Dahin zielende Versuche hatten keinen Erfolg; neben harzigen Zersetzungsproducten und etwas unverändertem *i*-Nitrosoketon waren nur geringe Mengen von (durch Oxydation entstandener) Adipinsäure nachweisbar.

<sup>38)</sup> Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1470.

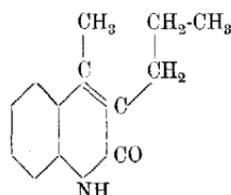


zinhydrat in wässrig alkoholischer Lösung schnell und glatt das Pyrazolonderivat lieferte, trat analoge Reaction beim  $\beta$ -Keto-pentamethylencarbonsäureester nur langsam ein und verlief weniger glatt.

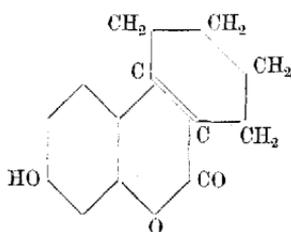
Von weiteren für  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester charakteristischen Condensationsreactionen liessen sich die Knorr'sche<sup>42)</sup> Synthese von Carbostrylderivaten (durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Anilide) und die v. Pechmann'sche Synthese von Cumarinderivaten<sup>43)</sup> (Condensation der Ester mit Phenolen unter Einwirkung concentrirter Schwefelsäure) direct auf die cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester übertragen. Wie die nebenstehenden Structurformeln der so erhaltenen Verbindungen zeigen, unterscheiden sie sich in ihrer Constitution von den aus Monoalkylacetessigestern entstehenden Dialkylderivaten nur durch Ringschluss zwischen den Alkylgruppen:



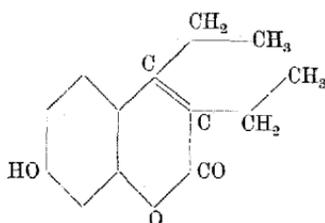
und



$\beta$ -Propyl- $\gamma$ -methyl-carbostryl



und



$\alpha\beta$ -Diäthylumbelliferon.

Zur Bezeichnung dieser polycyclischen Systeme wird man sich vielleicht zweckmässig der gelegentlich von Wallach angewandten Nomenclatur (vergl. Triscyklotrimethylenbenzol, Ber.

<sup>42)</sup> Diese Annalen **236**, 75.

<sup>43)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2122.

d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1094) bedienen, wonach obige Verbindungen als  $\beta\gamma$ -Methylcyklotrimethylencarbostyryl resp.  $\alpha\beta$ -Cyklotetramethylenumbelliferon zu benennen wären.

---

### Experimenteller Theil <sup>44)</sup>.

Die Prüfung der Dicarbonsäureester der Bernsteinsäurereihe auf intramolekulare Condensirbarkeit unter Bildung von cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern wurde in folgender Weise vorgenommen: Je 5 oder 10 g Dicarbonsäureester wurden nach Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols und der etwa  $1\frac{1}{2}$ —2 At. entsprechenden Menge Natrium (in Drahtform) im Oelbade am Rückflusskühler erwärmt. Bei allen zur Untersuchung kommenden Estern (d. h. den Estern der Glutar- säure, Adipinsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyladipinsäure, Pimelinsäure,  $\alpha$ -Methylpimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacin- säure) trat bei einer Temperatur von circa  $100^{\circ}$  unter Abspaltung von Alkohol lebhaftere Reaction ein, die durch etwa halbstündiges Erwärmen auf  $120$ — $140^{\circ}$  zu Ende geführt wurde. Die Reactions- producte wurden in der Weise auf einen Gehalt an cyclischen Ketoncarbonsäureester untersucht, dass die durch Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure aus ihnen abgeschiedenen Oele nach Entfernung sodalöslicher Nebenproducte mit Alkohol und etwas Eisenchlorid versetzt wurden, wobei selbst Spuren von

---

<sup>44)</sup> Ein grosser Theil der vorliegenden Untersuchungen ist in meiner Habilitationsschrift (München 1898) enthalten. An der experimen- tellen Bearbeitung haben sich — wie bei den betreffenden Kapiteln bemerkt — die Herren Dr. F. Coblitz (Dissertation, München 1895), Dr. A. Groeneveld (Dissertation, München 1900) und J. Hoppe betheiligt. (Vergl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 579 und 595.) Ueber den  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester hat in- zwischen Bouveault (Bull. Soc. chim. Paris [3] **21**, 1019); über die Einwirkung von Natrium auf Azelainsäureester Miller und Tschitschkine (diese Annalen **307**, 382) Mittheilung gemacht.

cyklischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern an dem Auftreten deutlicher Blaufärbung erkannt werden konnten. Die Isolirung und Abtrennung auf diese Weise nachgewiesener, cyclischer  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester von beigemengten neutralen Producten — vor allem unverändertem Dicarbonsäureester — geschah dann entweder durch Extraction mit Alkali (bei den Ketoncarbonsäureestern der Pentamethylenreihe) oder durch Vermittelung des Kupfersalzes (beim  $\beta$ -Keto-hexamethylencarbonsäureester). Führten beide Wege nicht zum Ziele, so wurde der Nachweis des Ketoncarbonsäureesters durch Bildung cyclischen Ketons erbracht.

Durch Zusatz von Toluol bei den Condensationsversuchen lässt sich, wie Bouveault (*loc. cit.*) beim Adipinsäureester gefunden hat, die Ausbeute an  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester (wohl in Folge gleichmässigerer Durchmischung) etwas steigern; qualitativ wurde durch diese Versuchsabänderung an den Resultaten nichts geändert.

*Versuche zur Darstellung eines cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters aus Glutarsäureester.*

Bei Behandlung von Glutarsäureester mit Natrium unter Zusatz von etwas Alkohol in der oben beschriebenen Weise trat bei etwa 100° stürmische Reaction unter Aufschäumen und Alkoholabspaltung ein. Die Masse färbte sich braun, wurde auch bei weiterem Erwärmen auf 120—140° nicht fest und erstarrte beim Erkalten zu einem dunklen Harz. Aus diesem schied verdünnte Schwefelsäure ein dickes, braunes Oel ab, das zum grössten Theile aus sodalöslichen Producten bestand, deren Untersuchung keine einheitlichen Substanzen ergab. Als unlöslich in Soda blieb im Aether nur eine minimale Menge Oel zurück, das nun in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid deutlich blau gefärbt wurde und beim Schütteln mit Kupferacetatlösung eine grüne Farbe annahm. Auch die theilweise Löslichkeit in verdünnter Natronlauge sprach für das Vorhandensein von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester, von dem aber zur

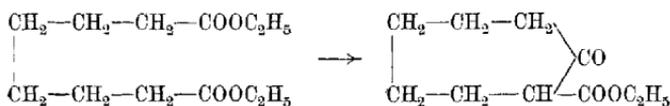
Reindarstellung genügende Mengen nicht erhalten wurden. Auch gelang es nicht, in dem Producte der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure ein Keton nachzuweisen.

Unter veränderten Versuchsbedingungen wiederholte Versuche ergaben das gleiche Resultat.

*Versuche zur Darstellung cyclischer  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester aus Azelaänsäureester und Sebacinänsäureester.*

Die unter ähnlichen Erscheinungen wie beim Glutarsäureester verlaufende Einwirkung von Natrium (ein Molgew.) auf Azelaänsäureester und Sebacinänsäureester führte zu dunklen, harzigen Producten. Die durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure aus ihnen abgeschiedenen harzigen Massen hinterliessen nach Entfernung sodalöslicher Antheile Oele, die auch in Alkali unlöslich waren, auf Zusatz von Eisenchlorid zu ihrer alkoholischen Lösung keine Färbung zeigten und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure keine Ketone lieferten. Auch durch Abänderung der Versuchsbedingungen wurde an dem Resultate nichts wesentliches geändert; es wurden stets Producte erhalten, in denen keinerlei Andeutung für Gehalt an  $\beta$ -Ketoncarbonsäureestern gefunden werden konnte<sup>44a)</sup>.

*Bildung von  $\beta$ -Ketoheptamethylencarbonsäureester aus Korksäureester.*



Korksäureester (je 10 g) lieferte bei Behandlung mit Natrium und etwas Alkohol in der beschriebenen Weise ein dunkles, zähes Product, das beim Erkalten zu einer harzigen Masse erstarrte. Das aus dieser durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene, dickflüssige Oel hinterliess nach Entfernung soda-

<sup>44a)</sup> Vergl. Miller und Tschitschkin (Markownikoff), diese Annalen **307**, 382.

löslicher Antheile ein Oel, das beim Schütteln mit Kupferacetatlösung deutlich grün gefärbt wurde und in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid tiefblaue Färbung zeigte, somit deutlich nachweisbare Mengen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester enthielt. Da sich der Ketoncarbonsäureester weder durch Ausschütteln mit Alkali<sup>45)</sup>, noch durch fractionirte Destillation aus dem bei 140—160° unter 20 mm Druck siedenden Rohproduct abtrennen liess, und auch das Kupfersalz nicht krystallisirt erhalten werden konnte, wurde auf seine Reindarstellung vorläufig verzichtet und sein Vorhandensein nur durch Ueberführung in Ketoheptamethylen (Suberon) durch *Ketonspaltung* nachgewiesen.

Das durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Kohlensäureabspaltung entstehende Product zeigte charakteristischen Ketongeruch und gab beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung eine krystallisirte Bisulfitverbindung, die durch Waschen mit etwas Alkohol und Aether gereinigt wurde<sup>46)</sup>. Das aus ihr durch Kochen mit Pottaschelösung oder verdünnter Schwefelsäure regenerirte Keton siedete bei 175—176° (710 mm, uncorrectirt) und ergab bei der Analyse auf Ketoheptamethylen stimmende Zahlen.

0,2456 g gaben 0,6747 CO<sub>2</sub> und 0,2332 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	
C	75,00	74,92
H	10,71	10,55

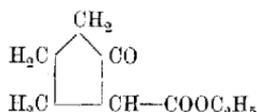
Zur weiteren Identificirung wurde das bei 163—164° schmelzende Semicarbazon und das bei 107—108° schmelzende Dibenzalderivat dargestellt.

<sup>45)</sup> Auch durch Ausschütteln mit Barytwasser konnte dem Reaktionsgemisch der in ihm enthaltene  $\beta$ -Ketoheptamethylen-carbonsäureester — im Gegensatz zum  $\beta$ -Ketoexamethylen-carbonsäureester — nicht entzogen werden, was auf eine noch geringere Acidität hindeutet.

<sup>46)</sup> Aus 40 g Korksäureester wurden nur etwa 5 g dieser Bisulfitverbindung erhalten.

$\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureäthylester.

## Cyklopentanon-2-methylsäureäthylester-1,



Je 20 g Adipinsäureäthylester<sup>47)</sup> wurden nach Zusatz einiger Tropfen absoluten Alkohols mit 4,6 g (etwa ein Molgew.) drahtförmigem Natrium versetzt und zur Beförderung der Reaction im Oelbade erwärmt, wobei gegen 100—110° heftiges Aufkochen unter Alkoholabspaltung eintrat. Die im Verlaufe einiger Minuten zu einem festen, schwach gelblich gefärbten Krystallkuchen erstarrende Masse wurde nach weiterem etwa halbstündigem Erwärmen auf 120—140° erkalten gelassen und die so erhaltene, leicht zu einem staubtrocknen Pulver zerreibbare Natriumverbindung des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters gepulvert in überschüssige kalte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen oder auch mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Dabei ist Ueberschichten der Schwefelsäure mit Aether resp. Suspendiren der Natriumverbindung in Aether rathsam, um die durch unangegriffenes Natrium sonst leicht hervorgerufene Entzündung zu verhindern. Das so erhaltene, durch Ausschütteln mit Sodalösung von geringen Mengen sodalöslicher Antheile befreite Product erwies sich durch seine fast völlige Löslichkeit in verdünntem Alkali als annähernd reiner Ketoncarbonsäureester, der von beigemengtem Adipinsäureester nicht durch fractionirte Destillation, leicht aber durch Ausziehen seiner alkalischen Lösung mit Aether<sup>48)</sup> und Wiederabscheidung aus

<sup>47)</sup> Der Adipinsäureester wurde nach Crum-Brown und Walker (diese Annalen **261**, 117) durch Elektrolyse von esterbernstein-saurem Kali gewonnen. Herrn Dr. Hofer, Privatdocent an der technischen Hochschule zu München, der mich dabei aufs Lebenswüirdigste mit Rath und That unterstützte, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

<sup>48)</sup> Dabei verwendet man zweckmässig nach Bouveault's Vorschlag etwa 15procentige Kalilauge zur Lösung des Esters.

derselben durch Ansäuern völlig befreit werden konnte. Auch die Kupferverbindung kann, wie weiter unten beschrieben, zur Reindarstellung des Ketoncarbonsäureesters verwandt werden.

Der nach dem beschriebenen Verfahren in einer Ausbeute von reichlich 60 pC. der Theorie<sup>49)</sup> erhaltene  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureäthylester ist eine ölige, wasserklare Flüssigkeit von eigenthümlichem, acetessigesterähnlichem, anhaftendem Geruch und bitterem Geschmack. Er siedet unter vermindertem Druck völlig unzersetzt, wobei die Siedep.  $132^{\circ}$  unter 40 mm Druck,  $110^{\circ}$  unter 15 mm Druck,  $103$ — $104^{\circ}$  unter 11 mm Druck beobachtet wurden. Auch unter gewöhnlichem Druck ist er fast ohne Zersetzung destillirbar, Siedep.  $218^{\circ}$  unter 704 mm Druck (uncorrigirt)<sup>50)</sup>.

0,2833 g gaben 0,6360  $\text{CO}_2$  und 0,1943  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$	Gefunden
C	61,54	61,23
H	7,69	7,62

In der berechneten Menge verdünnten Alkalis löst sich der  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester vollkommen klar auf. Schon etwa fünfprocentige Natronlauge bewirkt Abscheidung des Natriumsalzes in Form eines krystallinischen, weissen Niederschlags, während das Kaliumsalz noch bei Anwendung 15 procentiger Kalilauge in Lösung bleibt. In Alkalicarbonat ist der Ester unlöslich. Beim Schütteln mit Barytwasser scheidet sich ein krystallinischer, weisser Niederschlag des sehr schwer löslichen Baryumsalzes ab, das ebenso wie die Metallsalze auch als Niederschlag erhalten wird, wenn man die Lösung der Alkalisalze mit Chlorbaryumlösung u. s. w. versetzt. Auf diesem Wege wurde das Nickelsalz als flockiger, lichtgrüner, das Bleisalz als

<sup>49)</sup> Bei einem nach Bouveault's Methode (Condensation unter Zusatz von Toluol) vorgenommenen Versuche wurde eine Ausbeute von circa 80 pC. der Theorie erhalten.

<sup>50)</sup> Aethylacetessigester siedete unter gleichen Umständen bei  $191$ — $192^{\circ}$ .

krystallinischer, weisser Niederschlag erhalten; auch das Kupfersalz ist so darstellbar.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung des Esters eine tief indigoblaue Färbung.

In 40 procentiger Natriumbisulfitlösung löst sich der Ester (besonders bei Zusatz einiger Tropfen Alkohol) unter starker Erwärmung auf. Aus der Lösung scheiden sich bei genügender Concentration nach einiger Zeit grosse Krystallblätter der Bisulfitverbindung ab, die schon bei Zusatz von Wasser unter Abscheidung des Ketoncarbonsäureesters zerlegt werden.

