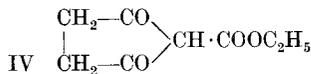
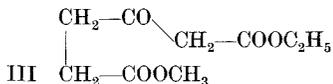


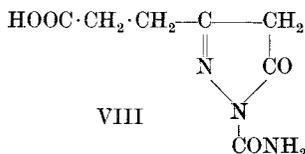
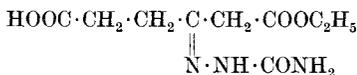


Dieser Keto-ester (III) könnte mit Natrium unter Äther zu Cyclopentan-dion-carbonsäure-ester (IV) kondensiert werden.



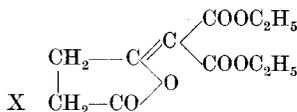
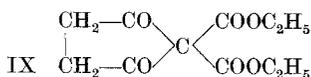
Der Ester (III) reagierte mit Natrium<sup>1)</sup> unter Wasserstoffentwicklung, gab aber auch beim Kochpunkt des Benzols keine nennenswerte Kondensation, sondern als Hauptprodukt das beständige Natriumsalz des entsprechenden Enolesters (V), das nach Zerlegung mit Eis und Essigsäure wieder in  $\beta$ -Keto-adipinsäure-ester (III) übergeht.

Arbeitet man mit absolut methanolischem Kaliumhydroxyd, so erfolgt einseitige Verseifung zur Estersäure (VI), die als krystallisiertes Dikaliumsalz — das zweite Kalium wird als Enolat gebunden — isoliert wird und auch als freie Estersäure krystallisiert erhalten wurde. Sie zeigt beim Eindampfen in wässriger Lösung keine Neigung zur Bildung eines Enol-lactons. Die Estersäure wurde auch als labiles Semicarbazon (VII) charakterisiert, das beim Stehen im Reaktionsgemisch bald in die schon früher beschriebene 1-Carbonamid-5-pyrazolon-3-propionsäure<sup>2)</sup> (VIII) übergeht.



Wir wandten uns nun der Einwirkung von Succinylchlorid auf Natrium-malonester zu, die im Falle einer reinen C-Acylierung zu einem Cyclopentan-1,3-dion-dicarbonsäure-ester (IX) führen sollte. Das hierbei entstehende schön krystallisierende Produkt vom Smp. 68° erwies sich nach unsern Versuchen als identisch mit einem schon von mehreren andern Autoren erhaltenen Körper.

F. Reuber<sup>3)</sup> untersuchte als erster den Umsatz von Succinylchlorid mit Natrium-malonester, liess aber die Frage unentschieden, ob ein cyclisches 1,3-Dion (IX) oder ein Enol-lacton (X) vorliegt. Kurz vorher hatte sich J. Wislicenus<sup>4)</sup> für das Produkt aus Phtalylchlorid und Natrium-malonester für die unsymmetrische Struktur (analog X) entschieden.



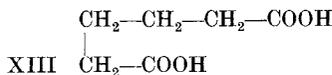
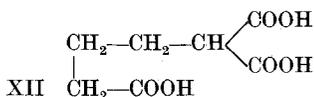
<sup>1)</sup> Natriumamid kommt nicht in Frage, da sofort der früher beschriebene 5-Pyrrolon-2-essigsäure-äthylester entsteht; Helv. 25, 939 (1942), Formel XIII.

<sup>2)</sup> Helv. 25, 963 (1942).

<sup>3)</sup> Diss. Leipzig 1897.

<sup>4)</sup> A. 242, 23 (1887).

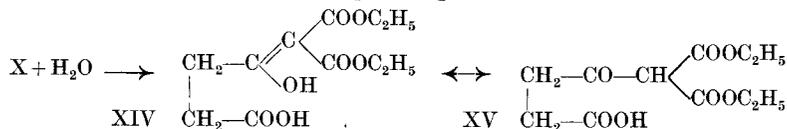




In der Bildung der gesättigten Tricarbonsäure (XII) sehen wir den eindeutigen Beweis für die Struktur des sogenannten Succinylmalonesters als *Enol-lacton* (X). Man muss die Verbindung daher als 2-Butanoliden-malonester oder 5-Oxo-tetrahydro-furyliden-2-malonester bezeichnen. Die Einwände, welche von *J. Scheiber*<sup>1)</sup> gegenüber den Reduktionsversuchen von *J. Wislicenus* am Phtalylmalonester wegen roher Behandlung geltend gemacht wurden, sind gegenüber der milden katalytischen Methode hinfällig.

