

56. Zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-dione.(8. Mitteilung über Ketone, Ketonsäuren und Enol-lactone¹⁾)

von Paul Ruggli† und Julius Schmidlin.

(9. II. 46.)

In einer vorangegangenen Mitteilung²⁾ berichteten wir über den systematischen Abbau eines Cyclopentan-1,3,5-triketons zum entsprechenden Cyclopentan-1,3-diketon am Beispiel des erstmals von *L. Claisen* und *Th. Ewan*³⁾ dargestellten 2,4-Diphenyl-1,3,5-triketo-cyclopentans, dessen Konstitution als Ring-Triketon⁴⁾ von diesen Autoren eingehend begründet worden ist. Obwohl die von uns durch Abbau erhaltene Verbindung identisch war mit einer von *S. Eskola*⁵⁾ beschriebenen und als 2,4-Diphenyl-cyclopentan-1,3-dion aufgefassten Substanz, schien die Konstitution dieses Körpers in Anbetracht seiner ungewöhnlichen Eigenschaften noch nicht sichergestellt.

Die von uns gefundene Synthese kann deshalb nicht ohne weiteres als Beweis der Diketon-Struktur (VIII) angesehen werden, weil cyclische Polyketone nicht selten die Tendenz zeigen, in isomere Lactone überzugehen. Während in der Reihe der Cyclobutan-diketone eine eigentliche Desmotropie mit den isomeren Lactonen die Regel ist⁶⁾, erfolgen die entsprechenden Umlagerungen zwischen den Cyclopentan-di- bzw. -triketonen und den dazu isomeren Lactonen bei weitem schwerer. Die Isomerisierung lässt sich hier meist nur in einer Richtung und unter besonderen Bedingungen vollziehen. So beschreiben *L. Claisen* und *Th. Ewan*⁷⁾ die durch einfaches Erhitzen über den Smp. zu bewirkende Umlagerung des 2,4-Diphenyl-1,3,5-triketo-cyclopentans (Ia) in α , δ -Diphenyl- β -keto- γ -oxy- γ , δ -pentensäure-lacton (III). Eine ganz analoge Umlagerung liesse sich aber auch für das 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII) denken (Formeln S. 384).

Die Umwandlung ins Lacton A käme durch Öffnen des Fünfrings (VIII) zwischen den C-Atomen 2 und 3 zustande; das Lacton B

¹⁾ 7. Mitteilung Helv. **28**, 1377 (1945).

²⁾ *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 499 (1944).

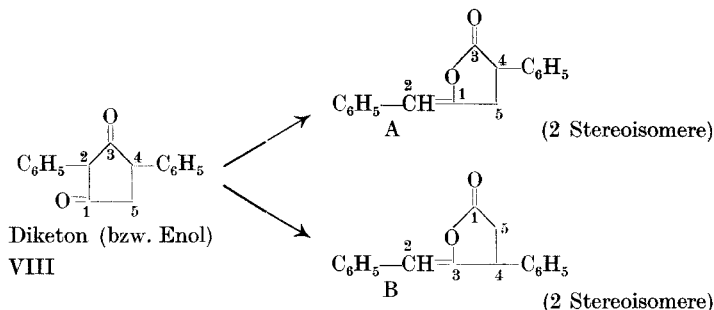
³⁾ A. **284**, 250 (1895).

⁴⁾ Für einen wichtigen Vertreter dieser Verbindungsklasse haben *F. Kögl* und *H. Erxleben* bei der Synthese der Auxinglutar säure die carbocyclische Struktur eindeutig beweisen können, vgl. Z. physiol. Ch. **235**, 192 (1935).

⁵⁾ *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 24 und 52; vgl. ferner Suomen Kem. [B] **15**, 19 (1942); C. **1943**, II, 896.

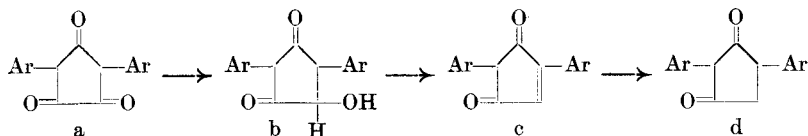
⁶⁾ *G. Schroeter*, B. **59**, 973 (1926) und frühere Arbeiten.

⁷⁾ A. **284**, 276 (1895).



durch Aufspaltung zwischen den C-Atomen 1 und 2. Das ungewöhnliche Verhalten des als 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan bezeichneten Körpers legte die Vermutung nahe, es könnte sich bei dieser Substanz in Wirklichkeit um ein Lacton A¹⁾ oder B handeln und seine Bildung damit zusammenhängen, dass das wahre Diketon instabil ist, also entweder gar nicht auftritt oder sich unter den Bedingungen seiner Entstehung unmittelbar in das begünstigtere Enollacton umlagert²⁾. Das völlige Fehlen normaler Ketonreaktionen sowohl als auch die abnorme Beständigkeit des Körpers gegen heisses konz. Alkali³⁾ bestärkte uns zunächst in dieser Vermutung.

Es schien also nicht ausgeschlossen, dass im Verlaufe des von uns mit Vorbehalt carbocyclisch formulierten Abbaus



an irgendeiner Stelle eine Lactonisierung im bereits angedeuteten Sinne eingetreten war. In diesem Zusammenhang schien zur Festlegung der Konstitution des Endproduktes *d* eine eingehende Untersuchung der einzelnen Zwischenglieder notwendig.