*Verseifungsgeschwindigkeit des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters.*

Die nach dem Vorbilde der von H. Goldschmidt und Oslan<sup>51)</sup> beim Acetessigester angewandten Methode ausgeführte Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters ergab — wie aus den angeführten Tabellen ersichtlich — ganz analoge Unabhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit von der Concentration, wie sie H. Goldschmidt und Oslan bei der Verseifung des Acetessigesters entdeckt und theoretisch begründet haben<sup>52)</sup>. In den Tabellen bezeichnet  $a$  die Concentration des angewandten Alkalis im Normalgehalt, ( $a - x$ ) die durch Titration mit  $\frac{1}{10}$  n-Schwefelsäure bestimmte Concentration<sup>53)</sup> des nach der Zeit  $t$  (in Minu-

---

<sup>51)</sup> H. Goldschmidt und Oslan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3390.

<sup>52)</sup> Ueber die Deutung der geringen Verseifungsgeschwindigkeit gegenüber der weit grösseren des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters vergl. theor. Theil.

<sup>53)</sup> Die Versuchsanordnung — es wurde der Ester direct mit der berechneten Menge Alkali von der Concentration  $a$  übergossen — involvirte insofern einen constanten Fehler, als das Alkali in der entstandenen Lösung nicht genau die Concentration  $a$  besass. In den Tabellen ist dieser Fehler unter Vernachlässigung einer möglicherweise beim Lösen des Ketoncarbonsäureesters im Alkali eintretenden Volumconcentration durch einfache Rechnung eliminiert;

ten) unverbrauchten Alkalis,  $kz$  die aus diesen Daten nach der Formel

$$kz = 1/t \ln \frac{a}{a-x}$$

berechnete Geschwindigkeitsconstante bei 12,5<sup>0</sup>.

Tabelle 1.

Normalität des Alkalis  $a = 0,2$ .

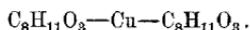
t in Minuten	a - x	kz
120	0,171	0,00130
390	0,124	0,00123
480	0,109	0,00126
Mittel:		0,00126

Tabelle 2.

Normalität des Alkalis  $a = 0,1$ .

t in Minuten	a - x	kz
121	0,0855	0,00129
391	0,062	0,00122
482	0,0545	0,00126
Mittel:		0,00126

*Kupferverbindung des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters,*



Zur Darstellung der Kupferverbindung wurde nach der Vorschrift von Conrad und Guthzeit<sup>54)</sup> für Kupferacetessigäther in der Weise verfahren, dass eine alkoholische Lösung

( $a - x$ ) sind somit die aus den beobachteten Werthen unter Berücksichtigung dieses Factors berechneten Zahlen.

Die beim Mischen auftretende Temperaturerhöhung wurde nach Möglichkeit durch Einstellen in Wasser und Umschütteln herabgesetzt.

<sup>54)</sup> Conrad und Guthzeit, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 21.

des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters mit einem geringen Ueberschusse von Kupfervitriollösung und der berechneten Menge wässrigen Ammoniaks versetzt wurde. Augenblicklich schied sich die Kupferverbindung als grüner Niederschlag ab, der nach völligem Ausfällen mit Wasser, Absaugen, Trocknen und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in leuchtend grünen Krystallen erhalten wurde.

Auch die kürzlich von W. Wislicenus<sup>55)</sup> zur Darstellung von Kupferacetessigester gegebene Vorschrift durch Behandlung des mit  $\frac{1}{2}$  Volum Aether verdünnten Esters mit der berechneten Menge concentrirter Kupferacetatlösung unter Neutralisation der frei werdenden Essigsäure erwies sich als direct zur Darstellung der Kupferverbindung des Ketopentamethylencarbonsäureesters anwendbar. Bei diesem Verfahren zeigten sich die stark sauren Eigenschaften des Ketoncarbonsäureesters darin, dass sich direct ohne Neutralisirung der frei werdenden Essigsäure über die Hälfte in Form des Kupfersalzes abschied.

Der Kupfer- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester schmilzt bei  $188^{\circ}$  zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. In Wasser ist er unlöslich, wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leichter in warmem Alkohol. Benzol und Chloroform lösen schon in der Kälte reichliche Mengen mit schmutziggrüner Farbe und können, ebenso wie Alkohol, zum Umkrystallisiren verwandt werden. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Kupferverbindung zersetzt unter Abscheidung reinen  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonesters, worauf sich ein Verfahren zur Reindarstellung des Ketoncarbonsäureesters begründen lässt.

Das aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Salz enthält anscheinend ein Mol. Krystallalkohol, der bei  $110^{\circ}$  abgegeben wird.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_8H_{11}O_2)_2Cu + C_2H_5OH$	
Cu	10,98	13,4

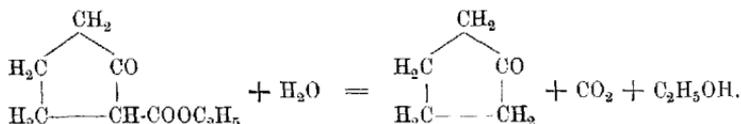
<sup>55)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 3153.

Zur Kupferbestimmung wurde der bei  $110^{\circ}$  getrocknete Körper vorsichtig mit Salpetersäure abgeraucht und dann geglüht.

0,1651 g gaben 0,0344 CuO

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_8H_{11}O_3)_2Cu$	
Cu	16,89	16,54

*Ketonspaltung des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters,*



3 g  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester wurden mit etwa 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:2) am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung (etwa eine halbe Stunde) gekocht, dann das erkaltete Reaktionsgemisch mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abdampfen des Aethers hinterbleibende Rückstand destillirte bei etwa  $128^{\circ}$  als farblose Flüssigkeit, die sich in allen Eigenschaften (Geruch, Bildung einer krystallinischen Bisulfitverbindung u. s. w.) mit dem von J. Wislicenus und Hentzschel<sup>56)</sup> durch Destillation des adipinsäuren Kalks erhaltenen Ketopentamethylen (Cyclopentanon) identisch erwies.

Zur weiteren Identificirung wurde das Oxim dargestellt, das den für Ketopentamethylenoxim angegebenen Schmelzp. ( $56^{\circ}$  bis  $57^{\circ}$ ) zeigte.

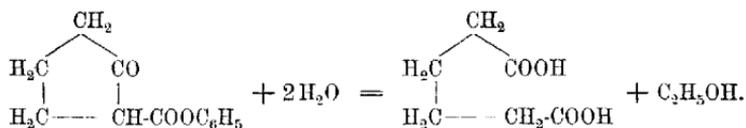
0,2150 g gaben 27,1 ccm Stickgas bei  $11^{\circ}$  und 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_5H_9ON$	
N	14,14	14,20

Mit Phenylhydrazin verbindet sich das Ketopentamethylen unter starker Erwärmung zu einem Phenylhydrazon, das beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzp.  $50^{\circ}$  erhalten wurde.

<sup>56)</sup> Diese Annalen **275**, 309.

*Säurespaltung des  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureesters,*



2 g  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureester wurden mit überschüssigem methylalkoholischem Kali (5 ccm = circa 1,4 g Kaliumhydroxyd) etwa eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Das durch Abdampfen von Alkohol befreite Product wurde nach dem Lösen in Wasser durch Ausschütteln mit Aether von nicht sauren Bestandtheilen befreit. In diesen gingen nur geringe Mengen Ketopentamethylen über, das seine Entstehung der die Säurespaltung in geringem Maasse begleitenden Ketonspaltung verdankt. Durch nunmehriges Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether wurde als Hauptproduct der Spaltung ein bald erstarrendes Oel erhalten, das nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt und alle Eigenschaften der Adipinsäure zeigte.

Verseifung mit verdünntem Alkali in der Kälte führte zur freien  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäure, die nicht krystallisirt erhalten wurde und leicht in Ketopentamethylen und Kohlensäure zerfällt.

*Einwirkung von Ammoniak auf den  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureester.*

Der  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureester (1 g) verwandelt sich beim Uebergiessen mit überschüssigem, concentrirt wässrigem Ammoniak (circa 10 ccm) und ebenso beim Einleiten von Ammoniakgas in seine ätherische Lösung fast momentan in einen Brei weisser Kryställchen, die an die Luft gebracht, in kurzer Zeit unter Rückbildung des  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters zerfliessen, der durch den typischen Geruch und die Eisenchloridreaction leicht erkennbar ist. Bleiben die Krystalle, die offenbar ein Ammoniaksalz des Ketonesters darstellen, mit der concentrirten Ammoniakflüssigkeit in Berührung, so geht ein

Theil derselben in Lösung, während ein anderer Theil in Form weisser Krystalle zurückbleibt, die nun nicht mehr an der Luft zerfliessen. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, in dem sie ziemlich schwer löslich sind, zeigten sie den Schmelzpt.  $222^{\circ}$  und erwiesen sich bei der Analyse als Adipinsäureamid, das bereits von Henry<sup>57)</sup> auf anderem Wege erhalten wurde.

0,1320 g gaben 22,4 cem Stickgas bei  $10^{\circ}$  und 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{12}O_2N_2$	
N	19,44	19,51

Aus der ammoniakalischen Lösung wurde durch Abdampfen neben weiteren Mengen Adipinsäureamid in geringer Menge ein in Wasser leichter löslicher Körper gewonnen, der nach dem Umkrystallisiren aus Benzol in farblosen Kryställchen erhalten wurde, die bei etwa  $100^{\circ}$  schmelzen. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen oder alkoholischen Lösung desselben eine tiefblaue Färbung, was auf das Vorliegen des  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureamids hindeutet. Die Ausbeute an diesem Product war zu gering, um eine weitere Untersuchung zu ermöglichen.

Ein Analogon des Amidocrotonsäureesters, das durch Leichtlöslichkeit in Aether und Unlöslichkeit in Wasser leicht von den Amidon abgetrennt werden können, liess sich nicht constatiren, entstand aber als Hauptproduct, als der Ketoncarbonsäureester mit überschüssigem, concentrirt alkoholischem Ammoniak in der Kälte behandelt wurde. Das dabei zunächst abgeschiedene, unbeständige Additionsproduct ging allmählich in Lösung und diese Lösung hinterliess nach längerem Stehen in der Kälte beim Verdunsten des Alkohols eine mit Oel durchtränkte Krystallmasse, aus der sich durch Aufstreichen auf Thon farblose Krystalle isoliren liessen, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol nicht ganz scharf bei  $60^{\circ}$  schmolzen. Durch ihr Verhalten, Löslichkeit und Analyse wurden sie als Analogon des  $\beta$ -Aminocrotonsäureesters (Amino-2-cyklopenten-1-methylsäureäthylester-1) charakterisirt.

<sup>57)</sup> Jahresberichte 1885, 1334.

0,1494 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 5° und 704 mm Druck.

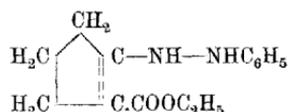
	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{13}O_2N$	
N	9,03	9,39

Der Körper ist spielend leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, sehr wenig löslich in Wasser. In verdünnten Säuren löst er sich zunächst klar auf und kann durch sofortige Neutralisation mit Alkali- oder Sodalösung unverändert wieder ausgefällt werden. Die Lösung in verdünnter Säure trübt sich schon in der Kälte nach kurzer Zeit, noch schneller beim gelinden Erwärmen unter Abscheidung von  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester, der an seinem charakteristischen Geruche leicht erkennbar und durch momentan eintretende Färbung mit Eisenchlorid und Bildung der Kupferverbindung beim Schütteln mit Kupferacetatlösung nachweisbar ist.

In der alkoholischen Lösung des Amino-2-cyklopenten-1-methylsäureesters erzeugt Eisenchlorid zunächst keine Färbung; erst allmählich tritt offenbar mit fortschreitender Bildung von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester unter der Einwirkung des Eisenchlorids Blaufärbung ein. Analog bildet sich auch die Kupferverbindung des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters auf Zusatz von Kupfervitriollösung zur alkoholischen Lösung erst allmählich im Maasse der fortschreitenden Spaltung des Amidoesters.

*Phenylhydrazido-2-cyklopenten-1-methylsäureester-1.*

*$\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesterphenylhydrazid,*



Mit Phenylhydrazin reagirt der  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester unter starker Wärmeentwicklung und Abscheidung von Wasser. Das aus molekularen Mengen erhaltene, bei längerem Stehen zu einer Krystallmasse erstarrende Product wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Krystallen vom Schmelzpt. 93° erhalten und erwies sich durch Zu-

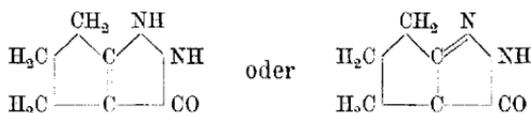
sammensetzung und Eigenschaften (Unlöslichkeit in Alkali, Fehlen einer Eisenchloridreaction, Oxydirbarkeit durch Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung) als Phenylhydrazid.

0,1955 g gaben 21,0 ccm Stickgas bei 21° und 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{18}O_2N_2$	
N	11,38	11,60

Das entsprechende *Phenylpyrazolon*, das in der Hexamethylenreihe so ausserordentlich leicht entsteht, konnte weder durch Erhitzen der Componenten (oder des fertig gebildeten Phenylhydrazids) für sich oder mit Eisessig, noch durch Behandlung des Ketoncarbonsäureesters mit salzsaurem Phenylhydrazin (nach Michael<sup>56</sup>) in schwach salzsaurer Lösung erhalten werden. Dagegen führte Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureester in normaler Weise zum Pyrazolon:

*3,4-Cyklotrimethylenpyrazolon*,



Ein auf schwierigere Bildung des Pyrazolonringes hin deutender Unterschied gegenüber der analogen Reaction beim  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Hexamethylenreihe trat hier nur insofern hervor, dass es zur Abscheidung des Pyrazolons eines viel längeren Erwärmens des Ketoncarbonsäureesters mit Hydrazinhydrat (in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade) bedurfte. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol, in dem es ziemlich schwer löslich ist, wurde das Pyrazolon in feinen, glänzenden Blättchen erhalten, die nicht ganz scharf bei 270—275° schmolzen.

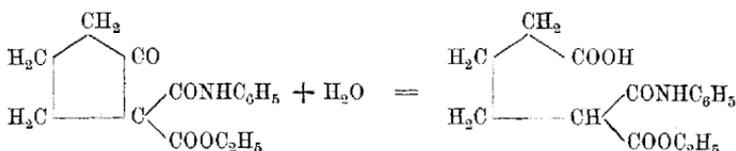
0,1332 g gaben 27,3 ccm Stickgas bei 17° und 715 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_8ON_2$	
N	22,58	22,30

<sup>56</sup>) Michael, Amer. chem. Journ. **14**, 517.

Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf  $\beta$ -Ketopentamethylen-carbonsäureester.