Im vorliegenden Fall ist die symmetrische Konstitution (IX) ausgeschlossen, weil bei der Hydrierung bei Zimmertemperatur, die höchstens zu einem Diol führen könnte, eine nennenswerte primäre Aufspaltung eines  $\beta$ -Diketons nicht zu befürchten ist. Doch selbst wenn eine solche vorausginge, ist eine Carbonylgruppe bisher niemals katalytisch direkt bis zur Methylenstufe durchhydriert worden, wenigstens nicht in glatter Weise<sup>2)</sup>. Für eine Keton-estersäure der Formel XV, die bei primärer Spaltung von IX entstehen müsste, dürfte die Reduktion des Carbonyls infolge der benachbarten negativen Reste überdies noch besonders erschwert sein<sup>3)</sup>. Die glatte katalytische Hydrierung eines am  $\gamma$ -Kohlenstoffatom ungesättigten Lactonringes zur gesättigten Säure ist aber gerade charakteristisch für diese Körperklasse und wurde schon öfters beobachtet<sup>4)</sup>. Es scheint dabei gleichbedeutend zu sein, ob die Doppelbindung endo- oder exocyclisch angeordnet ist.

Mit Eisen(III)-chlorid tritt in alkoholisch-wässriger Lösung erst nach drei Minuten eine Farbreaktion ein, die an Tiefe zunimmt. Diese Reaktion ist nicht einer stufenweisen Enolisierung von IX<sup>5)</sup> zuzuschreiben, sondern beruht auf der leichten und fortschreitenden Aufspaltung des Enollacton-Ringes (X) zum Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester-(1,1) (XIV bzw. XV), der als  $\beta$ -Ketonensäure-ester natürlich die Enolreaktion gibt. Bei mehrstündigem Stehen verschwindet die Färbung wieder; an ihrer Stelle erscheint dann ein Niederschlag von basischem Eisen(III)-succinat, weil eben auch die Substanz XV der weiteren Spaltung anheimfällt.



<sup>1)</sup> A. **389**, 129 (1912).      <sup>2)</sup> Vgl. z. B. *K. Packendorff*, B. **67**, 905 (1934).

<sup>3)</sup> Vgl. z. B. *H. Fischer* und *Nenitzescu*, A. **439**, 175 (1924).

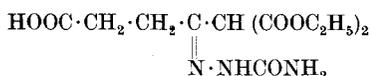
<sup>4)</sup> *W. A. Jacobs* und *A. B. Scott*, J. Biol. Chem. **87**, 601 (1930), ferner *J. Biol. Chem.* **93**, 139 (1931).

<sup>5)</sup> *J. Scheiber*, B. **44**, 2422 (1911) Anm. bzw. Diss. *P. Lungwitz*, Leipzig 1910.

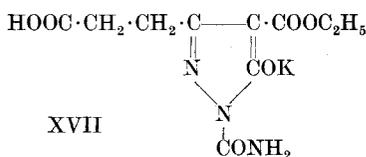
Schneller verlaufen diese Spaltungen natürlich beim *Erwärmen* mit Wasser, worauf man die Spaltprodukte (XIV bzw. XV, ferner Bernsteinsäure und Malonester) nebeneinander nachweisen kann.

Will man den Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester (1,1) (XV) als solchen quantitativ isolieren, so wird die obige Spaltung (X, XIV, XV) mit kalter Sodalösung unter nachfolgender Neutralisation ausgeführt. Andererseits kann man das Spaltprodukt (XV) durch Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat in abs. Benzol wieder in das Enol-lacton (X) zurückverwandeln.

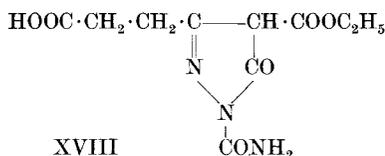
Der Butanon-tricarbonsäure-diäthylester (XV) gibt mit Semicarbazid ein krystallisiertes Semicarbazon (XVI), das rasch isoliert werden muss, da es beim Stehen im Kaliumacetat enthaltenden Reaktionsgemisch unter Alkoholabspaltung leicht in das schön krystallisierte Kaliumsalz (XVII) der 1-Carbonamid-4-carbäthoxy-5-pyrazolon-3-propionsäure übergeht. Wir geben diesem in kaltem Wasser mässig löslichen, sauer reagierendem Salz, das übrigens einen scharfen Zersetzungspunkt (207°) aufweist, die Formel XVII eines Pyrazolon-kaliums mit freier Propionsäuregruppe, da vermutlich eine Komplexbindung an die benachbarte Carbonamidgruppe mitspielt<sup>1)</sup>. Durch starke Säuren lässt sich auch das kaliumfreie Pyrazolon (XVIII) gewinnen.



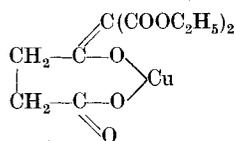
XVI



XVII



XVIII



XIX

Der Butanon-tricarbonsäure-diäthylester (XV) kann zwei verschiedene Kupferverbindungen bilden. Versetzt man ihn mit Kupferacetatlösung in Gegenwart von Chloroform, so bildet sich eine chloroformlösliche grüne Kupferverbindung, die zwar nur amorph erhältlich ist, aber in ihrer Löslichkeit dem Kupferacetessigester entspricht und offenbar ein Komplex der  $\beta$ -Ketonsäure-ester-Gruppe ist. Beim Anspritzen mit Wasser geht diese Substanz in eine andere blaugrüne Kupferverbindung  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{Cu}$  über, die nun praktisch unlöslich und dem bernsteinsäuren Kupfer sehr ähnlich ist, sodass wir ihr die „Kupfersuccinat-Formel“ XIX zuerteilen.