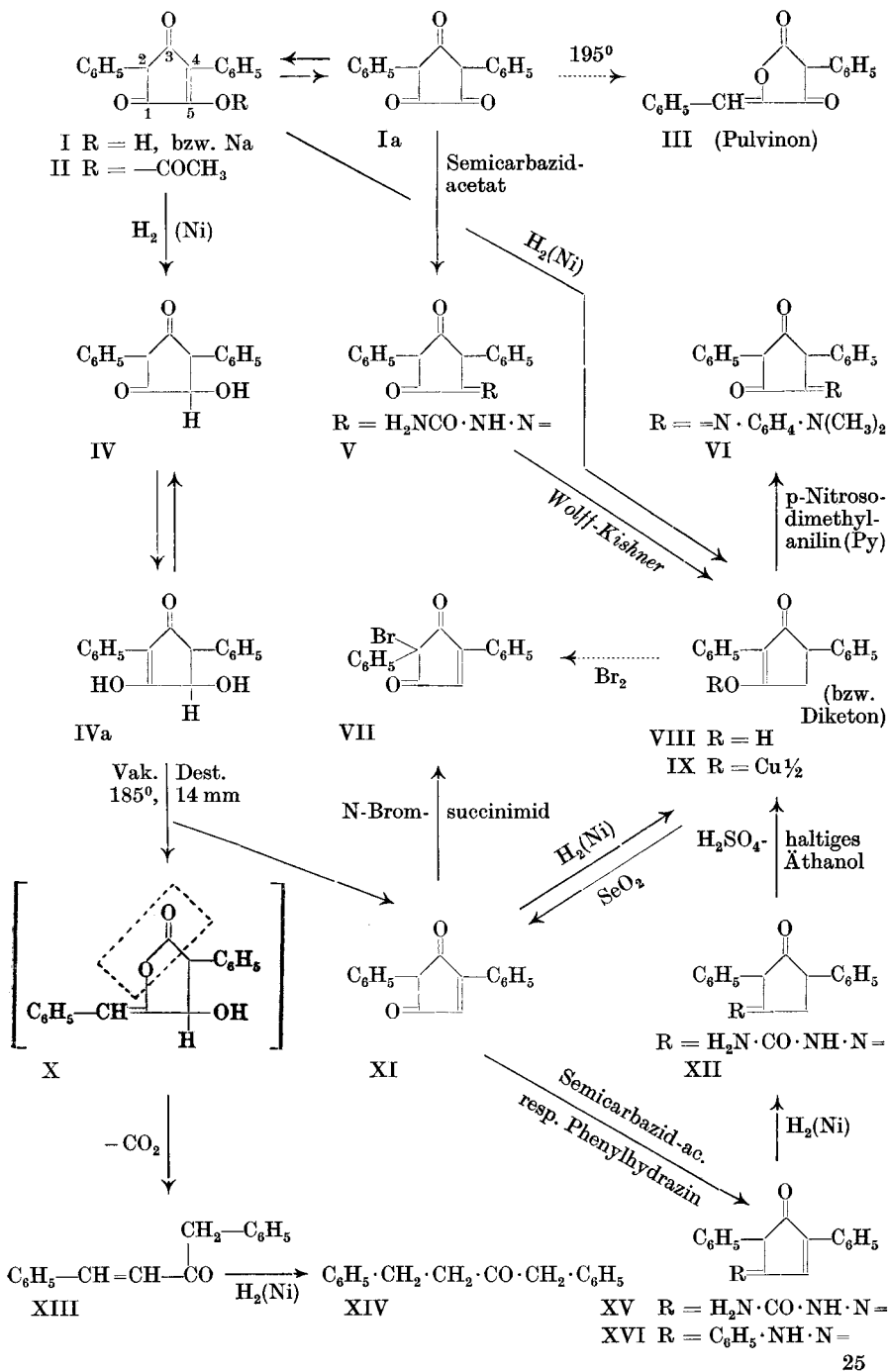
Die Übergänge $a \rightarrow b$ und $c \rightarrow d$ stellen glatte Hydrierungen an *Raney*-Nickel bei Zimmertemperatur und Normaldruck dar, so dass hier eine Isomerisierung nicht zu befürchten ist. Anders verhält es sich bei der thermischen Wasserabspaltung aus *b* zum ungesättigten System *c*, die erst bei relativ hoher Temperatur (185°) eintritt und nur 30% d. Th. an *c* liefert.

¹⁾ Von den beiden möglichen stereomeren Formen ist bloss eine mit Sicherheit bekannt: *J. Thiele* und *F. Straus*, *A.* **319**, 223 (1901).

²⁾ Vgl. die Verhältnisse beim 5-Oxo-tetrahydro-furyliden-2-malonester, *P. Ruggli* und *A. Maeder*, *Helv.* **26**, 1476 (1943); ferner die Tautomerie des Phthalyl-acetessigesters, *P. Ruggli* † und *Ch. Zickendraht*, *Helv.* **28**, 1377 (1945).

³⁾ *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 54.

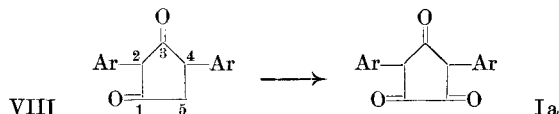
(Die punktierten Pfeile beziehen sich auf Beobachtungen anderer Autoren.)



In der Literatur fanden wir unter derselben Bruttoformel Angaben über zwei weitere Lactone von ungefähr gleichem Schmelzpunkt, so das γ -Phenyl- α -benzal- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -crotonlacton von *Thiele*¹⁾ und *Borsche*²⁾ vom Smp. 150° und das bei 142° schmelzende 4,6-Diphenyl-pyranon-1,2 oder β,δ -Diphenyl- δ -oxy- α,γ -butadien- α -carbonsäurelacton³⁾. Wir wiederholten vorsichtshalber auch die Synthese dieser beiden Stoffe. Sie erwiesen sich aber durch die Mischprobe als verschieden vom Anhydrierungsprodukt (XI).

Wichtig für die Beurteilung der Konstitution des Anhydrierungsproduktes (XI) ist seine glatte Bromierbarkeit mit N-Brom-succinimid in Tetrachlorkohlenstoff. Dieses Verhalten ist aber mit den diskutierten Lactonformeln L₁ und L₂ unvereinbar, da sie als lückenlos konjugierte Systeme kein Methylen in Allylstellung enthalten. Die leichte Bromierbarkeit mit diesem selektiven Reagens⁴⁾ beweist die carbocyclische Formel eines konjugiert ungesättigten 1,4-Diketons (XI), welche im Kohlenstoffatom 2 durch die Nachbarstellung zum Phenylkern und Flankierung durch zwei Carbonylgruppen eine reaktionsfähige Allylstellung aufweist. Da aber der als 2,4-Diphenyl-cyclopentan-1,3-dion (VIII) bezeichnete Körper aus dem carbocyclischen Anhydrierungsprodukt (XI) glatt durch Hydrierung unter Normalbedingungen entsteht⁵⁾, erblicken wir in den geschilderten Zusammenhängen eine wesentliche Stütze der gesättigten, carbocyclischen 1,3-Diketonformel (VIII). Dieser Schluss erscheint umso zwingender, als das von uns aus dem ungesättigten Diketon (XI) mit N-Brom-succinimid erhaltene Bromsubstitutionsprodukt (VII) identisch ist mit dem von *S. Eskola*⁶⁾ durch Bromierung des zur Diskussion stehenden gesättigten Systems (VIII) mit elementarem Halogen in Eisessig bei Gegenwart von Kaliumacetat in komplizierterer Reaktionsfolge erhaltenen Brom-Derivat. Die schon von *S. Eskola*⁷⁾ für diesen Bromkörper aufgestellte Formel (VII) kann damit als bewiesen gelten.

In dieselbe Richtung weist das Verhalten des gesättigten Diketons (VIII) bei der Oxydation mit Selendioxyd. Es liesse sich hier zunächst die Einführung einer Ketogruppe erwarten⁸⁾:



¹⁾ A. **306**, 157 (1899). ²⁾ B. **47**, 1114 (1914).