$\beta$ -Ketoncarbonsäureester und Phenyl-i-cyanat mischen sich ohne Erwärmung und sichtbare Reaction. Ein äquimolekulares Gemisch der beiden Körper nahm im Verlaufe einiger Tage (schneller bei gelindem Erwärmen) dickflüssige Consistenz an, erstarrte aber auch bei wochenlangem Stehen nicht. Das so erhaltene Product bleibt im Exsiccator unverändert dickflüssig, ist unlöslich in Wasser und Alkalilösung und zeigt keine Eisenchloridreaction. Beim Stehen an feuchter Luft scheiden sich nach kurzer Zeit Kryställchen ab und im Verlaufe einiger Tage erstarrt die ganze Masse zu einem farblosen Krystallkuchen. Das so erhaltene Product löst sich im Gegensatze zum ursprünglichen Condensationsproducte in verdünnter Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung (bis auf geringe Mengen beigemengten Diphenylharnstoffs) klar auf und wird aus der Lösung durch Ansäuern unverändert ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird es in Kryställchen erhalten, die unzersetzt bei 148—150° schmelzen. Bei der Titration erwies es sich als einbasische Säure und wurde durch die Analyse und durch Abbau als *Carboxyadipinäthylestersäuremonoanilid (Hexanphenylamid-1-säure-6-methylsäureäthylester-2)* erkannt, entstanden durch Ringspaltung des ursprünglichen Condensationsproductes unter Aufnahme von Wasser:



0,2210 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 10° und 728 mm Druck.

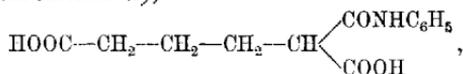
0,2005 g „ 0,4518 CO<sub>2</sub> und 0,1196 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> N	
C	61,43	61,45
H	6,48	6,63
N	4,78	4,98

*Titration*: 0,2169 g brauchten zur Neutralisation 7,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge (berechnet 7,4).

Schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol.

Beim Erwärmen mit zwei Mol. Alkali wird die Carbäthoxylgruppe verseift, aus der Lösung fällt beim Ansäuern mit Schwefelsäure *Carboxyadipinsäuremonoanilid* (*Hexandisäure-1,6-methylsäureanilid-2*),



das aus viel heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 177° krystallisirt.

0,1850 g gaben 9 ccm Stickgas bei 7,5° und 726 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}$	
N	5,28	5,63

*Titration*: 0,1740 g brauchten zur Neutralisation 13,1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge (berechnet 13,13).

Schwer löslich in Wasser (2 g brauchen circa 70 ccm siedendes Wasser zur Lösung), Aether und Benzol, leicht in Alkohol.

Kochen mit überschüssiger Kalilauge verseift unter Abspaltung von Anilin zu *Carboxyadipinsäure*<sup>59)</sup>, die — spielend leicht löslich in Wasser — nach dem Waschen mit Benzol bei 139—140° unter Kohlensäureentwicklung und Uebergang in Adipinsäure schmilzt.

Beim Erhitzen auf ihre Schmelztemperatur geht die Säure unter Kohlensäureabspaltung in *Adipinsäuremonoanilid* (*Hexanphenylamidsäure*) über, die durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 152—153° erhalten wird. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol.

0,2152 g gaben 11,9 ccm Stickgas bei 8,5° und 725 mm Druck.

<sup>59)</sup> W. Wislicenus und Schwanhäusser, diese Annalen **297**, 112.

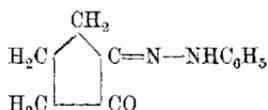
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{15}O_3N$	
N	6,34	6,36

*Titration:* 0,1772 g brauchten zur Neutralisation 8,1 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge (berechnet 8,02).

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Monoanilid in Anilin und Adipinsäure (Schmelzp. 149<sup>0</sup>) gespalten.

*1,2-Diketopentamethylenmonophenylhydrazon.*

*Cyklopentanon-1-phenylhydrazon-2,*

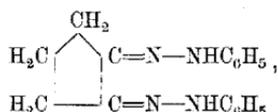


Zu einer aus 5 g  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester durch Verseifung mit fünfprocentiger Natronlauge bei Zimmer-temperatur erhaltenen Lösung von  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäure wurde nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure die berechnete Menge (ein Molgew.) Diazobenzolchloridlösung unter Kühlung hinzugesetzt. Aus der zunächst klar bleibenden Lösung schied sich auf Zusatz überschüssiger Natriumacetatlösung momentan ein reichlicher Niederschlag gelber Kryställchen ab, die nach einigem Stehen abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das so rein erhaltene 1,2-Diketopentamethylenmonophenylhydrazon bildet hell röthlichgelbe Blättchen vom Schmelzp. 203<sup>0</sup>, ist schwer löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leichter in Chloroform, unlöslich in Wasser. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothgelber Farbe, die auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung in intensiv Indigoblau übergeht (Bülow'sche Reaction).

0,1543 g gaben 20,5 ccm Stickgas bei 12<sup>0</sup> und 710 mm Druck.

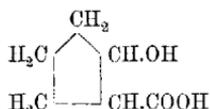
	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{12}ON_2$	
N	14,89	14,72

*1,2-Diketopentamethylenosazon*  
(*Cyklopentandiphenylhydrazon-1,2*),



wurde glatt aus dem Monophenylhydrazon durch etwa einstündiges Erwärmen mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung erhalten. Gelbe Krystalle vom Schmelzpt.  $146^\circ$ , in Wasser kaum, in Alkohol beträchtlich leichter löslich als das Monophenylhydrazon. Ist identisch mit dem aus 1,2-Diketopentamethylen und Phenylhydrazin entstehenden Producte. Seine anfangs schmutzig braune, allmählich grün werdende Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung tief blauviolett gefärbt. Nach dem Befeuchten mit Alkohol und etwas Eisenchloridlösung gelinde erwärmt, giebt es die Pechmann'sche Osazonreaction, unter Eintritt braunrother Färbung, die beim Ausschütteln mit Aether in diesen übergeht.

*Reduction des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters*<sup>60)</sup>:  
 *$\beta$ -Oxypentamethylencarbonsäure (Cyklopentanol-2-methylsäure-1)*,



Bei der Reduction des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters wurde das von J. Wislicenus zur Reduction von Acetessigester und seinen Homologen mit Natriumsalzen in neutraler Lösung ausgearbeitete Verfahren zweckmässig in der Weise abgeändert, dass das Reductionsgemisch durch Einleiten von Kohlensäure andauernd schwach sauer gehalten wurde. Es gelang leicht, die nach dem ursprünglichen Verfahren neben der Reduction eintretende Verseifung ganz zu vermeiden und

<sup>60)</sup> Bearbeitet von A. Groeneveld (Dissertation, München 1900).

glatt zu dem Ester der  $\beta$ -Oxypentamethylencarbonsäure zu gelangen.

10 g  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester wurden mit je 50 ccm Alkohol und Wasser übergossen und unter Durchleiten eines kräftigen Kohlensäurestromes und gutem Rühren mit der Turbine allmählich mit dreiprocentigem Natriumamalgam versetzt. Nach Verbrauch von etwa 200 g Amalgam in etwa acht bis zehn Stunden war die Reduction beendet, wie das Ausbleiben der Eisenchloridfärbung in einer durch Aether dem Reduktionsgemische entzogenen Probe anzeigte. Der durch Ausziehen mit Aether in fast theoretischer Ausbeute erhaltene  $\beta$ -Oxypentamethylencarbonsäureäthylester ist ein farbloses Oel von schwachem Geruche und dem Siedep. 110—111° unter 12 mm Druck.

0,2637 g gaben 0,5846 CO<sub>2</sub> und 0,2105 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	
C	60,76	60,46
H	8,86	8,87

Gegen Permanganat beständig, wird der Ester durch Beckmann'sche Chromsäuremischung unter intermediärer Bildung einer dunklen Chromverbindung zum  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester zurückoxydirt, der durch die intensive Blaufärbung mit Eisenchlorid und Bildung des Kupfersalzes beim Schütteln mit Kupferacetatlösung nachgewiesen wurde.

Die Verseifung des Esters wurde zwecks Vermeidung der leicht eintretenden Wasserabspaltung durch concentrirtes methylalkoholisches Kali in der Kälte bewirkt. Dabei schied sich das Kaliumsalz der  $\beta$ -Oxypentamethylencarbonsäure allmählich als krystallinischer, weisser Niederschlag aus und konnte durch Waschen mit Methylalkohol, in dem es ziemlich löslich ist, rein erhalten werden.

0,2207 g, bei 110° getrocknet, gaben 0,1138 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O <sub>3</sub> K	
K	23,21	23,11

Aus seiner Lösung fällte Silbernitrat das krystallinische, in Wasser schwer lösliche *Silbersalz*, das beim Erwärmen auf  $110^{\circ}$  und Kochen mit Wasser Zersetzung erleidet.

0,2388 g gaben 0,1085 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_6O_3Ag$	
Ag	45,57	45,43

Das durch Neutralisation der Säure mit Baryumcarbonat erhaltene Baryumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether als amorphe, gummiartige Masse gefällt.

Die freie  $\beta$ -*Oxypentamethylen-carbonsäure* wurde durch Zerlegung des reinen Kaliumsalzes als dickes, in Wasser leicht lösliches Oel erhalten, das auch bei längerem Stehen im Exsiccator nicht krystallisirte. Als  $\beta$ -Oxycarbonsäure spaltet sie sehr leicht ein Mol. Wasser ab unter Bildung von *Cyklopenten-1-methylsäure-1*. Diese schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung eintretende, durch die Permanganatprobe nachweisbare Reaction liess sich durch Kochen mit 45 procentiger Schwefelsäure, Erhitzen mit Jodwasserstoff ( $s = 1,7$ ) auf  $110^{\circ}$  und ganz glatt durch Destillation der freien Säure bewirken. Dabei ging nach Entweichen des Wassers bei etwa  $235^{\circ}$  eine beim Erkalten krystallinisch erstarrende, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei  $120^{\circ}$  schmelzende Säure über, die sich in allen Eigenschaften und durch ihr charakteristisches Kupfer- und Silbersalz als identisch mit der auf anderen Wegen erhaltenen<sup>61)</sup> *Cyklopenten-1-methylsäure-1* erwies.

0,1313 g gaben 0,3085  $CO_2$  und 0,0850  $H_2O$ .

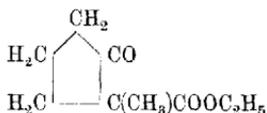
	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_8O_2$	
C	64,29	64,08
H	7,14	7,19

<sup>61)</sup> W. H. Perkin jr. und Haworth, Journ. chem. Soc. **65**, 86; J. Wislicenus, diese Annalen **275**, 333; Baeyer und Liebig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 2108.

Die zur weiteren Charakterisirung der Säure ausgeführte Kalischmelze führte zu Adipinsäure, die durch ihren Schmelzpunkt und ihr charakteristisches Kupfersalz identificirt wurde.

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester.

Methyl-1-cyklopentanon-2-methylsäureäthylester-1,



Die Methylierung des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters wurde im Hinblick auf die bei analogen Alkylierungsversuchen nach der Conrad-Limpach'schen Methode beobachtete Ringsprengung zunächst unter Ausschluss von Alkohol in Benzollösung ausgeführt. Während Natriumdraht beim Erwärmen mit einer Benzollösung des Ketoncarbonsäureesters wohl in Folge einer Ueberkleidung mit der Natriumverbindung nur sehr langsam angegriffen wurde und nicht annähernd in berechneter Menge in Reaction zu bringen war, konnte die Ueberführung des Ketoncarbonsäureesters in die Alkaliverbindung leicht und glatt durch Verwendung der gelegentlich von v. Baeyer zu ähnlichem Zwecke empfohlenen flüssigen Legirung von Kalium und Natrium erreicht werden. Die bei gelindem Erwärmen in kurzer Zeit beendete Umsetzung mit Jodmethyl führte zu einem Producte, das sich nach Entfernung geringer Mengen unveränderten  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters als normales Alkylierungsproduct ( $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester) erwies. Farbloses Oel vom Siedep.  $103^\circ$  unter 11 mm Druck, unlöslich in Alkalilauge, auf Zusatz von Eisenchlorid zu der alkoholischen Lösung nicht gefärbt.

0,2366 g gaben 0,5475  $\text{CO}_2$  und 0,1792  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $C_9H_{14}O_3$	Gefunden
C	63,53	63,11
H	8,23	8,42

Nach Bekanntwerden der Bouveault'schen Versuche<sup>62)</sup> über die Alkylierung des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters habe ich mich überzeugt, dass bei vorsichtigem Arbeiten auch nach dem Conrad-Limpach'schen Verfahren normale Alkylierung erzielt werden kann, wenn auch ein bei der Destillation des erhaltenen Productes beobachteter geringer Nachlauf auf eine freilich nur geringfügige Ringsprengung unter Bildung von Adipinsäure- resp.  $\alpha$ -Methyladipinsäureester hindeutet.

Das beabsichtigte weitere Studium des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters ebenso wie der in Aussicht genommene Versuch zur Synthese des Campherphorons ist inzwischen von Bouveault (loc. cit.) durchgeführt worden.

Ein titrimetrisch verfolgter *Verseifungsversuch* ergab, dass Einwirkung von verdünntem (alkoholischem) Kali in der Kälte — im Gegensatze zu der normalen Verseifung des  $\alpha$ -Methylketoexamethylencarbonsäureesters — wahrscheinlich ganz vorwiegend, sicher aber in beträchtlichem Maasse Ringspaltung bewirkt. Eine Lösung von 1,3495 g  $\alpha$ -Methylketopentamethylencarbonsäureester in 16 ccm (berechnet 15,7)  $\frac{1}{2}$  n-Kalilauge (methylalkoholisch) brauchte nach fünftägigem Stehen bei circa  $11^0$  noch 2 ccm  $\frac{1}{1}$  n-Schwefelsäure zur Neutralisation. Die nun mit weiteren 10 ccm  $\frac{1}{1}$  n-Schwefelsäure versetzte Lösung (nach Zusatz von etwa 6 ccm trat Röthung von Tropäolin 00 ein) wurde kurze Zeit bis zum völligen Aufhören der geringen Kohlensäureentwicklung am Rückflusskühler gekocht, wobei der zweifellos bewirkte Zerfall vorhandener  $\beta$ -Ketoncarbonsäure (in Keton und entweichende Kohlensäure) eine Verminderung des Gesamtsäuregehaltes bewirken musste. Die Veränderung des Gesamtsäuregehaltes — somit der Gehalt

<sup>62)</sup> Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**, 1019. Cir. d. l'Acad. des sciences **130**, 415.

der ursprünglichen Lösung an  $\beta$ -Ketoncarbonsäure<sup>63)</sup> — entsprach aber nur 0,5  $\frac{1}{4}$  n-Kalilauge. In Uebereinstimmung damit waren im Reactionsproducte nur geringe Mengen Keton (und Ketoncarbonsäureester) nachweisbar.

*Aufspaltung des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureesters durch Natriumäthylat:  $\alpha$ -Methyladipinsäureester.*

Wie alle  $\alpha\alpha$ -Dialkylacetessigester wird  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureester durch Erwärmen mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung katalytisch gespalten unter Bildung von  $\alpha$ -Methyladipinsäureester.

25 g Ester mit 0,4 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol  $1\frac{1}{2}$  Stunden gekocht, gaben 29 g  $\alpha$ -Methyladipinsäureester, Siedepunkt 127—129° unter 13 mm Druck.

0,1530 g gaben 0,3438 CO<sub>2</sub> und 0,1277 H<sub>2</sub>O.