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. den Einfluss der Carbonamidgruppe auf die Färbung mit Eisen(III)-chlorid, Helv. 25, 964 (1942).

Die Kupferverbindung gibt mit verdünnter Schwefelsäure die Ketonester-säure (XV) zurück. Für solche Zerlegungen empfehlen wir allgemein an Stelle des üblichen, nur langsam reagierenden dreiphasigen Systems (unlösliches Kupfersalz, wässrige Schwefelsäure und Äther) die Variante, zunächst solche Kupfersalze von  $\beta$ -Ketonsäureestern oder  $\beta$ -Diketonen in verdünntem Ammoniak zu lösen, worauf man durch Zugabe von Äther, Eis und Säure mit einem Schlage die gesamte kupferfreie Substanz in ätherische Lösung bringt.

Die oben beschriebene sehr leichte Hydrolyse der Körper vom Typus des 2-Butanoliden-malonesters (X) erschien *J. Scheiber* und *P. Lungwitz*<sup>1)</sup> unvereinbar mit der Lactonstruktur. Wir möchten jedoch darauf hinweisen, dass in dieser Körperklasse<sup>2)</sup> ein besonderer Lacton-Typus vorliegt, dessen offene Form (XIV bzw. XV) zugleich  $\beta$ -Ketonsäure-ester und  $\gamma$ -Ketonsäure ist. Nachdem *A. Hantzsch*<sup>3)</sup> die  $\beta$ -Diketone und  $\beta$ -Ketonsäure-ester als Pseudosäuren<sup>4)</sup> bezeichnet hat, können wir diese Enol-lactone besser als eine Art Säure-anhydride auffassen, nämlich als „Semi-pseudosäure-anhydride“<sup>5)</sup>, obwohl wir für den praktischen Gebrauch den gleichfalls klaren Begriff „Enol-lactone“ vorziehen. Die Bildungstendenz oder Beständigkeit dieser Ringe wird von den Tautomerie- oder Mesomerie-Verhältnissen der zu Grunde liegenden offenen Form abhängen, worauf wir in einer späteren Mitteilung einzugehen gedenken.

Die Spaltbarkeit (Solvolyse) dieser Enol-lactone oder Semi-pseudosäure-anhydride entspricht genau der Aufspaltung von echten Säure-anhydriden und erfolgt durch dieselben Reagentien wie diese, was durch folgende Beobachtungen belegt wird.

Gegen Alkalien ist der 2-Butanoliden-malonester (X) naturgemäss äusserst empfindlich, was auch die früheren Beobachter angeben. Durch verdünnte Natronlauge oder Amine wird er in die Ausgangskomponenten Bernsteinsäure und Malonester gespalten, weil auch der intermediär entstehende Butanon-tricarbonsäure-diäthylester (XV) leicht der Hydrolyse unterliegt. Mit Methylamin entsteht analog N,N'-Dimethyl-succinamid, mit Anilin bei gelindem Erwärmen Succin-dianilid<sup>6)</sup>. Mit Semicarbazid erhält man das (merkwürdigerweise noch unbekannt) Bernsteinsäure-di-semicarbo-

<sup>1)</sup> B. 42, 1320 (1909); A. 389, 128 (1912); Diss. *P. Lungwitz*, Leipzig 1910.

<sup>2)</sup> Hieher gehören z. B. Succinyl-cyanessigester, Succinyl-acetessigester, Phtalyl-malonester, -acetessigester, -cyanessigester, -benzoylessigester, -acetylaceton, -benzoylaceton, Phtalyl-dibenzoylmethan, Campheryl-malonester und ähnliche Substanzen.

<sup>3)</sup> B. 32, 575 (1899).

<sup>4)</sup> Der Ausdruck ist cum grano salis zu verstehen, nachdem man den Enolgehalt dieser Verbindungen kennt.

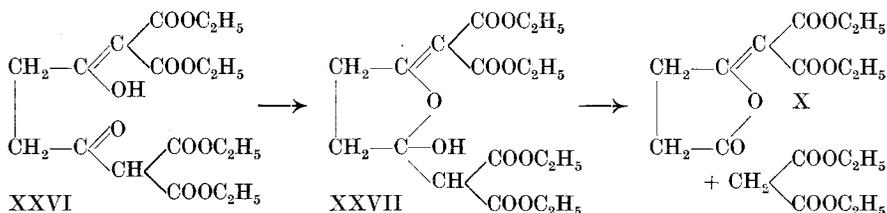
<sup>5)</sup> Die Furane wären z. B. in diesem Sinn vollständige Pseudosäure-anhydride.