³⁾ E. P. Kohler, Am. Soc. **44**, 383 (1922).

⁴⁾ K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann und E. Winkelmann, A. **551**, 80 (1942).

⁵⁾ P. Ruggli und J. Schmidlin, Helv. **27**, 502 (1944).

⁶⁾ S. Eskola, Diss. Helsinki 1937, S. 57.

⁷⁾ S. Eskola, Diss. Helsinki 1937, S. 33.

⁸⁾ Vgl. Riley, Morley und Friend, Soc. **1932**, 1875.

Das 1,3-Diketon (VIII) muss aber über die Kohlenstoffatome 4 und 5 gleichzeitig als 1,4-Diketon aufgefasst werden. Wie in neuerer Zeit wiederholt beobachtet worden ist¹⁾, werden 1,4-Diketone mit Selendioxyd nicht nach dem üblichen Schema oxydiert, sondern zu α,β -ungesättigten Diketonen dehydriert. In der Tat konnten wir durch Einwirkung von Selendioxyd auf (VIII) in Dioxan die ungesättigte Verbindung (XI) zurückerhalten. Damit sind die angegebenen Konstitutionsformeln (XI) und (VIII) in einem neuen Zusammenhang begründet.

Wie bereits erwähnt worden ist, reagiert das gesättigte Diketon (VIII) nicht oder nur sehr langsam mit Ketonreagentien. Es ist uns jedoch gelungen, ausgehend vom ungesättigten Diketon (XI) dennoch ein funktionelles Derivat zu erhalten. Die Verbindung (XI) reagiert leicht und in vorzüglicher Ausbeute mit einer Molekel Semicarbazid-acetat bzw. Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser zu (XV) bzw. (XVI). Beide Derivate sind farbig. Die Stellung der neu eingeführten Reste ist noch ungewiss; sie dürfte jedoch als 1-Stellung zu formulieren sein, da für das 3-Carbonyl zufolge beidseitiger Flankierung mit je einer phenylsubstituierten Methylengruppe stark behinderte Ketofunktion zu erwarten ist²⁾.

Das Semicarbazon (XV) lässt sich durch katalytische Hydrierung an *Raney*-Nickel in Analogie zum Stammkörper in ein farbloses Dihydroprodukt (XII) überführen. Dieses hydrierte Semicarbazon gibt bei saurer Hydrolyse (Kochen in schwefelsäurehaltigem Äthanol) in der Tat in guter Ausbeute das gesättigte Diketon (VIII). Damit ist wenigstens die eine der beiden Ketogruppen in (VIII) nachgewiesen. Mit den oben diskutierten Lactonformeln A oder B liessen sich diese Beobachtungen nicht vernünftig erklären.

Die Diketonformel (VIII) lässt im Gegensatz zu den Lactonformeln A und B ein reaktionsfähiges Methylen voraussehen. In der Tat reagiert das 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII) leicht unter Wasseraustritt mit p-Nitroso-dimethylanilin zu einem farblosen Kondensationsprodukt (VI). Unser Ziel war die Hydrolyse dieser *Schiff*'schen Base zum *Claisen*'schen 2,4-Diphenyl-1,3,5-triketo-cyclopentan (Ia), dessen carbocyclische Structur gesichert ist. Spaltungsversuche nach der Diazotierungs-Methode von *F. Ullmann* und *Burkard Frey*³⁾ blieben ohne den gewünschten Erfolg, so dass wir zweifeln, ob der farblosen Verbindung die Struktur eines normalen Keton-Anils zukommt. Der hohe Schmelzpunkt von $368 \pm 5^\circ$ ist möglicherweise die Folge innerer Salzbildung im Sinne eines inneren Enolats.

¹⁾ z. B. *Armstrong* und *Robinson*, Soc. **1934**, 1650.

²⁾ *A. Raul Poggi*, G. **72**, 282 (1942).

³⁾ B. **37**, 855 (1904)

Wir hofften in der Folge die nämliche *Schiffsche* Base aus dem Triketon (Ia) durch Kondensation mit p-Amino-dimethyl-anilin erhalten zu können. Statt dessen erhielten wir einen in bordeaux-roten Nadeln krystallisierenden Körper vom Smp. 122—123°. Die bei der Analyse erhaltenen Werte stimmten mit den für ein Dimethyl-amino-anil berechneten Zahlen nicht überein. Die Verhältnisse sind noch ungeklärt.

Eine schöne Bestätigung für die Diketonformel (VIII) lieferte uns die Hydrierung des Enol-Acetats des Triketons (II) an *Raney-Nickel* in Benzol bei Zimmertemperatur. Sie verläuft unter Aufnahme von zwei Molekeln Wasserstoff und ergibt neben noch nicht weiter untersuchten Neutralstoffen direkt, wenn auch in untergeordneter Ausbeute, 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII). Wie schon in anderem Zusammenhange beobachtet, spaltet das offenbar zunächst entstehende Acetat des Diketo-alkohols (IV) leicht Essigsäure ab¹⁾. Das entstehende 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopenten-(4) (XI) wird aber unter den waltenden Bedingungen in bekannter Weise zu 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII) weiterhydriert. Die Bildung dieses Diketons bei der Hydrierung kann also ohne neue Annahmen aus bekannten Teilreaktionen erklärt werden. Die schlechte Ausbeute (10%) an gesättigtem Diketon (VIII) erklärt sich daraus, dass die Essigsäureabspaltung aus dem in erster Reaktion entstehenden Acetat des Diketo-cyclopentanol (IV) stark zurückgedrängt wird durch die Weiterhydrierung an den Carbonylen, wobei die für die Essigsäureabspaltung günstige 1,4-Diketo-Gruppierung (Konjugation der entstehenden Doppelbindung zu zwei benachbarten Ketogruppen) verloren geht.

Interessant und vor allem präparativ wichtig ist der Abbau des *Claisen'schen* Triketons (Ia) nach der Methode von *Wolff-Kishner*. Das Triketon gibt mit einem Mol Semicarbazid unter Wasseraustritt das Semicarbazon (V), welches beim Kochen in Natrium-isoamylat-Lösung im Kolben mit guter Ausbeute 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII) liefert. Dieser Körper ist damit auf präparativ einfache Weise zugänglich geworden²⁾.

Dem *Kuratorium der Ciba-Stiftung* und der *J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* danken wir für die materielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil.

Katalyt. Hydrierung von
2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-5-acetoxy-cyclopenten-(4) (II).
2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII).

Das Acetat gewannen wir nach den Angaben von *L. Claisen* und *Th. Ewan*³⁾ aus dem von denselben Autoren beschriebenen 1,3-Diphenyl-2,4,5-triketo-cyclopentan⁴⁾.