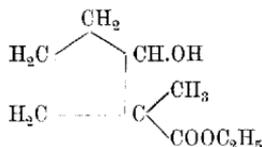
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub>	
C	61,11	61,22
H	9,26	9,27

Unter Einwirkung von Natrium resp. Natriumäthylat wird der  $\alpha$ -Methyladipinsäureester glatt zum  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureester condensirt (siehe Seite 73).

<sup>63)</sup> Die Beweiskraft dieses Versuches wird (wenigstens in quantitativer Beziehung) dadurch beeinträchtigt, dass beim Kochen der Lösung die vorhandene  $\alpha$ -Methyladipinestersäure vermuthlich zum Theil verseift wird. Dass der dadurch bewirkte Fehler sehr gross sei, ist unwahrscheinlich, da Bouveault beobachtet hat (Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 1019), dass der  $\alpha$ -Methyladipinsäureester selbst beim Kochen mit methylalkoholischem Kali schwer verseift wird.

Leider stand mir zur Prüfung dieser Frage  $\alpha$ -Methyladipinsäure in genügender Menge nicht zur Verfügung. Ein vergleichshalber mit  $\alpha$ -Methylglutarsäureester ausgeführter Verseifungsversuch ergab, dass bei Verseifung mit einem Mol. Kalilauge in kalter, verdünnter Lösung sehr reichliche Mengen Estersäure entstehen, dass aber diese Estersäure auf Zusatz eines weiteren Moleküls  $\frac{1}{4}$  n-Kalilauge schnell verseift wird. Der analoge Versuch mit  $\alpha$ -Methyladipinsäureester soll alsbald nachgeholt werden.

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxypentamethylen-carbonsäureester (Methyl-1-cyklo-pentanol-2-methylsäureäthylester-1),



wurde durch Reduction des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureesters mit Natriumamalgam nach dem beim  $\beta$ -Keto-pentamethylen-carbonsäureester ausgearbeiteten Verfahren als farbloses Oel von schwachem Geruch (Siedep.  $105^{\circ}$  unter 12 mm Druck;  $109$ — $110^{\circ}$  unter 15 mm Druck) erhalten.

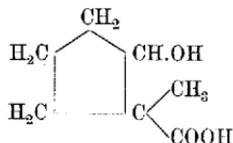
0,1826 g gaben 0,4190  $\text{CO}_2$  und 0,1565  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$	Gefunden
C	62,79	62,58
H	9,30	9,52

Durch kurzes Erwärmen auf  $50$ — $60^{\circ}$  mit Beckmann'scher Chromsäuremischung wird der Ester (unter intermediärer Bildung einer dunklen Chromverbindung) zurückoxydirt zu  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureester, der durch Ueberführung in das Semicarbazon<sup>64</sup>) (Schmelzp.  $153^{\circ}$ ) identificirt wurde.

Die durch etwa 24 stündiges Stehen mit methylalkoholischem Kali in der Kälte bewirkte Verseifung lieferte die

$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxypentamethylen-carbonsäure (Methyl-1-cyklo-pentanol-2-methylsäure-1),



Dickes, farbloses Oel, das unter stark vermindertem Druck unzersetzt siedet (Siedep.  $160^{\circ}$  unter 12 mm Druck) und allmählich zu einer halbfesten, kleisterartigen Masse erstarrt,

<sup>64</sup>) Bouveault, Bull. Soc. Chim. [3] 21, 1019.

aber auch durch Abkühlen im Kältegemisch nicht deutlich krystallisiert erhalten werden konnte. In Wasse. ist die Oxy-säure sehr leicht löslich; aus der concentrirten Lösung wird sie durch Ammonsulfat ölig ausgeschieden.

0,2025 g gaben 0,4308  $\text{CO}_2$  und 0,1556  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$	
C	58,33	58,02
H	8,33	8,54

Zur Neutralisation brauchten 0,3930 g 27,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge (berechnet 27,3 ccm).

Gegen Permanganat ist die Säure in sodaalkalischer Lösung sehr beständig; Oxydation durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure lieferte als Hauptproduct Bernsteinsäure<sup>65)</sup>.

Das *Kaliumsalz* hinterbleibt beim Eindampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade als halbfeste Masse, die im Exsiccator krystallinisch erstarrt und auch in absolutem Alkohol leicht löslich ist.

0,2065 g, bei 115—120° getrocknet, gaben 0,0990  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3\text{K}$	
K	21,43	21,49

Das *Zinksalz* (durch Neutralisieren der Säurelösung mit Zinkoxyd erhalten) hinterbleibt beim Eindunsten seiner Lösung in Krystallkrusten. Es ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem und scheidet sich beim Erwärmen der kaltgesättigten Lösung in krystallinischen Flocken ab.

0,1537 g (lufttrocken, bei 130—140° nicht an Gewicht verlierend) gaben beim Glühen 0,0355  $\text{ZnO}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_3)_2\text{Zn}$	
Zn	18,52	18,53

Das *Calciumsalz* scheidet sich beim Einengen seiner Lösung in Krystallen ab, die lufttrocken zwei Mol. Krystallwasser

<sup>65)</sup> Vergl. Samuel, Dissertation, München 1899, Seite 30.

enthalten. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, kaum leichter in heissem.

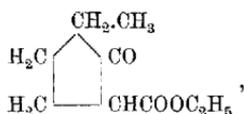
0,1836 g, lufttrocken, verloren bei 105° 0,0182 H<sub>2</sub>O und gaben beim Glühen 0,0284 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Ca + 2H <sub>2</sub> O	
Ca	11,05	11,05
H <sub>2</sub> O	9,95	9,91

Das *Baryumsalz* hinterbleibt beim Eindampfen seiner Lösung als gummiartige Masse, die beim Reiben krystallinisch erstarrt. In Wasser sehr leicht löslich, wird auch von absolutem Alkohol gelöst. Das *Silbersalz* wurde als ziemlich leicht löslicher, lichtempfindlicher Niederschlag erhalten durch Fällen des Kaliumsalzes mit Silbernitrat. Die durch Neutralisiren der Säurelösung mit Kupfercarbonat oder durch Versetzen der Kaliumsalzlösung mit Kupfersulfat erhaltene grüne Lösung des *Kupfersalzes* scheidet bei längerem Erwärmen einen sehr schwer löslichen, grünen Niederschlag ab, in dem vermuthlich ein basisches Kupfersalz vorliegt<sup>66)</sup>.

Die Destillation der Säure unter gewöhnlichem Druck lieferte ein bei 260—280° übergehendes, dickflüssiges, brenzlich riechendes Destillat, das in Wasser nicht vollkommen leicht löslich ist. Es zeigt Säureeigenschaften (zersetzt Carbonate unter Kohlensäureentwicklung, enthält Permanganat entfärbende Substanzen, reducirte aber nicht Fehling'sche Lösung und lieferte weder ein Phenylhydrazon noch ein Semicarbazon), enthielt demnach nicht (oder doch nur in geringer Menge) den Halbaldehyd der  $\alpha$ -Methyladipinsäure, der nach Analogie mit der Spaltung  $\alpha\alpha$ -Dialkyl- $\beta$ -oxycarbonsäuren der Fettreihe (in Aldehyd und Dialkyllessigsäure) erwartet war. Von einer näheren Untersuchung des Destillationsproductes, in dem vermuthlich lactidartige Anhydride vorliegen, wurde abgesehen.

<sup>66)</sup> Ein schwerlösliches Semicarbazidsalz, wie es nach Samuel (loc. cit. Seite 53) für die isomere, aus i-Campherchinon erhaltene Säure charakteristisch ist, wurde nicht erhalten.

$\gamma$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureäthylester.Methyl- $\beta$ -cyklopentanon-2-methylsäureester-1,

wurde in einer Ausbeute von circa 70 pC. der Theorie durch Condensation von  $\alpha$ -Methyladipinsäureester (28 g) mit Natrium nach dem beim Adipinsäureester beschriebenen Verfahren erhalten. Durch Ausschütteln mit 15 procentiger Kalilauge rein dargestellt, siedete er bei 108—109° unter 13 mm Druck (bei 117—118° unter 20 mm Druck).

0,1395 g gaben 0,3240 CO<sub>2</sub> und 0,1051 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	
C	63,53	63,34
H	8,24	8,37

Völliges Analogon des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters<sup>67)</sup>: farbloses Oel von charakteristischem, anhaftendem Geruch. Giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid tief blaue Färbung, beim Schütteln mit Kupferacetylösung direct (ohne Neutralisation der freiwerdenden Essigsäure) reichliche Mengen *Kupfersalz* (Eigenschaften und Löslichkeit wie beim Kupfersalz des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters); Schmelzpunkt 166° (Cu berechnet 15,71 pC., gefunden 15,4 pC.).

Ketonspaltung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure führt zu  $\alpha$ -Methylketopentamethylen, das durch das Semicarbazon<sup>68)</sup>, Schmelzp. 184°, charakterisirt wurde; Säurespaltung lieferte  $\alpha$ -Methyladipinsäure.

<sup>67)</sup> Erwähnenswerth scheint mir die Beobachtung, dass der vorliegende  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester mit Phenylhydrazin viel langsamer als der nicht methylirte  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester und ohne Erwärmung unter Wasserabspaltung und Bildung des nicht krystallisirt erhaltenen Phenylhydrazids reagirt. — Auch die Bildung des Semicarbazons verläuft sehr viel langsamer.

<sup>68)</sup> Bouveault, Bull. Soc. Chim. [3] **21**, 1019.

Mit Ammoniak verbindet sich der Ester momentan zu dem in concentrirt wässrigem alkoholischem und ätherischem Ammoniak schwer löslichen, krystallinischen, farblosen Ammoniak-salz, das an der Luft und in Berührung mit Wasser unter Zerfall in Ketoncarbonsäureester und Ammoniak zerfliesst, unter der Einwirkung des concentrirten wässrigen Ammoniaks aber innerhalb circa 48 Stunden klar in Lösung geht. Beim Verdunsten der Lösung nach mehrtägigem Stehen hinterblieb ein krystallinischer Rückstand, der neben  $\alpha$ -Methyladipinsäureamid (Schmelzp. 185<sup>o</sup>) ein in Wasser leichter lösliches, in Aether ebenfalls unlösliches Product enthielt, das nach seiner Eisenchloridreaction und der Bildung eines schwer löslichen grünen Kupfersalzes (auf Zusatz von Kupferacetat) als Amid der  $\beta$ -Ketoncarbonsäure anzusprechen ist.

Die schon in seinem Verhalten gegen Alkali, Ammoniak und Kupferacetat hervortretende starke Acidität des  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters ergab sich bei der Bestimmung der Verseifungsgeschwindigkeit als annähernd gleich gross, wie die des nicht methylirten  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters selbst. Die unter gleichen Bedingungen (mit einem Mol. 0,2- resp. 0,1 n-Kalilauge bei 12,5<sup>o</sup>) ausgeführten Versuchsreihen ergaben folgende Werthe<sup>69)</sup>:

Tabelle 1.  
Normalität des Alkalis 0,2.

t in Minuten	a — x	k z
120	0,168	0,00145
390	0,114	0,00144
480	0,100	0,00144
	Mittel:	0,00144

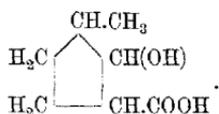
<sup>69)</sup> Vergl. die analogen Tabellen beim  $\beta$ -Ketopentamethylen- und  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester Seite 78 und theoretischer Theil.

Tabelle 2.  
Normalität des Alkalis 0,1.

t in Minuten	a — x	k z
121	0,084	0,00144
392	0,057	0,00143
485	0,050	0,00143
	Mittel:	0,00143

Die Geschwindigkeitsconstante  $kz = 0,00144$  ist nur unwesentlich grösser als die beim  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester ( $kz = 0,00126$ ) gefundene; durch die Methylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Ketoncarbonyl ist also die Acidität des  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters kaum verändert.

$\gamma$ -Methyl- $\beta$ -oxypentamethylencarbonsäure (Methyl- $\beta$ -cyklopentanol-2-methylsäure),



Die ebenso wie beim Ketopentamethylencarbonsäureester ausgeführte Reduction des  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters führte glatt zum Aethylester der  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -oxypentamethylencarbonsäure. Farbloses Oel von schwachem Estergeruch, Siedep.  $110-111^\circ$  unter 14 mm Druck.

0,1736 g gaben 0,3980  $\text{CO}_2$  und 0,1465  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$	Gefunden
C	62,79	62,53
H	9,30	9,38

Von Beckmann'scher Mischung wird er bei circa  $50^\circ$  zum Ketoncarbonsäureester zurückoxydirt, der durch Eisenchloridreaction und sein bei  $166^\circ$  schmelzendes Kupfersalz identificirt wurde.

Die durch Verseifung des Esters mit methylalkoholischem Kali in der Kälte erhaltene  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -oxypentamethylencarbon-säure wurde als ein bei circa 160° unter 12 mm Druck unzer- setzt siedendes, farbloses, dickflüssiges Oel erhalten, das auch in der Kältemischung nicht erstarrte.

0,1898 g gaben 0,4060 CO<sub>2</sub> und 0,1440 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	
C	58,33	58,34
H	8,33	8,43

Zur Neutralisation verbrauchten 0,2377 g 16,45 cem  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge, berechnet 16,51.

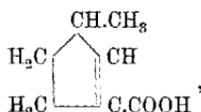
Gegen Permanganat ist die Säure in sodaalkalischer Lösung sehr beständig.

Das *Kaliumsalz* hinterbleibt beim Eindampfen der Lösung als undentlich krystallinische, sehr leicht lösliche Masse; in seiner nicht zu verdünnten Lösung erzeugt Silbernitrat einen krystallinischen, ziemlich lichtbeständigen, aus heissem Wasser umkrystallisirbaren Niederschlag des Silbersalzes.

Das durch Neutralisation der Säure mit Calciumcarbonat erhaltene *Calciumsalz* hinterbleibt beim Abdampfen seiner Lösung auf dem Wasserbade als gummiartige Masse, wird aber durch Eindunsten seiner Lösung bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt erhalten.

0,2123 g luftrocknes Salz verloren langsam im Exsiccator und auch bei 110—120°, schnell bei 130—150° 0,0205 g an Gewicht, entsprechend zwei Mol. Krystallwasser und gaben 0,0337 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	(C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ca + 2H <sub>2</sub> O	
H <sub>2</sub> O	9,94	9,66
Ca	11,05	11,34

*Methyl- $\beta$ -cyklopenten-1-methylsäure-1,*

wurde durch Destillation der  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -oxy-pentamethylen-carbonsäure unter Atmosphärendruck als ein bei etwa  $250^\circ$  übergehendes dickes Oel erhalten, das beim Verreiben mit kaltem Wasser krystallinisch erstarrte. Aus ziemlich viel heissem Wasser umkrystallisirt wurde sie in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmelzpt.  $42^\circ$  erhalten.

0,1516 g gaben 0,3697  $\text{CO}_2$  und 0,1092  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$	
C	66,67	66,51
H	7,94	8,00

Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, sehr leicht in allen organischen Lösungsmitteln; mit Wasserdämpfen flüchtig, entfärbt Permanganat momentan.

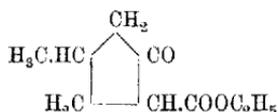
Versetzt man die wässrige Lösung der Säure mit Kupferacetlösung und erwärmt auf dem Wasserbade, so scheidet sich ein lichtblauer Niederschlag eines Kupfersalzes ab.