<sup>6)</sup> Die von *F. Reuber* (Diss. Leipzig 1897) mitgeteilte Beobachtung, dass „Succinyl-malonester“ sich unverändert aus Anilin umkrystallisieren lasse, muss auf einem Irrtum beruhen.





dünnte Alkalien; man kann ihn durch Schütteln mit Sodalösung allmählich in Lösung bringen und ihn durch Säure wieder unverändert abscheiden. Ziemlich unbeständig dürften dagegen die freien Enolformen sein, was wir zuerst aus der Tatsache schlossen, dass bei gesonderter Aufarbeitung des Natriumschlammes aus der Succinylchlorid-Natriummalonester-Reaktion ein Öl entsteht, das beim Stehen allmählich eine reichliche Krystallabscheidung von 2-Butanolidenmalonester (X) zeigt. Da von letzterem Ester (X) keine Natriumverbindung denkbar ist — er reagiert auch nicht mit Natrium —, muss man den Zerfall auf eine (der Zuckerreihe analoge) Oxo-cyclo-desmotropie des Succinyl-di-malonesters (XXII) zurückführen, der in diesem „Rohöl“ zu beträchtlichen Anteilen als Enol<sup>1)</sup> (XXVI) vorliegen dürfte, worauf die Lactolform (XXVII) in Malonester und 2-Butanolidenmalonester (X) zerfällt.



Dies bestätigt sich, indem der reine Succinyl-di-malonester (XXII) in ätherischer Lösung mit einer Spur Trimethylamin bei etwa 12-stündigem Stehen glatt im Sinne der obigen Reaktionsfolge in Butanolidenmalonester und Malonester zerfällt.

In ähnlicher Weise wie der 2-Butanolidenmalonester (X) durch Anlagerung von Natriummalonester in Succinyl-di-malonester (XXII) übergeht, kann er auch mit den Natriumverbindungen anderer enolisierbarer  $\beta$ -Dicarbonylverbindungen reagieren. Von den entstehenden höheren Polyketonestern haben wir bereits einige dargestellt und werden demnächst über dieses Gebiet berichten.

Dem Kuratorium der *Ciba-Stiftung* und der *J. Brodbeck-Sandreuter-Stiftung* sprechen wir für die Gewährung von Mitteln unsern verbindlichsten Dank aus.

### Experimenteller Teil.

#### Versuch zur Ringkondensation von $\beta$ -Keto-adipinsäureester.

In eine Lösung von 5 g  $\beta$ -Keto-adipinsäure-äthylmethyl ester<sup>2)</sup> in 15 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol wurde allmählich 1 g fein zerteiltes Natrium eingetragen. Nach Abflauen der Wasserstoffentwicklung wurde 2 Stunden unter Rückfluss und Verschluss mit Calciumchloridrohr auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden erwärmt und das Reaktionsprodukt nach Erkalten mit einer Mischung von 60 g Eis und 2 cm<sup>3</sup> Eisessig unter Rühren zerlegt,

<sup>1)</sup> Das Auftreten von Enolen dürfte hier wohl mit den Verhältnissen beim Diacetylbernsteinsäureester vergleichbar sein; vgl. *L. Knorr*, *A.* **306**, 332 ff. (1899).

<sup>2)</sup> Zur Darstellung vgl. *P. Ruggli* und *A. Maeder*, *Helv.* **25**, 943, 948 (1942).

wobei etwas Äther zur Verhinderung des Ausfrierens von Benzol beigefügt werden musste. Nach Abtrennung der Benzol-Ätherlösung wurde die wässrige Schicht nochmals ausgeäthert, die Auszüge hierauf vereinigt, mit Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Es hinterblieben 3,2 g eines goldgelben Öls, das durch Destillation unter 11 mm Druck infolge Zersetzung nicht gereinigt werden konnte. Es lag unreiner  $\beta$ -Keto-adipinsäure-ester vor, dessen Umsetzungsprodukte mit Ketonreagentien nicht krystallisierten; auch trat die Bildung einer Kupferverbindung<sup>1)</sup> nicht ein. Auf Zusatz von methylalkoholischem Kaliumhydroxyd<sup>2)</sup> schieden sich farblose blättrige Krystalle von Di-Kaliumsalz der Enolverbindung der  $\beta$ -Keto-adipin-äthylester-säure (folgendes Präparat) aus, die abfiltriert und auf Ton abgepresst wurden. Ihre wässrige Lösung schied nach einigem Stehen mit Semicarbazid-hydrochlorid fast farblose Blättchen von 1-Carbonamid-5-pyrazolon-3-propionsäure<sup>2)</sup> aus, die sich, aus Wasser umkrystallisiert, bei 195° unter starker Gasentwicklung zersetzten.

### $\beta$ -Keto-adipin-äthyl-ester-säure (VI).

5 g  $\beta$ -Keto-adipinsäure-äthyl-methylester werden unter Kühlung mit 20 cm<sup>3</sup> absolut-methylalkoholischem Kaliumhydroxyd (100 g Methanol auf 30 g KOH) vermischt und 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die ausgeschiedenen farblosen blättrigen Krystalle (Di-Kaliumsalz der Enolverbindung von  $\beta$ -Keto-adipin-äthylester-säure) werden nach Abgiessen der Flüssigkeit rasch auf Ton gepresst und 24 Stunden im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet; Ausbeute 4,65 g.