¹⁾ *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, *Helv.* **27**, 501 (1944).

²⁾ Vgl. die bisher beschriebenen Synthesen: *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 52; *C.* **1943**, II, 896; *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, l. c.

³⁾ *A.* **284**, 264 (1895).

⁴⁾ *A.* **284**, 250 (1895).

1,53 g des reinen Acetats vom Smp. 101—102° werden in 25 cm³ Benzol gelöst und nach Zusatz von alkoholfuchtem *Raney*-Nickel unter schwachem Überdruck bei Zimmertemperatur hydriert. Nach 7 Stunden kam die Reaktion praktisch zum Stillstand; es waren 240 cm³ H₂ entsprechend 2 Mol Wasserstoff aufgenommen worden. Die gelbstichige Lösung, welche sich beim Hinzutreten von Luft rot färbte, wurde unter Anwendung von Benzol und Äther vom Katalyten abfiltriert und mit insgesamt 100 cm³ 1-n. Natriumcarbonatlösung extrahiert. Nach dem Filtrieren der vereinigten Auszüge wurde die alkalische Lösung unter Rühren in 100 cm³ 2-n. Schwefelsäure eingetropft. Es entstand eine weisse Fällung; die darüberstehende Suspension klärte sich beim Stehen im Kühlschrank. Die Fällung wurde nach dem Absaugen mit heissem Wasser neutral gewaschen. Zur Reinigung des erhaltenen 1,3-Diphenyl-2,4-dioxo-cyclopentans wurde die methyllkoholische Lösung des Rohproduktes mit überschüssiger methyllkoholischer Kupferacetat-Lösung versetzt und die als rostbraunes Pulver ausfallende äusserst schwer lösliche Kupfer-Verbindung nach 24-stündigem Stehen von der Mutterlauge abgesaugt und mit heissem Methanol mehrfach ausgewaschen. Die noch feuchte Kupfer-Verbindung wurde hierauf in möglichst wenig 0,5-n. Ammoniumhydroxyd gelöst, die tiefblaue Lösung von etwas ungelöstem basischen Kupferacetat abfiltriert und unter Rühren in überschüssige 4-n. Schwefelsäure, der man etwas Äther zugegeben hatte, eingetropft. Die krystallin anfallende weisse Substanz war nach einmaligem Umlösen aus Methanol rein und schmolz bei 201—202°. Die Mischprobe mit einem auf anderem Wege gewonnenen Präparat von 1,3-Diphenyl-2,4-dioxo-cyclopentan (VIII)¹⁾ zeigte keine Schmelzpunkts-erniedrigung. Es wurden 145 mg reine Substanz gewonnen. Auf die Untersuchung der entstandenen Neutralstoffe (Hauptprodukt) wurde in diesem Zusammenhange verzichtet.

Die zur Abtrennung des 1,3-Diphenyl-2,4-dioxo-cyclopentans verwendete Kupfer-Verbindung (IX)²⁾ lässt sich infolge Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Solventien nicht durch Umkrystallisieren reinigen. Man gewinnt sie indessen auf die folgende Weise leicht analysenrein. Zur filtrierten Lösung von 250 mg reinstem Diketon (VIII) in 10 cm³ reinstem Methanol gibt man eine in der Wärme bereitete filtrierte Lösung von 220 mg Kupfer(II)-acetat in 30 cm³ reinstem Methanol noch heiss zu, wobei die Abscheidung der Kupfer-Verbindung sofort einsetzt. Durch kurzes Rühren sorgt man für gute Durchmischung und lässt 2 Tage verschlossen stehen. Man dekantiert hierauf von der gelbbraunen Fällung ab, kocht noch dreimal mit je 15 cm³ reinstem filtriertem Methanol kurze Zeit auf und giesst nach dem Absitzen der Fällung jedesmal sorgfältig ab. Zum Schluss kocht man noch eine halbe Stunde mit 25 cm³ filtriertem 96-proz. Äthanol, saugt noch heiss ab und wäscht die Kupfer-Verbindung mehrmals mit filtriertem Äther.

Vor der Kupfer-Bestimmung in der *Preglschen* Mikromuffel wurde 2 Stunden lang im Vakuum bei 60° getrocknet.

11,204 mg Subst. gaben 1,641 mg CuO
 (C₁₇H₁₃O₂)₂Cu Ber. Cu 11,31 Gef. Cu 11,70%

Thermische Wasserabspaltung aus
 2,4-Diphenyl-5-oxy-cyclopentan-1,3-dion (IV) durch Kurzwegdestillation.

Die von uns früher mitgeteilte Darstellung des 2,4-Diphenyl-5-oxy-cyclopentan-1,3-dions (Isomerengemisch)³⁾ liess sich wesentlich vereinfachen und verbessern:

13,2 g fein pulverisiertes 2,4-Diphenyl-cyclopentan-1,3,5-trion⁴⁾ werden in der Wärme in 270 cm³ 2-n. Natriumcarbonatlösung gelöst und mit weiteren 30 cm³ quantitativ in ein Hydriergefäss von ca. 1 Liter Inhalt übergeführt. Man stellt kurze Zeit in Eiswasser ein, wobei sich beim Rühren das hellgelbe Enol-Natriumsalz zum grossen Teil ausscheidet. Nach Zugabe von etwa 5 g *Raney*-Nickel, das man durch wiederholtes Aufschlännen mit destilliertem Wasser von Alkohol befreit hat, wird bei Zimmertemperatur

¹⁾ *S. Eskola*, Suomen Kem. [B] **15**, 19 (1942); C. **1943**, II, 896.

²⁾ Vgl. *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 502 (1944).

³⁾ Helv. **27**, 501 (1944).

⁴⁾ *L. Claisen* und *Th. Ewan*, l. c.

hydriert. Es werden in 7 Stunden 20 Minuten 1060 cm^3 Wasserstoff, d. h. nahezu die für eine Molekel berechnete Menge von 1120 cm^3 aufgenommen; die Hydrierung kommt damit zum Stillstand, die Lösung ist klar und farblos geworden. Man saugt vom Katalysator unter Zuhilfenahme von warmem Wasser (ca. 60°) quantitativ ab und lässt das Filtrat aus einem Tropftrichter in ein 2 Liter-Becherglas, das mit 400 cm^3 2-n. Schwefelsäure beschickt und mit einem gut wirkenden Rührer versehen worden ist, rasch eintropfen. Die krystallinische Abscheidung der Substanz wird durch Zusatz von etwas Äther zur Schwefelsäure begünstigt. Nach mehrstündigem Stehen saugt man die weisse Substanz von der inzwischen völlig klar gewordenen Flüssigkeit ab und wäscht mit ca. 60° warmem Wasser bis zur neutralen Reaktion gegen Lackmus aus. Nach dem Trocknen über Calciumchlorid im Vakuum werden $12,6\text{ g}$ krystallisiertes Ketol (IV) vom Smp. $170\text{--}172^\circ$ entsprechend einer Ausbeute von 94% der Theorie erhalten. Die Substanz stellt höchstwahrscheinlich ein Mischkrystallisat von Stereoisomeren dar.