Das durch Neutralisation der Säure mit Calciumcarbonat dargestellte *Calciumsalz* scheidet sich aus der heissgesättigten Lösung in Krystallkrusten ab und enthält lufttrocken vier Mol. Krystallwasser.

0,1598 g, lufttrocken, verloren bei  $150^\circ$  0,0317 g und gaben 0,0247 CaO.

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_2)_2\text{Ca} + 4\text{H}_2\text{O}$	
$\text{H}_2\text{O}$	19,89	19,84
Ca	11,05	11,04

$\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester aus  $\beta$ -Methyladipinsäure (Methyl-4-cyklopentanon-2-methylsäureäthylester-1),



Die durch Oxydation von Pulegon nach Semmler<sup>70)</sup> leicht darstellbare  $\beta$ -Methyladipinsäure condensirt sich in Form ihres Esters unter Einwirkung von Natrium mit gleicher Leichtigkeit und unter gleichen Erscheinungen wie der Adipinsäureester (siehe oben). Der in einer Ausbeute von 60—80 pC. der Theorie gewonnene, durch Lösen in verdünnter Alkalilauge (15 procentiger Kalilauge) von neutralen Nebenproducten befreite und rein erhaltene  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester ist ein völliges Analogon des Ketopentamethylencarbonsäureesters. Farbloses Oel von charakteristischem Geruch; Siedep. 107—108° unter 11—12 mm Druck.

0,2094 g gaben 0,4862 CO<sub>2</sub> und 0,1567 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden
C	63,53	63,32
H	8,24	8,32

Sein Verhalten gegen Alkali, Alkalicarbonat, Metallsalze, Natriumbisulfit, Phenylhydrazin u. s. w. entspricht bis ins kleinste Detail dem beim  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester beschriebenen, so dass in den meisten Fällen ganz kurze Angaben über Eigenschaften, Schmelzpunkt u. s. w. genügen werden. Ueber den Constitutionsnachweis vergl. Dieckmann und Groeneveld, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 595.

Die *Verseifungsgeschwindigkeit* ist von derjenigen des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters und  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters wenig verschieden. Nach dem bei 12,5° erhaltenen Werthe ( $k \approx 0,00135$ ) liegt sie zwischen den für jene gefundenen Geschwindigkeiten, ist aber ebenso

<sup>70)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3515.

wie die der anderen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester von der Temperatur in zu hohem Grade abhängig (bei 7—8° wurde sie zu circa 0,0006, bei 25° zu circa 0,006, also etwa ein Drittel so gross wie die des Acetessigesters nach Goldschmidt und Oslan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2390, bestimmt), als dass genaue Schlüsse bezüglich des Einflusses des Methyls und seiner Stellung auf die Acidität aus diesem Befunde gezogen werden könnten.

Dass auch  $\frac{1}{4}$  n-Kalilauge bei niederer Temperatur (circa 11°) fast ausschliesslich zu Ketoncarbonsäure und nur in geringem Grade unter Ringsprengung zu  $\beta$ -Methyladipinsäure verseift, liess sich durch folgenden titrimetrischen Versuch nachweisen: Eine Lösung von 3,372 g Ketoncarbonsäureester in der berechneten Menge n-Kalilauge (19,8 ccm) blieb bei circa 11° in gut verschlossenem Gefäss stehen. Nach dieser Zeit brauchten 5 ccm der Lösung zur Neutralisation 0,2 ccm  $\frac{1}{4}$  n-Schwefelsäure; die Verseifung war demnach fast vollständig. Die nun mit 5 ccm  $\frac{1}{4}$  n-Schwefelsäure versetzte und einige Zeit — bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung — am Rückflusskühler gekochte Lösung brauchte zum Zurücktitriren nur 1 ccm n-Kalilauge, enthielt also die 4 ccm n-Kalilauge entsprechende Menge ketonsaures Salz.

In ganz analoger Weise liess sich nachweisen, dass auch ein Ueberschuss von n-Alkalilauge in der Kälte im wesentlichen zu  $\beta$ -Ketoncarbonsäure verseift und Ringspaltung nur in geringem Grade bewirkt.

Durch *Kochen mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung* wird der  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester merklich unter Ringöffnung gespalten: 10 g reiner  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester mit einer Lösung von 1,4 g Natrium in 30 ccm absolutem Alkohol circa 2 $\frac{1}{2}$  Stunde gekocht, lieferten 5,5—6 g unveränderten  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester neben 3,5—4 g neutralen  $\beta$ -Methyladipinsäureester.

Die freie *Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäure* wurde nicht in krystallisirtem Zustande erhalten; beim Erwärmen für

sich oder in wässriger Lösung geht sie auch in Form ihres leicht löslichen Baryumsalzes unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung über in  $\beta$ -Methylketopentamethylen.

*Ketonspaltung* durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure lieferte gleichfalls  $\beta$ -Methylketopentamethylen, das durch sein bei  $184^\circ$  schmelzendes Semicarbazon<sup>71)</sup> identificirt wurde.

0,1789 g gaben 44,2 ccm Stickgas bei  $18^\circ$  und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$	
N	27,09	27,12

*Säurespaltung* durch Kochen mit methylalkoholischem Kali gab  $\beta$ -Methyladipinsäure.

0,1879 g gaben 0,3625  $\text{CO}_2$  und 0,1270  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$	
C	52,50	52,61
H	7,50	7,51

Das *Kupfersalz des Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters* schmilzt bei  $190^\circ$ .

0,1888 g, bei  $110^\circ$  getrocknet, gaben 0,0373 CuO.

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Cu}$	
Cu	15,71	15,75

Die *Einwirkung von Ammoniak*<sup>72)</sup> verläuft wie beim  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester. Das zunächst entstehende schwerlösliche, unbeständige Ammoniak Salz geht in Berührung mit concentrirtem wässrigem Ammoniak in Lösung unter Bildung von  $\beta$ -Methyladipinsäureamid<sup>73)</sup> (Schmelzp.  $191^\circ$ ) und geringen Mengen eines bei  $129^\circ$  schmelzenden, in Aether schwer, in Wasser sehr leicht löslichen Körpers, der mit Eisenchlorid intensive Blaufärbung zeigt und wohl das Amid der Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäure darstellt. Das  $\beta$ -Methyladipinsäureamid wurde durch die Analyse identificirt.

<sup>71)</sup> Zelinsky, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1543.

<sup>72)</sup> Mitbearbeitet von A. Groeneveld, Dissertation, München 1900.

<sup>73)</sup> Semmler, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 774.

0,1382 g gaben 21,95 ccm Stickgas bei 14° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{14}O_3N_2$	
N	17,72	17,65

Auch die Einwirkung concentrirten alkoholischen Ammoniaks verläuft wie beim  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester unter Bildung des Amino-2-methyl-4-cyklopenten-1-methylsäureesters, der wegen geringer Krystallisationsfähigkeit nicht näher untersucht wurde.

*Einwirkung von i-Butyljodid auf die Natriumverbindung des Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters in alkoholischer Lösung.*

*Versuch I.* 21,25 g Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester (0,125 Mol.) und 26 g i-Butyljodid (berechnet 23 g) wurden kurz nacheinander zu einer Lösung von 2,9 g Natrium (berechnete Menge) in 55 ccm absolutem Alkohol gegeben und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis die alkalische Reaction (nach etwa sechs Stunden) verschwunden war. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols und Zusatz von Wasser mit Aether aufgenommene Reactionsproduct erwies sich durch das Ausbleiben der Blaufärbung auf Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung, ebenso auch durch Nichteintreten einer Trübung beim Schütteln mit Barytwasser als frei von ursprünglichem Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester. Bei der Destillation im Vacuum ging fast die ganze Menge unter 30 mm Druck bei 169—171° (uncorrigirt) als farbloses Oel über.

Das gleiche Product wurde bei Ausführung der Reaction im geschlossenen Rohre bei 100° erhalten. Die Ausbeute war in beiden Fällen sehr gut; aus 21,25 g Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester wurden 27,5 g i-Butylierungsproduct erhalten. Die Analyse I zeigte, dass nicht der erwartete Methyl-i-butylketopentamethylencarbonsäureester vorlag. Auch durch wiederholte Destillation unter Abscheidung eines geringen

Vorlaufes wurde die Zusammensetzung (II) nur unwesentlich geändert.

I. 0,1885 g gaben 0,4458 CO<sub>2</sub> und 0,1723 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,1744 g „ 0,4162 CO<sub>2</sub> „ 0,1537 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	69,03	64,51	65,08
H	9,73	10,16	9,79

Die gefundenen Zahlen liegen zwischen den für  $\beta$ -Methyladipinsäureäthylester (61,11 pC. C und 9,26 pC. H) und den für Methyl-i-butyladipinsäureester (66,18 pC. C und 10,30 pC. H) berechneten und in der That liessen die Eigenschaften des Butylierungsproductes auf ein Gemisch dieser beiden Ester mit vorwiegendem Gehalt an i-Butylmethyladipinsäureester schliessen. Weder durch Phenylhydrazin noch durch Semicarbazid, die beide mit Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureester leicht reagiren, konnte eine Ketongruppe nachgewiesen werden.

Versuche, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünntem Barytwasser „Ketonspaltung“ zu bewirken, hatten keinen Erfolg.

Nach Feststellung der katalytisch spaltenden Wirkung von Natriumäthylat auf die neutralen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester wurde eine Reihe von Versuchen<sup>74)</sup> angestellt, die normale i-Butylierung durch Anwendung überschüssigen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters und i-Butyljodids zu erzielen. Wie die angeführten Versuche zeigen, gelang es auch auf diesem Wege nicht, eine beträchtliche Spaltung zu vermeiden, wenn sich auch die Ausbeute an normalem Producte erhöhen liess.

*Versuch II.* 17 g Ester ( $\frac{1}{10}$  Mol.) mit 1,15 g Natrium ( $\frac{1}{20}$  At.) in absolut alkoholischer Lösung und 13,5 g i-Butyljodid (berechnet auf Na 9,2 g) zwei bis drei Stunden gekocht, lieferten nach Entfernung des überschüssigen  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureesters 9 g neutralen Ester vom Siede-

<sup>74)</sup> Ausgeführt in Gemeinschaft mit J. Hoppe.

punkt 129—130° unter 12 mm Druck. Die Analyse ergab: C 66,01, H 9,64, statt berechnet auf normales i-Butylproduct: C 69,03, H 9,73.

*Versuch III* nach v. Pechmann und Otte<sup>75)</sup>: 13,8 g Ester (0,08 Molgew.) und 17 g i-Butyljodid (statt berechnet auf Na 9,2) wurden unter Erwärmen auf dem Wasserbade in absolut alkoholischer Lösung allmählich mit einer Lösung von 1,15 g Natrium ( $\frac{1}{30}$  Molgew.) in Alkohol versetzt und im Ganzen circa drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das nach dieser Zeit noch alkalisch reagirende Reaktionsgemisch (zur Neutralisation nach Entfernung unveränderten Ketoncarbonsäureesters waren circa 20 ccm n-Schwefelsäure erforderlich) lieferte einen neutralen Ester vom Siedep. 132—134° unter 12 mm Druck, der nach der Analyse enthielt: 66,81 pC. C, 9,71 pC. H (statt berechnet 69,03 pC. C, 9,73 pC. H).

Beide Ester (II und III) lieferten beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf circa 150° neben Methyl-i-butylketopentamethylen reichliche Mengen  $\beta$ -Methyladipinsäure und  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -isobutyladipinsäure, enthielten also neben normalem i-Butylderivat die durch Ringsprengung entstandenen beiden Ester.

<sup>75)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 2119 Anm. (vergl. Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2680). Bei einem in analoger Weise durchgeführten i-Butylierungsversuche mit Aethylacetessigester (16 g Aethylacetessigester, 23 g i-Butyljodid und 2 g Natrium in 50 ccm Alkohol) war das Reaktionsgemisch schon nach etwa  $2\frac{1}{2}$ stündigem Kochen neutral und lieferte circa 10 g eines bei 113—115° unter 12 mm Druck siedenden Productes, das bei der Analyse auf *Aethylisobutylacetessigester* stimmende Zahlen gab:

	0,1746 g gaben 0,4295 CO <sub>2</sub> und 0,1613 H <sub>2</sub> O.	
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub>	
C	67,28	67,09
H	10,28	10,26

Die Ausbeute an dem erhaltenen i-Butylderivat entsprach etwa 50 pC. der Theorie.

Die Verseifung des bei Versuch I erhaltenen Esters durch Kochen mit concentrirtem Barytwasser führte zu einem Säuregemisch (18 g), dem durch Digeriren mit kaltem Wasser circa 3 g  $\beta$ -Methyladipinsäure entzogen werden konnten, während der grössere, in Wasser schwer lösliche Theil sich als  $\beta$ -Methyl- $\alpha_2$ -isobutyladipinsäure erwies. Durch Destillation im Vacuum (Siedep. 235—237° unter 30 mm Druck) wurde sie als zähe, fadenziehende, nicht krystallisirbare Masse erhalten.

0,2203 g gaben 0,4907 CO<sub>2</sub> und 0,1785 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	
C	61,11	60,75
H	9,26	9,00

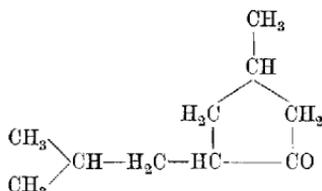
In der neutralen Lösung der leicht löslichen Alkalisalze erzeugen Silbernitrat und Bleiacetat schwer lösliche, flockige Niederschläge, Kupfersalze einen hellblauen Niederschlag.

Zink- und Manganoxydulsalze geben in der Kälte keine Fällung, während sich die nicht zu verdünnten Lösungen beim Erwärmen unter Abscheidung krystallinischer Zink- resp. Mangansalze stark trüben. Ebenso verhält sich das in der Kälte leicht lösliche Calciumsalz, das durch Neutralisiren der verdünnten heissen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat erhalten wurde. Bei Verdunstung seiner Lösung im Vacuumexsiccator hinterbleibt das Calciumsalz in glänzenden Krystallblättchen.

0,2666 g, bei 130° getrocknet, gaben 0,1392 CaSO<sub>4</sub>.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> Ca	
Ca	15,75	15,99

4-Methyl-2-i-butylketopentamethylen  
(Methyl-4-isobutyl-2-cyklopentanon-1),



Zur Darstellung dieses Ketons wurden 12 g  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -isobutyladipinsäure mit 24 g feingepulvertem Aetzkalk in der Weise vermischt, dass die ätherische Lösung der Säure mit dem Kalk geschüttelt und dann vom Aether befreit wurde. Das nun leicht pulverisirbare Gemisch von Calciumsalz und Aetzkalk wurde in zwei Portionen der trocknen Destillation unterworfen, wobei ein farbloses, schwach brenzlich riechendes Oel überging. Nach Entfernung saurer Nebenproducte durch Aufnehmen in Aether und Ausschütteln mit verdünnter Soda-lösung hinterblieb beim Verdampfen der über geglühtem Natriumsulfat getrockneten, ätherischen Lösung ein farbloses Oel, das nach minimalem Vorlaufe unzersetzt constant bei 196° bis 197° (uncorrigirt) destillirte und bei der Analyse auf das Methylisobutylketopentamethylen stimmende Zahlen gab.