Diese Kaliumverbindung (4,65 g) wird mit etwas Eis versetzt und nach erfolgter Lösung unter gutem Rühren tropfenweise aus der Bürette mit der berechneten Menge n. Salzsäure (35,2 cm<sup>3</sup>) zerlegt. Die Lösung wird hierauf auf dem Wasserbad völlig eingedampft und der verbleibende, von Öl durchsetzte Krystallbrei in ein Kölbchen mit Rückflusskühler übergeführt. Man zieht dreimal mit je 10 cm<sup>3</sup> trockenem Äther in der Wärme aus, vereinigt die Ätherlösungen und destilliert ab. Es hinterbleiben 2,5 g zähes farbloses Öl, das über Nacht zu einer festen Krystallmasse erstarrt. Umkrystallisiert aus 1 Teil Benzol und 4 Teilen Tetrachlorkohlenstoff bildet die  $\beta$ -Keto-adipin-äthylester-säure (VI) kleine farblose Prismen, die bei 57—58° schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform und warmem Benzol, löslich in Essigester, mässig löslich in Äther und warmem Tetrachlorkohlenstoff, wenig in kaltem Benzol, schwer bis unlöslich in kaltem Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff oder Petroläther. Die wässrige Lösung gibt auf Zusatz von Eisen(III)-chlorid eine violettrote Färbung.

3,691 mg Subst. gaben 6,890 mg CO<sub>2</sub> und 2,090 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> Ber. C 51,06 H 6,43%

Gef. „ 50,94 „ 6,34%

Semicarbazon (VII). Man versetzt die Lösung von 0,3 g Ester-säure (VI) und etwas Kaliumacetat in 3 cm<sup>3</sup> Wasser mit einer

<sup>1)</sup> Die Abscheidung einer Kupferverbindung aus unreinen  $\beta$ -Ketonsäure-estern gelingt meistens nicht.

<sup>2)</sup> Vgl. P. Ruggli und A. Maeder, Helv. 25, 963 (1942).

Semicarbazid-hydrochlorid-Lösung (0,2 g in 6 cm<sup>3</sup> Wasser) und schüttelt kurze Zeit. Beim Reiben und Kühlen entsteht ein farbloser Krystallbrei, der abgesaugt und über Nacht im Exsikkator getrocknet wird (Ausbeute 0,3 g). Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man farblose Nadelchen, die bei 178° unter geringer Gelbfärbung etwas sintern und sich bei 180—181° unter starker Gasentwicklung zersetzen. Leicht löslich in warmem Alkohol oder warmem Wasser, ziemlich in kaltem Wasser, wenig in kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther, Dioxan oder Essigester, unlöslich in Benzol, Chloroform oder Petroläther.

3,625 mg Subst. gaben 0,546 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (16°, 740 mm)

C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>O<sub>5</sub>N<sub>3</sub> Ber. N 17,14 Gef. N 17,32%

Lässt man den abgeschiedenen Krystallbrei des Semicarbazons (VII) etwa 12 Stunden stehen, so verwandeln sich die Nadeln in farblose Blättchen von 1-Carbonamid-5-pyrazolon-3-propionsäure VIII (Zersp. 195<sup>0</sup>). Diesen Körper<sup>1)</sup> erhält man auch, wenn es nicht gelingt, das Semicarbazon VII innert kurzer Zeit krystallin abzuscheiden.

### Succinyl-chlorid.

Die Darstellung erfolgte bisher nur durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Bernsteinsäure<sup>2)</sup> oder Bernsteinsäure-anhydrid<sup>3)</sup>. In Anlehnung an die von *P. Kyrides*<sup>4)</sup> für die Gewinnung von Phtalylchlorid empfohlene Methode stellten wir das Succinylchlorid durch Umsatz von Bernsteinsäure-anhydrid mit Thionylchlorid in Gegenwart kleiner Mengen wasserfreien Zinkchlorids mit 74% Ausbeute dar. Auch Bernsteinsäure, die nach bisherigen Erfahrungen<sup>5)</sup> mit Thionylchlorid nur bis zur Anhydridbildung reagiert, liefert bei Gegenwart von Zinkchlorid ebenfalls Succinylchlorid. Die bessere Ausbeute mit Thionylchlorid beruht hauptsächlich darauf, dass man keinen Vorlauf von Phosphoroxychlorid abtrennen muss, mit welchem beträchtliche Mengen Succinylchlorid verloren gehen. Von den folgenden Methoden ist die erste vorzuziehen; die zweite erspart zwar die Darstellung des Anhydrids, gibt aber schlechtere Ausbeuten und verbraucht viel Thionylchlorid.

1. Aus Bernsteinsäure-anhydrid. 20 g Bernsteinsäure-anhydrid werden mit 1 g wasserfreiem Zinkchlorid im Kolben mit eingeschlifftem Rückflusskühler und Calciumchloridrohr auf 120° Badtemperatur erhitzt und nach erfolgter Verflüssigung innerhalb 2 Stunden 34 g Thionylchlorid (ca. 40% Überschuss, Präparat *Kahlbaum* „rein“) zugetropft. Man erwärmt noch 10 Stunden auf 120 bis

<sup>1)</sup> Vgl. *P. Ruggli* und *A. Maeder*, *Helv.* **25**, 963 (1942).