Anhydrierung: $2,0\text{ g}$ des vorigen Präparates (IV) vom Smp. $170\text{--}172^\circ$ wurden in einem Sublimationsapparat, dessen Kühzapfen etwa $2,5\text{ cm}$ vom geheizten Mantel entfernt ist, während 5 Stunden in einem auf $185\text{--}190^\circ$ gehaltenen Bad im Wasserstrahl-Vakuum destilliert. Die auf der Kühlfläche krystallin niedergeschlagene Substanz wog $1,30\text{ g}$. Sie schmolz zwischen 80 und 100° . Aus 8 derartigen Ansätzen resultierten $10,7\text{ g}$ Rohdestillat. Zur Trennung des Gemisches erwärmt man am Rückfluss mit 25 cm^3 Ligroin, wobei das schon früher beschriebene intensiv gelbe Anhydrierungsprodukt¹⁾, das 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopenten-(4) (XI), praktisch ungelöst bleibt. Man lässt die Mischung auf ca. 60° abkühlen und saugt die Lösung möglichst rasch durch einen vorgewärmten Büchner-Trichter von den gelben Krystallen ab. Der Inhalt der Nutsche wird in analoger Weise noch ein zweites Mal mit 20 cm^3 warmem Ligroin ausgezogen. Nach dem Umlösen aus viel Methanol unter starkem Einengen erhält man $4,3\text{ g}$ reines Anhydrierungsprodukt (XI) vom Smp. $144\text{--}145^\circ$. Die vereinigten Ligroin-Auszüge werden mit wenig Äther (auskrystallisierte Substanz wird zuvor am Rückfluss gelöst) in einen Claisen-Schwertkolben übergeführt, die Lösungsmittel vollständig verjagt und der Rückstand der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Bei einer Badtemperatur von $130\text{--}135^\circ$ und einem Druck von $0,01\text{ mm}$ gingen $4,4\text{ g}$ blassgelbes Öl über, das alsbald vollständig krystallisierte (Rohsmp. $67\text{--}71^\circ$). Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Ligroin erhält man vollkommen reine Substanz vom Smp. $71\text{--}72^\circ$ in farblosen, schillernden Blättchen. Sie erwies sich nach Mischprobe und sonstigem Verhalten als identisch mit dem schon lange bekannten 1,4-Diphenyl-2-oxo-buten-(3)²⁾.

Zur exakteren Charakterisierung wurden $1,25\text{ g}$ des reinen Materials in 25 cm^3 Benzol an Raney-Nickel bei 18° hydriert³⁾. Nach 10 Minuten war die für 1 Molekel berechnete Menge Wasserstoff bereits aufgenommen. Die Hydrierung kam praktisch zum Stillstand und wurde nach $1\frac{1}{2}$ Stunden abgebrochen. Die Aufarbeitung ergab nach dem Verjagen der Lösungsmittel ein farbloses Öl, welches beim Anreiben mit wenig kaltem Methanol $0,92\text{ g}$ krystallisiertes Keton abschied. Durch Umlösen aus wenig Methanol erhält man das 1,4-Diphenyl-butanon-(2) in prächtig glänzenden Blättchen vom Smp. $41\text{--}41,5^\circ$, welche mit einem Präparat anderer Herkunft⁴⁾ keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

Bromierung des ungesättigten Diketons (XI) mit Brom-succinimid.

2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-2-bromo-cyclopenten-(4) (VII).

500 mg (= 2 mMol) 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopenten-(4) und 360 mg (= 2 mMol) reinstes N-Bromsuccinimid wurden in 10 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff 48 Stunden gekocht. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 4 cm^3

¹⁾ Vgl. P. Ruggli und J. Schmidlin, Helv. 27, 502 (1944).

²⁾ Das Vergleichspräparat verdanken wir Hrn. P. Weis.

³⁾ Die glatte Hydrierbarkeit von Benzyl-styryl-ke-ton zu 1,4-Diphenyl-butanon-(2) wurde im hiesigen Institut bereits früher von Hrn. P. Weis in anderem Zusammenhang festgestellt.

⁴⁾ Das Vergleichspräparat verdanken wir Hrn. P. Weis.

Äther digeriert und die entstandene gelbe Lösung vom krystallisiert zurückbleibenden Succinimid sorgfältig abgessogen. In gleicher Weise wurde noch dreimal mit je 4 cm³ Äther behandelt. Die vereinigten Auszüge hinterliessen nach dem Verdampfen des Äthers ein tiefgelbes Öl, welches in 25 cm³ 65–70° warmem Ligroin aufgenommen und von wenig mitgegangenem Succinimid durch Filtration (vorgewärmter Trichter) getrennt wurde. Nach dem Einengen und Stehen krystallisierten 400 mg gelbe, prachtvoll schillernde Blättchen des Bromketons (VII) vom Smp. 85–88° aus. Die Aufarbeitung der Mutterlauge ergab noch 50 mg weniger reine Substanz vom Smp. 78–82°, womit die Ausbeute ca. 70% der Theorie betrug. Eine kleine Probe wurde noch zweimal aus Ligroin umgelöst und schmolz dann bei 89–90°. Das erhaltene Bromprodukt war identisch mit dem von *S. Eskola*¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen Körper. Das nach ihren Angaben dargestellte Material gab mit dem unseren keine Schmelzpunktserniedrigung.

Ketoderivate des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentens-(4) (XI).

Phenylhydrazon (XVI). 620 mg (= 2,5 mMol) des ungesättigten Diketons (XI) werden in 10 cm³ reinstem Methanol im Schliffkölbchen am Rückflusskühler kurz aufgekocht und 560 mg (= 5,1 mMol) frisch destilliertes Phenylhydrazin in 5 cm³ Methanol und 0,5 cm³ Eisessig gelöst unter Anwendung von weiteren 5 cm³ Methanol und 0,5 cm³ destilliertem Wasser zugegeben. Die Farbe der Lösung schlägt in helles Rot um. Schon nach kurzem Erwärmen ist alle Substanz in Lösung gegangen. Man kocht im ganzen 1½ Stunden und lässt dann bis zum andern Tag stehen, wobei das Phenylhydrazon in orange-gelben Nadeln anfällt.