0,1591 g gaben 0,4550 CO<sub>2</sub> und 0,1652 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Gefunden
C	77,92	77,74
H	11,68	11,54

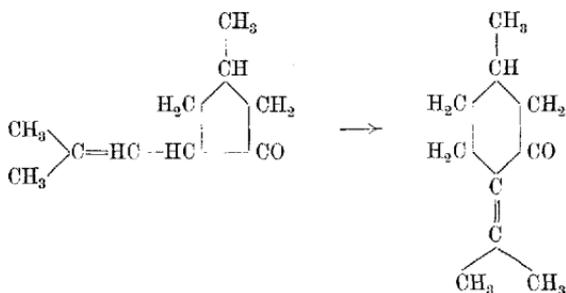
Die Ausbeute an reinem Keton betrug etwa 4 g (= 47 pC. der Theorie). Das gleiche Keton wurde auch (neben  $\beta$ -Methyladipinsäure und  $\beta$ -Methyl- $\delta$ -isobutyladipinsäure) durch Erhitzen der nach Versuch II und III (Seite 82, 83) erhaltenen i-Butyrlirungsproducte mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhalten.

Das 4-Methyl-2-isobutylketopentamethylen<sup>76)</sup> stellt eine leichtflüssige, farblose Flüssigkeit von nur schwach pfefferminz-

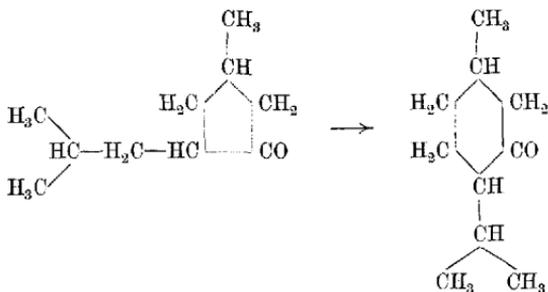
<sup>76)</sup> Es schien seinerzeit interessant, die von Tie mann (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 32) gelegentlich des Studiums von i-Pulegon und

artigem, von dem der einfachen cyclischen Ketone wenig verschiedenen Geruch dar, der dem des Menthons an Intensität weit nachsteht. Bemerkenswerth ist, dass es starke optische Activität zeigt:

Pulegon discutirte Erweiterung des Fünfringes zum Sechsring experimentell zu prüfen. Tiemann hielt es für möglich, dass der Uebergang vom *i*-Pulegon in Pulegon unter Ringerweiterung stattfände, im Sinne der Formel:



Das Product einer gleichen Ringerweiterung beim Methyl-*i*-butylketopentamethylen hätte, wie aus den Formeln ersichtlich, structuridentisch mit Menthon sein müssen,



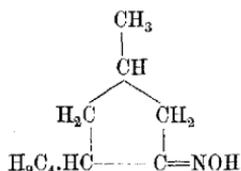
In dieser Richtung angestellte Versuche haben ergeben, dass Methyl-*i*-butylketopentamethylen unter der Einwirkung der die Isomerisation von *i*-Pulegon in Pulegon bewirkenden Agentien unverändert bleibt (vergl. Habilitationsschrift Seite 77, München 1898). Inzwischen ist bekanntlich die Frage nach der Beziehung des *i*-Pulegons zum Pulegon von Harries und Roeder (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3357) zu Gunsten der schon früher von Barbier und Lésér (Compt. rend. **124**, 1308) vertretenen Ansicht entschieden worden.

Eine Lösung von 2,144 g des Ketons in 13,265 g Aether zeigte bei einer Rohrlänge von 22 cm eine Rechtsdrehung von  $14^{\circ} 20'$  (bezogen auf Natriumlicht), woraus sich ein spezifisches Drehungsvermögen von ungefähr  $62^{\circ}$  nach rechts (bei 10 cm Rohrlänge) berechnet<sup>77)</sup>.

In Bezug auf den Siedepunkt bestätigte sich auch hier die Regel, dass die Derivate des Pentamethylens etwas niedriger als die Isomeren der Hexamethylenreihe sieden; der Siedepunkt des Menthons wurde im gleichen Apparate bei  $202^{\circ}$  bis  $203^{\circ}$  beobachtet.

Mit Natriumbisulfit verbindet es sich nach dem von v. Baeyer zur Darstellung der Bisulfitverbindung des Pulegons angegebenen Verfahren<sup>78)</sup> unter Zusatz von Alkohol ziemlich schnell zu einer allmählich in Krystallen ausgeschiedenen Bisulfitverbindung, die in Wasser leicht löslich und wenig charakterisirt ist. Ein krystallisirtes Phenylhydrazon konnte nicht erhalten werden.

*Oxim des Methylisobutylketopentamethylens (Methyl-4-isobutyl-2-cyklopentanoxim-1),*



Zur Ueberführung in das Oxim wurde das Methylisobutylketopentamethylen in wässrig alkoholischer Lösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumbicarbonat bei gewöhnlicher Temperatur etwa 24 Stunden stehen gelassen. Beim Verdünnen des Reaktionsgemisches mit

<sup>77)</sup> Nach Semmler (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3518) zeigt das durch Destillation des  $\beta$ -methyladipinsäuren Kalks erhaltene  $\beta$ -Methylketopentamethylen in 50 procentiger Lösung bei 10 cm Säulenlänge eine Rechtsdrehung von  $61^{\circ} 30'$ , dreht also das Licht etwa doppelt so stark als das Methyl-i-butylketopentamethylen.

<sup>78)</sup> A. v. Baeyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 652.

Wasser schied sich das Oxim zunächst als dickes Oel auf der Oberfläche aus und erstarrte bald grösstentheils krystallinisch. Durch Abpressen auf Thon von etwas anhaftendem Oel befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wurde es in farblosen Krystallnadelchen vom Schmelzp.  $92^{\circ}$  erhalten, die den charakteristischen acetamidähnlichen Geruch der Oxime cyclischer Ketone zeigten.

In allen organischen Lösungsmitteln, auch Ligroïn, ist es spielend leicht löslich, in Wasser sehr schwer- oder unlöslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus seiner Lösung in verdünntem Alkali wird es durch Essigsäure unverändert gefällt; in verdünnten Mineralsäuren ist es löslich.

0,1388 g gaben 9,9 ccm Stickgas bei  $1^{\circ}$  und 729 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{10}H_{19}ON$	
N	8,28	8,51

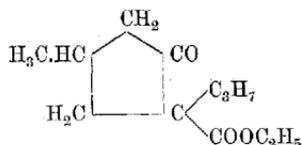
Das in üblicher Weise erhaltene *Semicarbazon* bildet farblose Krystalle (aus Alkohol) vom Schmelzp.  $163-164^{\circ}$ .<sup>79)</sup> Fast unlöslich in Aether, Ligroïn und Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol, noch leichter in Chloroform.

0,1640 g gaben 29,0 ccm Stickgas bei  $11^{\circ}$  und 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{11}H_{21}ON_3$	
N	19,90	19,96

*$\delta$ -Methyl- $\alpha$ -isopropyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester*

(bearbeitet von A. Groeneveld).



erhalten durch Erhitzen der Natrium-Kaliumverbindung des Ketoncarbonsäureesters mit *i*-Propyljodid in Xylol. Farbloses Oel vom Schmelzp.  $130-131^{\circ}$  unter 15 mm Druck.

<sup>79)</sup> Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde durch Ausfällen mit Wasser eine geringe Menge eines niedriger, bei circa  $152^{\circ}$  schmelzenden Semicarbazons erhalten.

0,2561 g gaben 0,6328 CO<sub>2</sub> und 0,2175 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub>	
C	67,92	67,42
H	9,43	9,44

Die durch Kochen mit verdünntem Barytwasser ausgeführte Ketonspaltung lieferte  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -isopropylketopentamethylen als nur sehr schwach menthonartig riechendes Oel vom ungefähren Siedep. 180°.

0,2711 g gaben 0,7643 CO<sub>2</sub> und 0,2751 H<sub>2</sub>O.

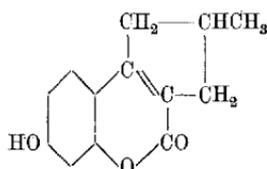
	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	
C	77,14	76,91
H	11,43	11,20

Sein Semicarbazon schmilzt bei 182°.

0,0623 g gaben 12,3 cem Stickgas bei 21° und 720 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> ON <sub>3</sub>	
N	21,32	21,26

Condensation des  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureester mit Resorcin<sup>80)</sup>: Methyl- $\alpha\beta$ -cyklotrimethylenumbelliferon,



Diese Condensation vollzieht sich leicht und glatt nach dem von v. Pechmann für die Alkylacetessigester ausgearbeiteten Verfahren<sup>81)</sup>. Eine Lösung von 1 g Resorcin (ein Mol.) in 1,6 g Ketoncarbonsäureester wurde mit der vier- bis fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure versetzt. Das gelblich gefärbte Reaktionsgemisch schied nach mehrstündigem Stehen beim Eingiessen in Eiswasser das Umbelliferonderivat

<sup>80)</sup> Ebenso wie die Condensation zum Carbostyrylderivat, bearbeitet von A. Groeneveld.

<sup>81)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2122.

als gelbliches, sandiges Pulver ab, das nach dem Waschen mit Wasser aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisirt wurde. Die Analyse des so erhaltenen, unscharf bei  $120^{\circ}$  erweichenden Körpers ergab einen Mehrgehalt von einem Mol. Wasser gegenüber der Zusammensetzung des Umbelliferons.

0,1603 g gaben 0,3928  $\text{CO}_2$  und 0,0830  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
C	66,66	66,81
H	5,98	5,75

Dass in ihm nicht die freie Oxysäure vorliegt, geht daraus hervor, dass er aus seiner Lösung in Natronlauge durch Kohlensäure unverändert ausgefällt wird. Beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  bis  $120^{\circ}$  entweicht ein Mol. Wasser; das wasserfreie Product schmilzt bei  $180^{\circ}$ , ist schwer löslich in Aether, ziemlich leicht löslich in Alkohol.

0,1370 g, bei  $110-120^{\circ}$  getrocknet, gaben 0,3628  $\text{CO}_2$  und 0,0689  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$	Gefunden
C	72,22	72,19
H	5,55	5,58

Beim Umkrystallisiren des entwässerten Körpers aus verdünntem Alkohol wird der wasserhaltige Körper zurückgewonnen.

Die schwach gelblich gefärbten Lösungen in Alkali, concentrirter Schwefelsäure und namentlich Ammoniak zeigen deutlich blaue Fluorescenz.

Durch etwa halbstündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid wird auch das wasserhaltige Umbelliferon in das wasserfreie Monoacetylderivat übergeführt, das sich beim Verdunsten des Essigsäureanhydrids in langen Nadeln abscheidet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt  $133-134^{\circ}$  erhalten wird.

0,2509 g gaben 0,6443  $\text{CO}_2$  und 0,1240  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4$	Gefunden
C	69,77	70,03
H	5,43	5,50

Die in gleicher Weise ausgeführte Condensation mit Pyrogallol führte zu dem entsprechenden Daphnetinderivat: *Methyl- $\alpha\beta$ -cyklotrimethylendaphnetin*, das ebenso wie das Umbelliferonderivat aus verdünntem Alkohol mit einem Mol. Wasser krystallisirt. Durch Erhitzen auf  $120^{\circ}$  wird es wasserfrei erhalten; wasserhaltiges und wasserfreies Product zeigen den gleichen Schmelzp. ( $207-210^{\circ}$ ).

0,3282 g, wasserhaltig, verloren bei  $120^{\circ}$  0,0206  $H_2O$ .

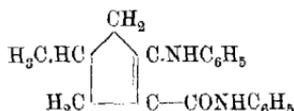
0,1615 g, „ gaben 0,3705  $CO_2$  und 0,0835  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{12}O_4 + H_2O$	
C	62,74	62,56
H	5,60	5,74
$H_2O$	6,00	6,28

Aus seiner goldgelb gefärbten Lösung in Alkali wird das wasserhaltige Product durch Kohlensäure unverändert abgeschieden; es ist ebenso wie das Umbelliferonderivat in über-schüssiger Sodalösung reichlich löslich.

*Einwirkung von Anilin auf  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylen-carbonsäureester: Anilido-2-methyl-4-cyklopenten-1-methylsäure-*

*1-anilid,*



Als zwecks Gewinnung des Anilids der  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester mit der molekularen Menge Anilin nach der von Knorr<sup>82)</sup> zur Darstellung von  $\beta$ -Ketoncarbonsäureaniliden angewandten Methode vier Stunden auf circa  $150^{\circ}$  erhitzt wurde, resultirte ein nach mehrtägigem Stehen in der Kälte krystallinisch erstarrendes Product, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, glänzenden Prismen vom Schmelzp.  $133^{\circ}$  erhalten wurde. In diesem liegt nicht das Anilid selbst, sondern das Anilidoanilid vor.

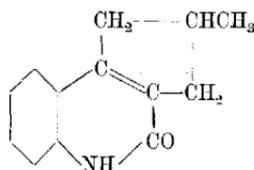
<sup>82)</sup> Diese Annalen **236**, 75.

- I. 0,1957 g gaben 0,5590 CO<sub>2</sub> und 0,1220 H<sub>2</sub>O.  
 II. 0,2054 g „ 18,25 cem Stickgas bei 15° und 711 mm Druck.  
 0,2213 g „ 19,2 cem Stickgas „ 14° „ 716 mm Druck.

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> ON <sub>2</sub>	Gefunden	
		I.	II.
C	78,08	77,90	—
H	6,85	6,93	—
N	9,59	9,72	9,58

Die alkoholische Lösung des Körpers wird bei Zusatz von Eisenchlorid erst nach einiger Zeit grünlichblau gefärbt — offenbar unter Abspaltung der Anilidogruppe.

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure wird das Anilidoanilid zum entsprechenden Carbostyrylderivat:  $\beta\gamma$ -Methylecylotrimethylencarbostyryl condensirt<sup>83)</sup>:



Das nach mehrstündigem Stehen mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure noch grösstentheils unverändert vorhandene Anilidoanilid war nach Verlauf einiger Tage vollkommen in das Carbostyrylderivat übergegangen, das sich beim Eingiessen der Schwefelsäurelösung in Eiswasser als flockig krystallinischer Niederschlag abschied. Concentrirte Salzsäure führt es in das aus heisser Lösung in feinen, glänzenden Nadelchen krystallisierende Chlorhydrat über, das sich an der Luft unter Abspaltung von Salzsäure zersetzt. Das aus dem Chlorhydrat durch Zerlegung mit Wasser erhaltene freie Carbostyrylderivat wurde durch Lösen in Alkohol und Ausspritzen mit Wasser in krystallinischen Flocken gefällt. Schmelzp. 253°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Aether.

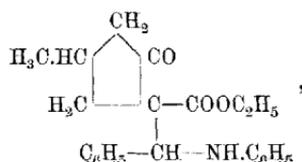
0,1155 g gaben 0,3320 CO<sub>2</sub> und 0,0675 H<sub>2</sub>O.

0,0950 g „ 6,4 cem Stickgas bei 14° und 711,5 mm Druck.