<sup>2)</sup> *Ch. Gerhardt* und *L. Chiozza*, *A.* **87**, 293 (1853); vgl. auch *Möller*, *J. pr.* [2] **22**, 208 (1880).

<sup>3)</sup> *D. Vorländer*, *A.* **280**, 183 (1894).

<sup>4)</sup> *Am. Soc.* **59**, 206 (1937).

<sup>5)</sup> *L. McMaster* und *F. F. Ahmann*, *Am. Soc.* **50**, 145 (1928); *R. H. Clark* und *A. Bell*, *C.* **1934**, I. 1964; *Trans. Roy. Soc. Canada* [III] **3**, **27**, 97 (1933). Vgl. ferner *J. Houben*, *Die Methoden der organischen Chemie* III, 940; *E. Carrière*, *Ann. chim.* [9] **17**, 90—91 (1922) und *H. J. Backer* und *J. D. H. Homan*, *R.* **58**, 1054 (1939).

125° Badtemperatur (nicht höher!), wobei die Gasentwicklung allmählich aufhört. Der Kolbeninhalt wird rasch durch Glaswolle in einen *Claisen*-Kolben filtriert und mit wenig absolutem Äther nachgespült. Nach Entfernung des Äthers gehen unter 9 mm Druck bei 71° die ersten Tropfen Säurechlorid über, worauf konstant bei 73—74° 23 g oder 74 % der Theorie reines Succinylchlorid abdestilliert werden.

2. Aus Bernsteinsäure. Ein Gemisch von 20 g Bernsteinsäure, 1 g reinem Kupfer(I)-chlorid<sup>1)</sup> und 5 g wasserfreiem Zinkchlorid wird wie oben auf 120° Badtemperatur erhitzt, worauf man innerhalb 3 Stunden 80 g Thionylchlorid (grosser Überschuss) zutropfen lässt. Man erhitzt noch 25 Stunden auf 140—145° und reinigt das Säurechlorid wie vorher. Die letzten Anteile der Destillation führen etwas Bernsteinsäure-anhydrid mit, was sich durch Schlierenbildung im Destillat und durch Steigen des Siedepunktes anzeigt. Ausbeute 15—18 g (57—68 % der Theorie).

3. Nach der Methode von *D. Vorländer*<sup>2)</sup> wurden aus 40 g Bernsteinsäure-anhydrid und 84 g Phosphor(V)-chlorid 27,2 g Succinylchlorid vom Sdp.<sub>11 mm</sub> 80,5-81,5° und 11,8 g vom Sdp.<sub>11 mm</sub> 82—84° erhalten. Vorher krystallisierten nach Erkalten im Reaktionsgemisch 7 g Bernsteinsäure-anhydrid aus; mit dem ebenfalls aus Bernsteinsäure-anhydrid bestehenden Destillationsrückstand (4 g) werden also 11 g Ausgangsmaterial nicht umgesetzt. Ausbeute 63% der Theorie.

4. Aus 80 g Bernsteinsäure<sup>3)</sup> und 200 g Phosphor(V)-chlorid erhielten wir neben viel verkohlter Masse<sup>4)</sup> 38—40 g Succinylchlorid. Aus dem grossen Verlauf von Phosphoroxychlorid liessen sich durch erneutes Ausfraktionieren weitere 8,4 g Säurechlorid gewinnen. Ausbeute ca. 48% der Theorie.

### Einwirkung von Succinylchlorid auf Natrium-malonester; 2-Butanoliden-malonester (X).

8 g unter Xylol pulverisiertes und mit Äther gewaschenes Natrium wird unter kräftigem Rühren und Kühlen mit Eis in 300 cm<sup>3</sup> absolutem Äther suspendiert und tropfenweise mit 50 g Malonsäurediäthylester (Präparat *Kahlbaum* „reinst“) versetzt. Nach anhaltendem Rühren über Nacht (ohne Kühlung) wird der Natriummalonester-Brei mit Eis-Kochsalz gekühlt und unter Rühren eine Lösung von 24,5 g frisch destilliertem Succinylchlorid in 80 cm<sup>3</sup> absolutem Äther innerhalb 1½ Stunden zutropft. Nach Beendigung des Zusatzes ist das Reaktionsgemisch rosa gefärbt, bei weiterem 4-stündigem Rühren vertieft sich die Farbe und nach Stehen über Nacht ist meist eine dunkelviolette bis grünstichig-schwarze Färbung<sup>5)</sup> eingetreten.

<sup>1)</sup> Dieser Zusatz scheint günstig zu wirken.

<sup>2)</sup> *D. Vorländer*, A. **280**, 183 (1894).

<sup>3)</sup> Nach *Ch. Gerhardt* und *L. Chiozza*, bzw. *Möller*, loc. cit.

<sup>4)</sup> Succinylchlorid wird offenbar durch stärkere Behandlung mit Phosphor(V)-chlorid zerstört; vgl. *L. Leder*, J. pr. [2] **130**, 255 (1931) und *E. Kauder*, J. pr. [2] **31**, 2 (1885).