Nach dem Trocknen an der Luft erhält man 750 mg Krystalle, entsprechend einer Ausbeute von 90% der Theorie. Die Verbindung lässt sich aus Benzol, noch vorteilhafter aber aus Methanol, umlösen. Sie schmilzt unter Dunkelfärbung und Zersetzung bei 163–164°.

3,419; 4,101 mg Subst. gaben 10,217; 12,287 mg CO₂ und 1,681; 2,048 mg H₂O
4,070 mg Subst. gaben 0,296 cm³ N₂ (19°, 734 mm)

C ₂₃ H ₁₈ ON ₂	Ber. C 81,63	H 5,36	N 8,28%
	Gef. „ 81,55; 81,76	„ 5,50; 5,59	„ 8,21%

Semicarbazon (XV). 2,75 g reines 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopenten-(4) (XI) werden mit 1,49 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1,20 g Kaliumacetat in 30 cm³ reinstes Methanol eingebracht und die Mischung 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen setzt beim Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation ein. Sie lässt sich durch vorsichtiges Zuspritzen von Wasser vervollständigen. Nach 24-stündigem Stehen saugt man ab, wäscht die hellgelbe fein-krystalline Substanz mehrfach mit heissem Wasser aus und erhält nach dem Trocknen im Vakuum bei 70° 3,20 g rohes Semicarbazon, entsprechend 94% der Theorie. Zur Reinigung löst man in 180 cm³ heissem Methanol, filtriert und engt auf ein Volumen von ca. 25 cm³ ein. Es krystallisieren beim Stehen 2,85 g blassgelbe Blättchen. Zuweilen krystallisiert das Semicarbazon in krystall-methanolhaltigen, zu Drusen verwachsenen hellgelben Prismen, die an der Luft langsam verwittern. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsapparat wird das Krystall-Lösungsmittel bei 80° abgegeben, ohne dass hierbei Schmelzen eintritt.

Zur Analyse wurde noch dreimal aus Methanol umgelöst und 3 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet; die Substanz schmolz dann bei 186–188° unter Zersetzung und Gasentwicklung.

3,694; 3,355 mg Subst. gaben 9,541; 8,742 mg CO₂ und 1,571; 1,501 mg H₂O

C ₁₈ H ₁₅ O ₂ N ₃	Ber. C 70,80	H 4,95%
	Gef. „ 70,48; 71,11	„ 4,76; 5,01%

¹⁾ *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 57.

Hydrierung des Semicarbazons (XV) zu (XII).

5,0 g reines, von Krystall-Methanol befreites Semicarbazon (XV) wurde in 400 cm³ heissem Äthanol gelöst, in die Hydrierflasche gegeben und durch Einstellen derselben in eine Kältemischung die in der Kälte sehr schwer lösliche Verbindung wieder in feiner Form abgeschieden. Damit wurde eine Übersättigung der Lösung bei Zimmertemperatur vermieden und die Gefahr des Unwirksamwerdens des Katalysators durch Abdeckung seiner Oberfläche mit auskrystallisierender Substanz ausgeschlossen. Nach Zugabe von gealtertem Raney-Nickel wurde bei 18° mit Wasserstoff von schwachem Überdruck geschüttelt, bis nach 250 Minuten die für 1 Mol berechnete Menge von 430 cm³ Wasserstoff aufgenommen war. Das gebildete weisse Dihydroprodukt hatte sich teilweise als feiner Film abgeschieden, so dass zur Abtrennung vom Katalysator mehrmals mit frischem Äthanol (insgesamt wurden 400 cm³ benötigt) aufgekocht werden musste. Aus dem vereinigten alkoholischen Filtrat schieden sich nach vorsichtigem Einengen im Vakuum auf ein Volumen von ca. 30 cm³ und 8-stündigem Stehen unter gelegentlichem Umrühren 3,5 g fast farbloses Dihydro-Semicarbazon (XII) vom Smp. 188—196° (sofortige Zersetzung) aus.

Zur Analyse wurde noch zweimal aus reinstem Methanol umgelöst. Das vollkommen farblose, grob-krystalline Präparat schmolz nach Einstellen in den vorgeheizten Block bei 215—216° unter baldiger Gelbfärbung und Gasentwicklung.

4,047 mg Subst. gaben 10,417 mg CO₂ und 2,115 mg H₂O

2,729 mg Subst. gaben 0,330 cm³ N₂ (22°, 744 mm)

C₁₈H₁₇O₂N₃ Ber. C 70,33 H 5,58 N 13,67%

Gef. „ 70,24 „ 5,85 „ 13,70%

Hydrolytische Spaltung des 2,4-Diphenyl-cyclopentan-1,3-dion-mono-semicarbazons (XII) zum gesättigten Diketon (VIII).

307 mg reinstes Dihydro-Semicarbazon (XII) wurden in alkoholischer Schwefelsäure (2,4 cm³ reine konz. Schwefelsäure in 20 cm³ Äthanol) im Schliffkölbchen 5½ Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluss gekocht. Die mit 30 cm³ destilliertem Wasser versetzte erkaltete Lösung ergibt beim Wegdestillieren des Alkohols unter vermindertem Druck gelbliche, harzige Tropfen. Das Rohprodukt wurde in 250 cm³ Äther aufgenommen, die vereinigten Äther-Auszüge durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser möglichst gründlich entsäuert und nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat der Äther abdestilliert. Die zurückbleibende weissgelbe Kruste gab nach dem Aufnehmen in 30 cm³ Methanol und Versetzen mit überschüssiger methanolischer Kupferacetat-Lösung alsbald die für die Kupfer-Verbindung des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentans charakteristische rotbraune pulverige Fällung. (Das Ausgangsmaterial bildet unter den gleichen Bedingungen kein schwerlösliches Kupfersalz.) Die nach 5-stündigem Stehen abgesaugte, mit heissem Methanol ausgewaschene Kupfer-Verbindung wog 200 mg. Sie wurde in sehr verdünntem wässrigem Ammoniak gelöst und die filtrierte Lösung in überschüssige 4-n. Schwefelsäure, der ein wenig Äther zugefügt worden war, unter mechanischem Rühren eingetropft. Nach 3-stündigem Rühren liessen sich 160 mg farblose Kryställchen von reinem 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan absaugen, entsprechend einer Ausbeute von 64%. Einmal aus Methanol umgelöst, schmolz die Substanz bei 200—201°. Die Mischprobe mit auf anderem Wege bereitetem 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan¹⁾ gab keine Schmelzpunktniedrigung.

Dehydrierung des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentans (VIII) mit Selendioxyd.

1,25 g 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan²⁾ wurden in 15 cm³ reinstem Dioxan mit 0,56 g Selendioxyd 4½ Stunden im Einschlussrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten

¹⁾ Suomen Kem. [B] 15, 19 (1942); C. 1943, II, 896.