<sup>83)</sup> Knorr, diese Annalen **245**, 358.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}ON$	Gefunden
C	78,39	78,39
H	6,53	6,49
N	7,04	7,41

*Benzalanilin- $\delta$ -methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureester,*



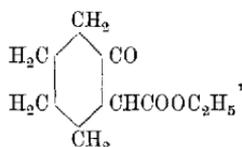
wurde durch kurzes Erwärmen molekularer Mengen Ketoncarbonsäureester und Benzalanilin<sup>84)</sup> in alkoholischer Lösung erhalten. Farblose Kryställchen vom Schmelzpt. 108—110°; leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, etwas schwerer in Ligroin.

0,2043 g gaben 7,95 ccm Stickgas bei 17° und 721,5 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{25}O_3N$	Gefunden
N	3,99	4,28

*$\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureäthylester<sup>85)</sup>,*

*Cyklohexanon-2-methylsäure-1-äthylester,*



entsteht durch Condensation des Pimelinsäureesters unter der Einwirkung von Natrium nach dem gleichen Verfahren und unter gleichen Erscheinungen, wie bei der Condensation des Adipinsäureesters beschrieben. Aus dem erhaltenen Rohproducte lässt sich durch fractionirte Destillation in reichlicher Menge (circa 60 pC. der Theorie) eine Fraction vom Siedep. 112° bis 115° unter 11 mm Druck abscheiden, die sich durch ihre fast

<sup>84)</sup> Schiff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 601.

<sup>85)</sup> Mitbearbeitet von F. Coblitz (Dissertation, München 1895).

völlige Löslichkeit in Alkali als fast reiner  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester erwies. Zur Reindarstellung zeigte sich das bei den Analogon der Pentamethylenreihe glatt zum Ziele führende Verfahren — Ausschütteln der ätherischen oder Benzol- resp. Toluollösung mit Alkalilauge — als wenig geeignet. Auch nach wiederholtem Ausschütteln dieser Lösungen mit überschüssigem Alkali (am besten auch hier 15procentigem Kali) war die Hauptmenge im indifferenten Lösungsmittel zurückgeblieben. Ueberdies wird — wie Versuche mit dem reinen Ketoncarbonsäureester zeigten — der Ketoexamethylencarbonsäureester durch Alkali sehr viel schneller als seine Analogon der Pentamethylenreihe verseift, wodurch beträchtliche Verluste herbeigeführt wurden. Aus diesen Gründen ist die etwas umständlichere Reinigung durch das Kupfersalz im vorliegenden Falle vorzuziehen.

Der durch Vermittelung des Kupfersalzes rein dargestellte  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester ist in seinen physikalischen Eigenschaften ein völliges Analogon des  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureesters: farbloses Oel von anhaftendem, charakteristischem Geruche; Siedep. 107—108° unter 12 mm Druck, 106° bis 107° unter 11 mm Druck (159—160° unter 100 mm Druck).

In der berechneten Menge verdünnter Alkalilauge ist der Ester klar löslich, ebenso wie beim Ketopentamethylencarbonsäureester scheidet schon circa fünfprocentige Natronlauge das schwer lösliche Natriumsalz als krystallinischen Niederschlag aus, während das Kaliumsalz noch bei Anwendung von circa 15procentiger Kalilauge gelöst bleibt. Indifferente Lösungsmittel (Aether, Benzol u. s. w.) entziehen diesen Lösungen der Alkalisalze auch bei Gegenwart überschüssigen Alkalis reichliche Mengen freien  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters, was eine weitgehende Dissociation der Alkalisalze in wässriger Lösung beweist. Deutlich tritt diese höhere Dissociation der Alkalisalze und damit die geringere Acidität des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters gegenüber seinen Analogon in der Pentamethylenreihe in der weit höheren Verseifungsgeschwindigkeit hervor.

Verseifungsgeschwindigkeit des  $\beta$ -Keto-hexamethylen-carbonsäure-esters.

Die bei der Verseifung mit der berechneten Menge verdünntem Alkali in der Kälte erhaltenen Zahlen stimmen — wie aus den Tabellen ersichtlich — weniger gut, als bei den Ketoncarbonsäureestern der Pentamethylenreihe auf die logarithmische Gleichung für Reactionen erster Ordnung, wenn auch die mit Alkali verschiedener Concentration vorgenommenen Parallelversuche eine weitgehende Unabhängigkeit von der Concentration deutlich erkennen lassen.

Zwei bei circa  $9^{\circ}$  neben einander mit  $\frac{1}{4}$  und  $\frac{1}{8}$  n-Kalilauge vorgenommene Parallelversuche ergaben folgendes Resultat.

Tabelle 1.

Normalität des Alkalis 0,25.

t in Minuten	a — x	k x
13	0,18	0,0252
45	0,107	0,0188
91	0,052	0,0172
140	0,030	0,0151

Tabelle 2.

Normalität des Alkalis 0,125.

t in Minuten	a — x	k x
14	0,09	0,0234
—	—	—
92	0,0265	0,0168
141	0,0155	0,0148

Die für kx in beiden Parallelversuchen erhaltenen Zahlen stimmen leidlich überein, zeigen aber ein merkliches Abfallen im Laufe der Verseifung, das besonders zu Beginn hervortritt. Etwas bessere Zahlen werden erhalten, wenn man von der

nach 13 Minuten vorhandenen Concentration ( $a - x = 0,18$ ) ausgeht; es berechnen sich dann aus Tabelle 1 aus den übrigen Beobachtungen für  $kx$  die Werthe: 0,0162, 0,0159, 0,0141 (im Mittel 0,0154).

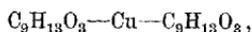
Diese auch bei anderen Versuchsreihen wiederholt beobachtete anfängliche starke Abweichung von der Reaktionsgleichung erster Ordnung findet vermuthlich zum Theil ihre Erklärung darin, dass der angewandte  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester nicht absolut rein war und dass bei der schnell verlaufenden Verseifung eine Temperaturerhöhung am Anfange des Versuches nicht vermieden werden konnte.

Um diese beiden störenden Factoren nach Möglichkeit zu eliminiren, wurde bei einem weiteren Verseifungsversuche (bei circa  $12,5^{\circ}$ ) die Verseifungsgeschwindigkeit erst von dem Zeitpunkte an titrimetrisch verfolgt, wo eine mit  $\frac{1}{4}$  n-Kalilauge bereitete Lösung nach Verlauf von circa 25 Minuten ( $kx = 0,035$ ) nur noch  $\frac{1}{10}$  Normalität zeigte (Tabelle 3).

Tabelle 3.  
Normalität des Alkalis 0,1.

t in Minuten	$a - x$	$kx$
20	0,062	0,0299
30	0,050	0,0231
56	0,028	0,0227
72	0,021	0,0216
	Mittel:	0,0243

Der so gefundene Werth für die Verseifungsgeschwindigkeit des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters ist circa 20 mal so gross, wie der bei gleicher Temperatur beim  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäureester gefundene — ungefähr das gleiche Verhältniss wurde auch bei anderen Temperaturen gefunden.

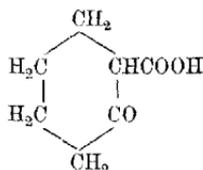
*Kupfersalz des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters,*

wurde zur Analyse nach dem Verfahren von Conrad und Guthzeit durch Behandlung des Esters mit Kupfersulfat und der berechneten Menge Ammoniak in wässrig-alkoholischer Lösung dargestellt. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wurde es in leuchtend grünen Krystallen vom Schmelzpt.  $178^\circ$  erhalten. In Aether und Alkohol mit rein grüner Farbe mässig löslich, leicht löslich in Benzol und Chloroform mit braungrüner Farbe.

0,3210 g, bei  $110^\circ$  getrocknet, gaben 0,0627  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3)_2\text{Cu}$	
Cu	15,71	15,58

Schüttelt man den reinen oder mit  $\frac{1}{2}$  Vol. Aether verdünnten Ketoncarbonsäureester nach dem in neuerer Zeit von W. Wislicenus empfohlenen Verfahren mit einer kalt gesättigten Kupferacetatlösung (1:15), so bleibt die Bildung des Kupfersalzes sehr unvollkommen (aus 2 g Ester wurden direct nur circa 0,3 g Kupfersalz gegenüber circa 1,5 g beim Ketoexamethylencarbonsäureester erhalten), sie schreitet erst fort, wenn die freigewordene Essigsäure durch verdünnte Natronlauge neutralisirt wird. Dieses von W. Wislicenus für die Darstellung von Kupfersalzen empfohlene Verfahren liefert das Kupfersalz des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters in annähernd quantitativer Ausbeute und eignet sich am besten zur Darstellung des Kupfersalzes aus rohem Ketoncarbonsäureester zwecks Reindarstellung. Das mit Alkohol und Aether gewaschene Kupfersalz liefert bei Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure reinen  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester.

$\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäure (Cyklohexanon-2-methylsäure-1),

Die Verseifung des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters zur freien  $\beta$ -Ketoncarbonsäure wurde in der Weise ausgeführt, dass 5 g Ester mit 80 ccm einer fünfprocentigen Natronlauge unter Kühlung übergossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurden. Die anfangs als weisser, voluminöser Niederschlag ausgeschiedene Natriumverbindung ging bald in Lösung. Die nun klare Flüssigkeit wurde nach 24stündigem Stehen sodaalkalisch gemacht, zur Entfernung geringer Mengen unverseiften Ketoncarbonsäureesters ausgeäthert, mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und nach Sättigen mit Ammonsulfat abermals ausgeäthert. Der so erhaltene, über geglühtem Natriumsulfat getrocknete Aetherauszug hinterliess beim vorsichtigen Abdunsten des Aethers im Vacuum die freie  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäure in Form kleiner, weisser Krystallblättchen, die sich in Wasser leicht zu einer Lackmuspapier stark röthenden Lösung lösten. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfiel die  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäure allmählich unter Abgabe von Kohlensäure und zerfloss im Laufe von einigen Tagen völlig unter Uebergang in Ketoexamethylen. Beim Erwärmen trat dieser Zerfall sehr schnell ein und war in kurzer Zeit vollständig. Frisch dargestellte Ketoncarbonsäure schmolz bei etwa  $80^\circ$  unter stürmischer Kohlensäureabspaltung. Das dabei entstehende Ketoexamethylen wurde durch sein Oxim vom Schmelzp.  $88^\circ$  identificirt.

In der alkoholischen Lösung der  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäure erzeugt Eisenchlorid die gleiche tiefblaue Färbung wie in der des Esters.

Durch Neutralisiren der Lösung der  $\beta$ -Ketoexamethylen-carbonsäure mit frischgefälltem, in Wasser aufgeschlämtem Baryumcarbonat wurde eine klare Lösung des Baryumsalzes erhalten, die beim Eindunsten im Vacuum das Baryumsalz als weisses, krystallinisches Pulver hinterliess. Das anfangs in Wasser fast klar lösliche Salz geht allmählich schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Abscheidung von Ketoexamethylen in Baryumcarbonat über. In Lösung ist es etwas haltbarer, wird aber auch in Lösung beim Erwärmen in Baryumcarbonat und Ketoexamethylen gespalten.

In der wässrigen Lösung des Baryumsalzes erzeugten Silber- und Bleisalzlösungen weisse, flockige Niederschläge, die sich beim Erwärmen zunächst lösten, dann aber unter Zerfall in Carbonat und Ketoexamethylen wie das Baryumsalz zersetzt wurden.

#### *Ketonspaltung des $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters.*

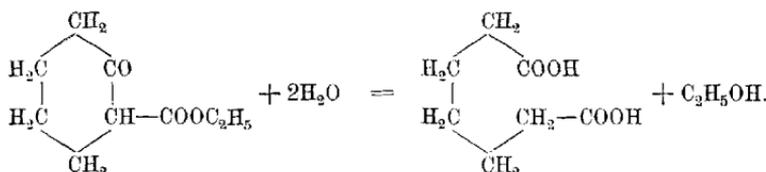
Wie seine Analoga in der Pentamethylenreihe erleidet der  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure glatte Ketonspaltung, die zum Ketoexamethylen führt. Die Ueberführung des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters in das Ketoexamethylen konnte auch in der Weise ausgeführt werden, dass die durch vorsichtige Verseifung mit kaltem, verdünntem Alkali erhaltene  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäure für sich (siehe oben) oder in wässriger resp. schwach schwefelsaurer Lösung erhitzt wurde. Das auf dem einen oder anderen Wege erhaltene Keton siedete bei 152° bis 153° (uncorrigirt) und zeigte alle Eigenschaften des durch Destillation von pimelinsäurem Kalk erhaltenen Ketoexamethylens<sup>86)</sup>. Das durch Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat dargestellte Oxim zeigte den Schmelzpunkt 88° und gab die auf Ketoexamethylenoxim berechnete Stickstoffzahl.

<sup>86)</sup> Baeyer, diese Annalen **278**, 100; J. Wislicenus und Mayer, diese Annalen **275**, 356.

0,3304 g gaben 37,1 ccm Stickgas bei 14,5° und 718 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{11}ON$	
N	12,39	12,41

*Säurespaltung des  $\beta$ -Ketoexamethylen-carbonsäureesters,*



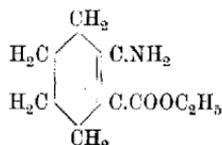
Beim Kochen mit überschüssiger, concentrirter methylalkoholischer Kalilauge wurde der Ester analog wie die  $\beta$ -Ketoncarbonsäureester der Pentamethylenreihe glatt zu der entsprechenden Dicarbonsäure verseift. Daneben entstand nur eine geringe Menge Ketoexamethylen. Durch ihren Schmelzpunkt (105—106°) und durch Ueberführbarkeit in Ketoexamethylen bei Destillation mit Kalk wurde die Säure als Pimelinsäure identificirt.

0,1914 g gaben 0,3702  $\text{CO}_2$  und 0,1340  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_7H_{12}O_4$	
C	52,50	52,75
H	7,50	7,78

*Einwirkung von Ammoniak auf den  $\beta$ -Ketoexamethylen-carbonsäureester.*

*A<sup>1</sup>-Tetrahydroanthranilsäureester (Amino-2-cyklohexen-1-methylsäure-1-äthylester),*



Die Einwirkung von concentrirtem wässrigem Ammoniak auf den  $\beta$ -Ketoexamethylen-carbonsäureester verläuft ganz anders, als bei den Analogen der Pentamethylenreihe. Während

diese momentan beim Uebergiessen mit concentrirter wässriger Ammoniakflüssigkeit in einen Brei von Krystallen des Ammoniaksalzes verwandelt werden, blieb der  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester zunächst ölig und anscheinend unverändert und erstarrte erst nach mehreren Stunden allmählich zu grossen, blättrigen Krystallen, die sich als luftbeständig erwiesen und bei längerem Stehen mit der Ammoniakflüssigkeit unverändert blieben. Nach mehrtägigem Stehen von der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, erwiesen sie sich als identisch mit dem durch Einwirkung alkoholischen Ammoniaks in der Wärme entstehenden Producte und stellten wie dieses das Analogon des Amidocrotonsäureesters, den Tetrahydroanthranilsäureester, dar. Pimelinsäureamid wird wenn überhaupt nur in geringer Menge gebildet.

Die Behandlung mit alkoholischem Ammoniak geschah in folgender Weise: 2 g  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester wurden mit 12 ccm bei 0° gesättigtem, etwa zehnpotentigem alkoholischem Ammoniak acht Stunden im Einschlussrohre auf 140—150° erhitzt. Die so erhaltene alkoholische Lösung hinterliess beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein schwach gelbliches Oel, das beim Erkalten schnell zu einem Brei von Krystallen erstarrte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden farblose, perlmutterglänzende Krystallblättchen vom Schmelzp. 74° erhalten, die nach der Analyse, Löslichkeit und Verhalten das Analogon des Amidocrotonsäureesters darstellen<sup>87)</sup> und als Tetrahydroanthranilsäureester zu bezeichnen sind.