<sup>5)</sup> Oft können am Hals des Kolbens, wo infolge des Rührens Spritzer der Reaktionskomponenten nicht gleichmässig durchreagieren, die verschiedensten Farbtöne (gelb, rot, grün, blau, violett) beobachtet werden.

Man erwärmt noch eine Stunde auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden, kühlt mit Eis und zerlegt unter Rühren mit Eis und Wasser. Der Reaktionsschlamm geht mit dunkelgrüner oder blauer Färbung in Lösung, während die überstehende Ätherlösung meist eine violette Färbung annimmt und die wässrige Lösung gegen Lackmus schwach alkalisch reagiert. Man fügt wenig halbkonzentrierte Salzsäure bis zur sauren Reaktion zu, wodurch sich die Färbungen aufhellen bzw. verschwinden. An der Zwischenschicht scheiden sich oft schon Krystalle von 2-Butanoliden-malonsäure-diäthylester (X) ab. Im Scheidetrichter trennt man die Ätherlösung ab, schüttelt die bisweilen noch mit Krystallen durchsetzte wässrige Lösung noch 3 mal mit je 80 cm<sup>3</sup> Äther aus und destilliert die vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Ätherlösungen auf dem Wasserbad grösstenteils ab. Aus dem verbliebenen orangegelben bis rotbraunen Öl krystallisieren nach Stehen über Nacht in einer offenen Schale reichlich schöne Nadeln von 2-Butanoliden-malonsäure-diäthylester (X). Durch Absaugen trennt man vom Öl, aus dem durch etwa halbstündiges Stehen in Eis-Kochsalz weitere Anteile des Esters X krystallisieren. Man saugt erneut rasch ab und lässt das Öl dann noch 2 Tage bei etwa -16° stehen, wodurch noch eine kleine Krystallfraktion erhalten wird. Die vereinigten Krystalle werden auf Ton sorgfältig abgepresst und zur Reinigung aus warmem Äther umkrystallisiert. Ausbeute 16,1—17,7 g oder 43—47 % der Theorie.

Der ölige Anteil wird durch Destillation im Hochvakuum (mit feinsten Kapillare in gewöhnlichem Kolben) bei 0,02—0,05 mm Druck und einer Badtemperatur von 60—110° vom überschüssigen Malonester (19—20 g) befreit (der Hauptanteil destilliert bei der Badtemperatur 80—91°) und der zähflüssige dunkelrot-braune Rückstand (18—19 g) mit etwa 10 cm<sup>3</sup> trockenem Äther in ein Becherglas übergeführt. Nach zweitägigem Stehen im Eisschrank bei -16° erhält man eine letzte Krystallisation von 2-Butanoliden-malonester (II) (ca. 3,5 g), wodurch sich die Ausbeute auf 52—56% der Theorie stellt.

Der 2-Butanoliden-malonester krystallisiert in farblosen monoklinen Nadeln, Säulen oder Tafeln vom Smp. 68°. Er ist leicht löslich in Benzol, ziemlich löslich in warmem Äther oder kaltem Alkohol und besitzt ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Das Präparat muss gut verkorkt aufbewahrt werden, da es an feuchter Luft allmählich zerfällt unter Bildung von XIV bzw. XV und dessen weiteren Zerfallsprodukten Bernsteinsäure und Malonester.

Farbreaktionen. Die alkoholische Lösung der reinen Substanz gibt mit einem Tropfen Eisen(III)-chlorid-Lösung zunächst keine Färbung. Nach etwa 10 Minuten entsteht eine zunächst hellrote, dann blutrote Färbung, die nach zwölf Stunden wieder verschwindet, wobei sich rotbraunes basisches Eisen(III)-succinat abscheidet. Es ist dann die oben erwähnte Spaltung eingetreten. Löst man 0,1 g reinen 2-Butanoliden-malonester in möglichst wenig absolutem Alkohol und versetzt mit 0,1 g Kaliumacetat, so tritt

eine intensiv dunkelblaue Färbung ein, die in einigen Minuten verblasst und in Grün übergeht. Die grüne Färbung bleibt einige Stunden bestehen und geht dann in Hellgelb über (Zerfall). Versetzt man die grüne Lösung mit etwas Wasser, so tritt vorübergehend wieder Blaufärbung auf und es fällt ein blaues Öl aus, das seine Färbung beim Schütteln und Stehen rasch verliert. Ähnliche Färbungen wie mit Kaliumacetat treten auch mit 1—2 Tropfen wasserfreiem Triäthylamin auf. Diese Farbreaktionen sind äusserst charakteristisch für den Butanoliden-malonester (X) und dienen namentlich zur Unterscheidung gegenüber Succinyl-di-malonester (XXII).

Hydrierung des 2-Butanoliden-malonesters (X);  
Butan-1, 1, 4-tricarbonsäure (XII).