²⁾ Siehe die im folgenden gegebene Darstellung.

wurde der Rohrinhalt unter Zugabe von Methanol vom abgeschiedenen Selen abfiltriert und das nach dem Abdampfen der Lösungsmittel zurückbleibende dunkle Harz der Kurzwegdestillation unterworfen. Bei 160° Badtemperatur und einem Druck von 0,5 mm erhielt man nach 4 Stunden 600 mg selenhaltiges, harziges Destillat. Man behandelte mit 4 cm³ siedendem Essigester, filtrierte vom ungelösten ab und liess das gelbe Filtrat im Schälchen verdunsten. Nach dem Aufnehmen des anfallenden Materials in kaltem Essigester, Filtrieren und Einengen der Lösung auf ca. 4 cm³, krystallisierten beim langsamen Versetzen mit Ligroin-Petroläther (1:2) feine gelbe Nadelchen, die nach erneutem Umlösen bei 140—141° schmolzen; es wurden insgesamt 105 mg isoliert. Die Mischprobe mit dem auf S. 391 beschriebenen 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopenten-(4) (XI) gab keine Schmelzpunktserniedrigung. Das Ausgangsmaterial war also teilweise zum ungesättigten Diketon (XI) dehydriert worden.

Aus den Mutterlauge krystallisierte beim Verdunsten noch ein zweiter tiefgelber Körper vom Smp. 118—119°, der vorläufig nicht weiter untersucht wurde.

Kondensation des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentans (VIII)
mit p-Nitroso-dimethylanilin zu (VI).

2,50 g Diketon (VIII) werden mit 1,57 g p-Nitroso-dimethylanilin in 35 cm³ absolutem Äthanol nach Zugabe von 5 Tropfen reinstem Pyridin 3 Stunden auf dem Wasserbad am Rückfluss erhitzt. Beim Stehen über Nacht bei 0° scheiden sich 2,15 g gelb-grünstichiges Rohprodukt aus, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit 3 cm³ absolutem Äthanol von der dunkelfarbigten Mutterlauge getrennt wird. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Zugeben von 0,30 g p-Nitroso-dimethylanilin nebst 3 Tropfen Pyridin und Digerieren des nach 3-stündigem weiteren Erhitzen und nachherigem starken Einengen verbleibenden harzigen Rückstandes mit Äther noch 0,33 g olivgrünes Rohprodukt, womit sich die Ausbeute auf 65% erhöht. Zur Reinigung löst man in 5 cm³ reinstem Phenol, ohne indessen eine Temperatur von 140° zu überschreiten, lässt auf ca. 50° abkühlen und versetzt unter Rühren langsam mit 16 cm³ absolutem Äther. Nach 2-stündigem Stehen saugt man ab, wäscht mit 3-mal 3 cm³ Äther anhaftendes Phenol weg und erhält 2,4 g Kondensationsprodukt (VI) als graustichiges Krystallpulver.

Zur Analyse wird noch dreimal in analoger Weise umgelöst. Der Schmelzpunkt liegt dann bei 368 ± 5°, sofern man in den vorgeheizten Block einbringt. Bei langsamem Erhitzen tritt schon bei 270° allmählich Dunkelfärbung und Zersetzung ein.

3,893 mg Subst. gaben 11,270 mg CO₂ und 2,099 mg H₂O

6,207 mg Subst. gaben 0,425 cm³ N₂ (26°, 735 mm)

C₂₅H₂₂O₂N₂ Ber. C 78,51 H 5,80 N 7,32%

Gef. „ 79,00 „ 6,03 „ 7,56%

Kondensation des 1,3-Diphenyl-2,4,5-trioxo-cyclopentans¹⁾
mit p-Amino-dimethylanilin.

264 mg Triketon (Ia) werden mit 140 mg reinstem p-Amino-dimethylanilin und 3 Tropfen absolutem Pyridin in 2 cm³ absolutem Äthanol 2 Stunden am Rückfluss erwärmt. Nach einigem Stehen in der Kälte saugt man die abgeschiedenen dunkelroten Krystalle ab und krystallisiert aus wenig siedendem Äthanol um. Das Kondensationsprodukt bildet dunkelrote Nadeln oder Prismen und schmilzt bei 122—124° nach vorherigem leichten Sintern zwischen 120 und 122°.

Zur Analyse wurde noch viermal aus Äthanol umgelöst und schliesslich 1 Stunde im Vakuum bei 60° getrocknet.

C₂₅H₂₂O₂N₂ Ber. C 78,51 H 5,80 N 7,32%

Gef. „ 77,55; 77,52; 77,04 „ 6,30; 6,24; 6,41 „ 6,89%

Die gefundenen Analysenwerte stimmen mit den für das erwartete Mono-p-dimethylamino-anil des Triketons (Ia) berechneten Zahlen nicht überein. Die Verhältnisse wurden nicht näher untersucht.

¹⁾ L. Claisen und Th. Ewan, A. **284**, 250 (1895).

Darstellung von 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII) durch Reduktion des 1,3-Diphenyl-2,4,5-triketo-cyclopentan-mono-semicarbazons (V) nach *Wolff-Kishner*.

Semicarbazon des 1,3-Diphenyl-2,4,5-triketo-cyclopentans. In einem mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer versehenen Dreihalskolben löst man 105,6 g reines Triketon (I)¹⁾ in 400 cm³ Äthanol durch Erwärmen auf und gibt im Verlauf von 3 Stunden eine vom ausgefallenen Kaliumchlorid abfiltrierte Lösung von Semicarbazid-acetat, bereitet durch Umsetzung von 52,8 g Semicarbazid-hydrochlorid mit 52,0 g wasserfreiem Kaliumacetat in 350 cm³ Äthanol, bei 70° zu. Nach weiterem 12-stündigem Rühren bei 70° wird mit Eis-Kochsalz-Mischung intensiv gekühlt, wobei sich das Semicarbazon bei fortgesetztem Rühren in etwa 4 Stunden in Krystall-Alkohol enthaltenden Körnern abscheidet. Zur Befreiung vom Krystall-Lösungsmittel behandelt man das isolierte Produkt mit 400 cm³ siedendem Wasser, saugt ab und wäscht die amorph gewordene Substanz noch zweimal mit je 200 cm³ heissem Wasser aus. Nach dem Trocknen im Vakuum auf dem Wasserbad erhält man 94 g des Semicarbazons als blassgelbes Pulver, das für die anschliessende Spaltung genügend rein ist. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Einengen und nochmaliges Umlösen weitere 13 g reine Substanz gewinnen.