Bemerkt sei, dass auch bei Behandlung des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters mit trockenem Ammoniak in ätherischer Lösung kein krystallinisches Additionsproduct von Ammoniak beobachtet wurde.

0,2000 g gaben 0,4672 CO<sub>2</sub> und 0,1613 H<sub>2</sub>O.

0,1955 g „ 13,8 ccm Stickgas bei 2° und 727 mm Druck.

---

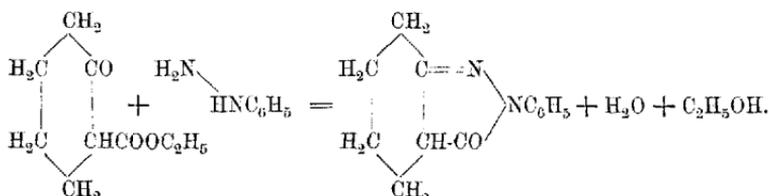
<sup>87)</sup> In der Dissertation von Herrn Dr. F. Coblitz ist der Körper irrtümlich als  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureamid angesprochen.

	Berechnet für $C_9H_{15}O_2N$	Gefunden
C	63,90	63,71
H	8,88	8,96
N	8,28	8,36

In allen Eigenschaften (Löslichkeit und Verhalten) ist der Tetrahydroanthranilsäureester ein völliges Analogon des entsprechenden Derivates der Pentamethylenreihe.

*Einwirkung von Phenylhydrazin auf den  $\beta$ -Ketoexamethylen-carbonsäureester:*

*Phenyl-1-cykotetramethylen-3,4-pyrazolon-5,*



Um womöglich das Phenylhydrazon des  $\beta$ -Ketoexamethylen-carbonsäureesters zu fassen, wurde der Ester nach der von Michael<sup>88)</sup> zur Darstellung des Acetessigesterphenylhydrazons ausgearbeiteten Methode mit der theoretischen Menge Phenylhydrazin unter Eiskühlung in absolut ätherischer Lösung gemischt und einige Stunden stehen gelassen. Nach Entfernung des abgeschiedenen Reactionswassers durch Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat blieb beim Verdunsten des Aethers im Vacuumexsiccator ein Krystallbrei zurück, der sich nicht als Phenylhydrazon, sondern als das aus diesem durch weitergehende Reaction entstandene Phenylpyrazolonderivat erwies.

Dasselbe Product liess sich einfacher durch directe Vermischung der Componenten ohne Verdünnungsmittel erhalten<sup>89)</sup>. Zu diesem Zweck wurden 2,5 g  $\beta$ -Ketoexamethylen-carbonsäureester mit der äquivalenten Menge (1,6 g) Phenylhydrazin ge-

<sup>88)</sup> Michael, Americ. Chem. Journ. **14**, 519; vergl. auch Nef, diese Annalen **266**, 71.

<sup>89)</sup> Curtius, Journ. f. pract. Chem. [2] **39**, 52.

mischt, wobei unter starker Selbsterwärmung Trübung durch Abspaltung von Wasser eintrat. Das zur Vollendung der Reaction etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade erhitzte Gemisch bestand nach dem Erkalten aus einem rothbraun gefärbten Krystallbrei, der beim Waschen mit Aether farblos wurde. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmolz der Körper bei  $165^{\circ}$  und erwies sich bei der Analyse als Phenylpyrazolonderivat.

I. 0,1788 g gaben 0,4800  $\text{CO}_2$  und 0,1050  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0,1775 g „ 22,2 ccm Stickgas bei  $21^{\circ}$  und 714 mm Druck.

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ON}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	72,89	73,21	—
H	6,54	6,54	—
N	13,08	—	13,35

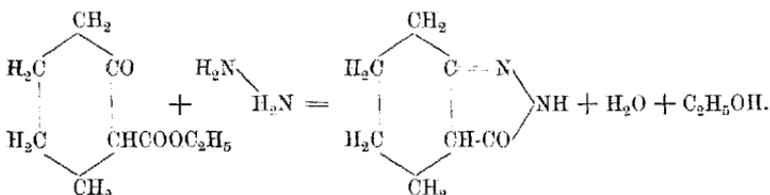
Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Aether und Wasser. Von verdünnter Natronlauge wird er leicht, etwas schwieriger von verdünnten Säuren gelöst.

In der mit Salpetersäure bis zur beginnenden Trübung versetzten verdünnten alkalischen Lösung des Phenylpyrazolons entstand mit Kupferlösung ein rothbrauner, mit Nickellösung ein schwach grünlicher, mit Silberlösung ein weisser, stark lichtempfindlicher Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wurde beim Erwärmen reducirt.

In der wässrig alkoholischen Lösung des Pyrazolons entstand auf Zusatz von Silbernitratlösung ein lichtbeständiger, weisser Niederschlag, der wahrscheinlich ein Silbernitratdoppelsalz darstellt.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester:

*Cyklotetramethylen-3,4-pyrazolon-5,*



Beim Erwärmen von  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade schied sich nach kurzer Zeit ein Brei von farblosen Krystallen des Pyrazolonderivates aus, die nach dem Umkrystallisiren aus viel Alkohol den Schmelzp. 285—286° zeigten.

0,2521 g gaben 45,3 cem Stickgas bei 8,5° und 716 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{ON}_2$	
N	20,29	20,33

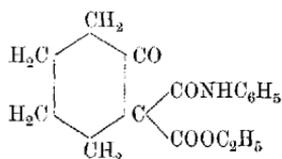
*Reduction des  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureesters.*

*Hexahydrosalicylsäure (Cyklohexanol-2-methylsäure-1).*

Vergl. Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, 2475.

Einwirkung von Phenyl-i-cyanat auf  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester:  $\beta$ -Ketoexamethylen- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäureanilidester.

*Cyklohexanon-2-dimethylsäure-1,1-phenylamidäthylester,*



Mit Phenyl-i-cyanat reagirt  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester ganz analog dem  $\beta$ -Ketopentamethylencarbonsäure-

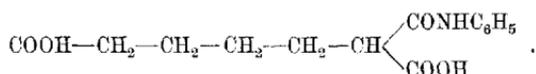
ester unter Bildung eines C-Derivates ( $\beta$ -Keto-hexamethylen- $\alpha\alpha$ -dicarbonsäureanilidester), das krystallisiert erhalten wurde<sup>90</sup>). Das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Product schmilzt bei 108<sup>o</sup>, ist unlöslich in Alkali und zeigt keine Eisenchloridreaction. Leicht löslich in Benzol, mässig leicht in Aether und Alkohol.

0,1967 g gaben 8,8 ccm Stickgas bei 7,5<sup>o</sup> und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{16}H_{19}O_4N$	
N	4,84	5,15

Im Gegensatz zu dem entsprechenden Derivate des  $\beta$ -Keto-pentamethylen-carbonsäureesters wird aus dem vorliegenden Derivate der Hexamethylenreihe (auch wenn es nicht krystallisiert in dickflüssiger Form vorliegt) selbst bei wochenlangem Stehen an feuchter Luft nur spurenweise unter Aufspaltung des Ringes die entsprechende Anilidestersäure mit offener Kohlenstoffkette gebildet.

Kochen mit zwei Mol. methylalkoholischen Kalis führt unter Ringspaltung und Verseifung zum *Carboxypimelinsäuremonoanilid* (*Heptandisäuremethylsäurephenylamid-2*),



Durch Umkrystallisieren aus viel heissem Wasser wird sie in feinen, farblosen Nadelchen erhalten, die bei 165<sup>o</sup> unter Abspaltung von Kohlensäure schmelzen. Schwer löslich in Wasser, Aether und Benzol, leicht löslich in Alkohol.

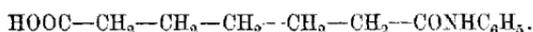
0,1770 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 7<sup>o</sup> und 722 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{17}O_5N$	
N	5,02	5,27

*Titration*: 0,1745 g brauchten zur Neutralisation 12,55 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge (berechnet 12,51).

<sup>90</sup>) Die Beobachtung, dass Zusatz eines Tropfens Pyridin die Reaction deutlich beschleunigt, wird weiter verfolgt.

Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird sie unter Abspaltung von Kohlensäure übergeführt in *Pimelinsäuremonoanilid*<sup>91)</sup> (*Heptanphenylamidsäure*),



Wird durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser in farblosen Nadelchen (mikroskopischen Prismen) erhalten, die unzersetzt bei 113—114° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Aether und Benzol, sehr leicht in Alkohol.

0,1910 g gaben 10,5 ccm Stickgas bei 12° und 721 mm Druck.

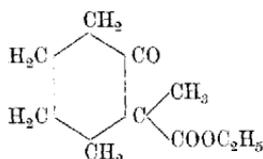
	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$	
N	5,96	6,18

*Titration*: 0,2241 g brauchten zur Neutralisation 9,5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Kalilauge (berechnet 9,54).

Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Anilin und Pimelinsäure gespalten.

*$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -ketoexamethylencarbonsäureäthylester.*

*Methyl-1-cyklohexanon-2-methylsäure-1-äthylester,*



entsteht glatt durch Methylierung des Ketoexamethylencarbonsäureesters mit Jodmethyl nach dem Conrad-Limpach'schen Verfahren. Farbloses Oel von schwach menthonartigem, von dem des nicht alkylirten Ketonesters deutlich verschiedenem Geruch. Siedep. 108—109° bei 11—12 mm Druck. Als Analogon der Dialkylacetessigester unlöslich in Alkali, giebt keine Färbung mit Eisenchlorid, kein Kupfersalz.

<sup>91)</sup> Daneben war in geringer Menge ein alkaliunlöslicher Körper entstanden, der durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in haarfeinen Nadelchen vom Schmelzpt. 155° erhalten wurde und wohl Pimelinsäureanilid darstellt (Einborn und Ehret, diese Annalen **295**, 179).

0,3330 g gaben 0,7971 CO<sub>2</sub> und 0,2619 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	
C	65,22	65,28
H	8,69	8,74

Wässrige, etwa fünfprocentige Alkalilauge greift in der Kälte nur langsam an und verseift ebenso wie verdünnte alkoholische Kalilauge zu  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -keto-hexamethylencarbonsäure, die nicht in krystallisirtem Zustande erhalten wurde und leicht, besonders beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung, unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in Methylketo-hexamethylen übergeht.

$\alpha$ -Methylketo-hexamethylen wurde als ein bei 160—161° unter 720 mm Druck siedendes, wasserhelles, leichtflüssiges Oel von schwach pfefferminzartigem Geruch erhalten, das mit Natriumbisulfidlösung zu einer schwerlöslichen krystallinischen Bisulfidverbindung erstarrt. Oxim und Phenylhydrazon wurden nicht krystallisirt erhalten, das Semicarbazon zeigte den auch von Zelinsky<sup>92)</sup> angegebenen Schmelzp. 193—194° (unter Zersetzung).

0,1969 g gaben 0,5417 CO<sub>2</sub> und 0,1910 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O	
C	75,00	75,03
H	10,71	10,78

Mit Phenylhydrazin mischt sich der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -keto-hexamethylencarbonsäureester ohne Erwärmung. Die in der Kälte und auch auf dem Wasserbade nur sehr langsam, schneller beim Erwärmen auf 140—160° eintretende Reaction führt zu dem aus Alkohol in grossen, farblosen Krystallen erhältlichen Phenylhydrazon vom Schmelzp. 82°, das an der Luft schnell unter Braunfärbung verharzt und erst beim Kochen mit Eisessig übergeht in das auch direct aus den Componenten durch Kochen mit Eisessig darstellbare Phenylpyrazolon der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -keto-hexamethylencarbonsäure, Phenyl-1-methyl-4-cyklotetramethylen-

<sup>92)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 1542.

3,4-pyrazolon-5, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 135° schmilzt. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren, löslich in starken Säuren, durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform.

0,2227 g gaben 25,7 ccm Stickgas bei 15° und 711 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{16}O_2N$	
N	12,28	12,63

Die Säurespaltung des  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -keto-hexamethylencarbonsäureesters durch Kochen mit überschüssigem methylalkoholischem Kali führte zu  $\alpha$ -Methylpimelinsäure, die durch Umkrystallisiren aus Benzol in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 59° erhalten wurde und inzwischen auch von Zelinsky und Generosow<sup>93)</sup> durch Malonestersynthese gewonnen wurde.

0,3060 g gaben 0,6197 CO<sub>2</sub> und 0,2259 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{14}O_4$	
C	55,17	55,23
H	8,04	8,20

Beim Kochen mit Natriumalkoholat, von dem schon Spuren genügen, in absolut alkoholischer Lösung wird der  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -keto-hexamethylencarbonsäureester quantitativ unter Aufnahme von Alkohol und Ringsprengung in  $\alpha$ -Methylpimelinsäureäthylester<sup>94)</sup> (farbloses Oel vom Siedep. 140° unter 12 mm Druck) übergeführt.

0,2164 g gaben 0,4970 CO<sub>2</sub>, 0,1894 H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{22}O_4$	
C	62,61	62,64
H	9,57	9,73

$\alpha$ -Methylpimelinsäureester lieferte bei der Einwirkung von Natrium unter intramolekularer Condensation  $\gamma$ -Methyl- $\beta$ -keto-hexamethylencarbonsäureester, der durch Eisenchloridreaction und Kupfersalz nachweisbar, bisher nicht rein dargestellt wurde.

<sup>93)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 731.

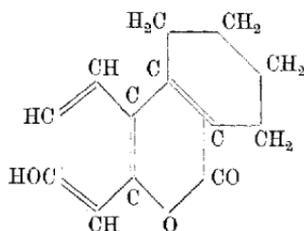
<sup>94)</sup> Dieckmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 2683.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gab er unter Ketonspaltung  $\alpha$ -Methylketoexamethylen, das durch sein bei 193° bis 194° schmelzendes Semicarbazon identificirt wurde.

0,1995 g gaben 45 ccm Stickgas bei 14° und 719 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{15}O_3N$	
N	24,85	25,09

$\alpha,\beta$ -Cyclotetramethylenumbelliferon,



wurde glatt durch Condensation von  $\beta$ -Ketoexamethylencarbonsäureester mit Resorcin unter Einwirkung concentrirter Schwefelsäure — ebenso wie das analoge Condensationsproduct des  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters — erhalten. Farblose Kryställchen<sup>95)</sup> (aus Alkohol) vom Schmelzp. 203—204°. Schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die fast farblosen Lösungen in Alkali und Ammoniak zeigen ebenso wie die Lösung in concentrirter Schwefelsäure deutlich blaue Fluorescenz. In Sodalösung reichlich löslich, durch Einleiten von Kohlensäure gefällt.

0,1655 g gaben 0,4380  $CO_2$  und 0,0843  $H_2O$ .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{13}H_{12}O_3$	
C	72,22	72,18
H	5,55	5,66

<sup>95)</sup> Krystallisirt im Gegensatz zu dem analogen Condensationsproducte des  $\delta$ -Methyl- $\beta$ -ketopentamethylencarbonsäureesters auch aus verdünntem Alkohol wasserfrei.