Zur Analyse wurde eine kleine Menge viermal aus siedendem Alkohol umkrystallisiert und zur Entfernung des gebundenen Lösungsmittels 4 Stunden im Vakuum auf 130—140° erhitzt. Das Präparat schmolz unter Zersetzung unscharf zwischen 205—210°.

4,609 mg Subst. gaben 11,391 mg CO₂ und 1,964 mg H₂O

3,217 mg Subst. gaben 0,378 cm³ N₂ (21,5°, 737 mm)

C₁₈H₁₅O₃N₃ Ber. C 67,28 H 4,71 N 13,08%

Gef. „ 67,44 „ 4,77 „ 13,21%

Spaltung des Semicarbazons (V) zum Diketon (VIII). In einem Dreihalskolben, der einen mit Natronkalkrohr abgeschlossenen Rückflusskühler trägt, löst man 25,3 g Natrium in 350 cm³ absolutem Isoamylalkohol. Durch vorsichtiges Eintragen der Natriumschnitzel unter Kühlung lässt sich die Temperatur der Lösung unter dem Schmelzpunkt des Natriums halten. Zur vollständigen Lösung der letzten Reste muss zum Schluss im Ölbad zum Sieden erwärmt werden. Man lässt alsdann auf 100° abkühlen, fügt 107 g Semicarbazon (V) auf einmal hinzu und erwärmt im Bad langsam wieder auf 150°. Die unter anfänglich stärkerem Aufschäumen erfolgende Stickstoffentwicklung klingt nach einer halben Stunde merklich ab; man erwärmt aber noch 12 Stunden zum schwachen Sieden.

Nach dem Abkühlen schüttelt man das Enol-Natriumsalz des gebildeten Diketons mit 500 cm³ Wasser aus. Den wässrigen Auszug extrahiert man mit 300 cm³ Äther, um den grössten Teil des gelösten Amylalkohols zu entfernen. Der Äther-Auszug wird zur Amylalkohol-Schicht gegeben und diese noch viermal mit je 500 cm³ 0,5-n. Natronlauge ausgeschüttelt. Durch Extraktion mit insgesamt 750 cm³ Äther befreit man in einem zweiten Scheidetrichter auch diese alkalischen Auszüge von der Hauptmenge des gelösten Amylalkohols.

Zur Abscheidung des Diketons lässt man die vereinigten wässrigen Auszüge langsam in 2 Liter 4-n. Schwefelsäure einfliessen, in der gleichzeitig kräftig gerührt wird. Die blassgelbe pulverige Fällung wird nach 1-tägigem Stehen abgesaugt, mit 3 Liter heissem Wasser neutral gewaschen und im Vakuum auf dem Wasserbad getrocknet. Man erhält 94 g gelbes Rohprodukt. Zur vorläufigen Reinigung kocht man ½ Stunde mit 150 cm³ Aceton auf und saugt nach 14-stündigem Stehen ab. Die noch immer gelbstichige krystallisierte Substanz wiegt nach dem Trocknen 60—70 g; die dunkelfarbige Mutterlauge wird verworfen.

Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus 1,5 Liter siedendem Aceton unter jeweiligem Einengen auf ein Volumen von 200 cm³ und Aufarbeitung der Mutterlaugen erhält

¹⁾ *L. Claisen und Th. Ewan, A. 284, 250 (1895).*

man schliesslich 52 g vollkommen reines Diketon in Form von schneeweissen verfilzten Nadelchen vom Smp. 200—202°. Die Ausbeute entspricht 62% bezogen auf die Menge des verarbeiteten Semicarbazons oder 52% bezogen auf das ursprünglich eingesetzte Triketon.

Die erhaltene Substanz ist nach Schmelzpunkt und Eigenschaften identisch mit 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentan (VIII)¹⁾.

Ein Teil der Mikroanalysen wurde im hiesigen Institut von den HH. *E. Iselin*, *B. Prijs*, *Ch. Zickendraht* und *M. Mathez* ausgeführt.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.

57. Zur Kenntnis der Cyclopentan-1,3-diketone

(9. Mitteilung über Ketone, Ketonsäuren und Enol-lactone²⁾)

von Paul Ruggli † und Julius Schmidlin.

(9. II. 46.)

In der vorangehenden Mitteilung³⁾ befassten wir uns eingehend mit der Konstitutionsermittlung des 2,4-Diphenyl-1,3-dioxo-cyclopentans (I). Diese Verbindung war schon früher von *S. Eskola*⁴⁾ beschrieben und im Sinne der Diketonformel (I) aufgefasst worden⁵⁾; diese Deutung liess sich aber in Anbetracht des ungewöhnlichen chemischen Verhaltens dieses Körpers⁶⁾ und unter Berücksichtigung neuerer Arbeiten auf diesem Gebiet⁷⁾ noch anfechten. Neben der Diketonformel (I) mussten wir insbesondere die isomeren Lactonformeln (Ia) und (Ib) in die Diskussion einbeziehen; auch eine Art Tautomerie zwischen Diketon- und Enol-lacton-Form schien nicht ausgeschlossen. Obwohl wir die Verbindung durch vorsichtigen Abbau des in seiner Struktur gesicherten 2,4-Diphenyl-1,3,5-trioxo-cyclopentans⁸⁾ auf verschiedenen Wegen erhalten konnten⁹⁾, war damit die Diketonformel (I) noch nicht endgültig bewiesen. Die Unsicherheit der Beweisführung rührte davon her, dass cyclische Polyketone oft die Tendenz zeigen, sich in isomere Lactone umzulagern. Obwohl die den besonderen Verhältnissen angemessene Nachprüfung des Beweisganges uns schliesslich zur Ablehnung der erwähnten Lactonformeln (Ia) und (Ib) zugunsten der Diketonformel (I)

¹⁾ Darstellung des Vergleichspräparates nach *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 52.

²⁾ 8. Mitteilung: *P. Ruggli* † und *J. Schmidlin*, Helv. **29**, 383 (1946).

³⁾ Helv. **29**, 383 (1946).

⁴⁾ *S. Eskola*, Diss. Helsinki 1937, S. 24 und 52; *S. Eskola*, Suomen Kem. [B] **15**, 17 (1942); C. **1943**, II, 896.

⁵⁾ Vgl. auch *A. Maeder*, Helv. **29**, 121 (1946).

⁶⁾ Vgl. *S. Eskola*, Diss.; ferner *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, l. c.

⁷⁾ Vgl. *P. Ruggli* und *A. Maeder*, Helv. **26**, 1476 (1943), und *P. Ruggli* † und *Ch. Zickendraht*, Helv. **28**, 1377 (1945).

⁸⁾ *L. Claisen* und *Th. Ewan*, A. **284**, 250 (1895).

⁹⁾ *P. Ruggli* und *J. Schmidlin*, Helv. **27**, 499 (1944), und Helv. **29**, 383 (1946).