1 g 2-Butanoliden-malonester (X) wird in 20 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und nach Zusatz von 0,05 g Platinoxid<sup>1)</sup> unter geringem Überdruck bei gewöhnlicher Temperatur hydriert. Die Wasserstoffabsorption erfolgt anfänglich rasch (etwa 2 cm<sup>3</sup> pro Minute), wird aber nach 150 Minuten und Aufnahme von 66 % der Theorie träge. Man unterbricht, setzt erneut 0,05 g Katalysator zu und hydriert dann weiter. Nach Ablauf von weiteren 180 Minuten beträgt die Wasserstoffabsorption insgesamt 175 cm<sup>3</sup>, während sich für die Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff 202 cm<sup>3</sup> (Volumina jeweilen auf Normalbedingungen reduziert) berechnen lassen. Da die Aufnahme erneut sehr träge wird, beendet man die Hydrierung, filtriert vom Katalysator ab und entfernt das Lösungsmittel im Wasserbad unter vermindertem Druck.

Das verbleibende fettsäureähnlich riechende Öl (Butantricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester-(1,1) (XI)) wird direkt mit einer Lösung von 1,2 g Kaliumhydroxyd in 4 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt und durch 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad unter Rückfluss verseift. Nach Ansäuern mit halbkonzentrierter Salzsäure wird hierauf auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Salzurückstand zweimal mit je 20 cm<sup>3</sup> Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden zweckmässig mit etwas Calciumchlorid scharf getrocknet, worauf man abdestilliert. Der verbleibende ölige Rückstand erstarrt nach Erkalten zu einer fast farblosen krystallinen Masse; Ausbeute 0,75 g. Aus gleichen Teilen Essigester und Benzol umkrystallisiert erhält man hieraus die reine Butan-1,1,4-tricarbonsäure XII in Nadelchen vom Smp. 139°, welche mit der in der Literatur<sup>2)</sup> beschriebenen, auf anderem Wege erhaltenen Verbindung identisch ist.

<sup>1)</sup> Der Katalysator wurde nach *R. Adams* und *R. L. Shriner*, *Am. Soc.* **45**, 2171 (1923) dargestellt, jedoch mit der Verbesserung des längeren Erhitzens nach *F. Sigmund*, *Sitzb. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl.*, 2. Abt. **138**, 611 (1929).

<sup>2)</sup> Vgl. *W. Wislicenus* und *A. Schwannhäuser*, *A.* **297**, 111 (1897); *W. Dieckmann*, *A.* **317**, 62 (1901).

Leicht löslich in Alkohol, Dioxan und Aceton, ziemlich löslich in Äther oder Wasser, mässig löslich in Essigester, schwer löslich in Benzol, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff. Bleiacetat fällt die Säure noch in sehr verdünnten Lösungen als schwerlösliches Bleisalz aus, im Gegensatz zu sehr verdünnten Bernsteinsäure-Lösungen, die durch Bleiacetat nicht mehr sofort gefällt werden.

3,947 mg Subst. gaben 6,375 mg CO<sub>2</sub> und 1,850 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub> Ber. C 44,19 H 5,30%  
Gef. „ 44,08 „ 5,25%

Decarboxylierung der Butan-1,1,4-tricarbonsäure (XII) zu Adipinsäure (XIII).

0,2 g Butan-1,1,4-tricarbonsäure werden im Ölbad auf 150—160° erhitzt, bis die Kohlendioxyd-Entwicklung aufhört, was etwa 15 Minuten beansprucht<sup>1)</sup>. Nach dem Erkalten erstarrt die Schmelze rasch, worauf man durch Umkrystallisieren aus wenig Essigester bereits reine Adipinsäure in Nadelchen vom Smp. 149—150° (der Mischschmelzpunkt mit dem *Kahlbaum*-Präparat zeigte keine Erniedrigung) erhält.

4,520 mg Subst. gaben 8,18 mg CO<sub>2</sub> und 2,75 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 49,31 H 6,90%  
Gef. „ 49,39 „ 6,81%

Hydrolyse<sup>2)</sup> des 2-Butanoliden-malonesters (X).

0,4 g 2-Butanoliden-malonester werden am Steigrohr mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser auf dem Wasserbad erhitzt bis keine öligen Tropfen am Boden mehr beobachtet werden, was nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden der Fall ist. Man dampft hierauf in einer Schale völlig ein, wobei sich Malonester im Wasserdampf verflüchtigt (Geruch!). Die verbleibende von etwas Öl durchtränkte Krystallmasse wird im Exsikkator über Nacht noch völlig getrocknet, dann 3 mal mit 1 cm<sup>3</sup> Äther ausgezogen. Als Rückstand verbleiben 0,13 g Bernsteinsäure vom Smp. 183°. Die Ätherlösung hinterlässt nach Verdampfen 0,14 g Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester-(1,1) (XV) als farbloses zähflüssiges Öl. Da die Estersäure bei dieser Darstellung noch Spuren von Bernsteinsäure enthält, erfolgte die Charakterisierung mit Hilfe der folgenden Verbindung.

Kaliumsalz der Carbonamid-4-carbäthoxy-5-pyrazolon-3-propionsäure (XVII).

0,14 g der oben beschriebenen Estersäure XV werden mit einer Lösung von 0,4 g Semicarbazid-hydrochlorid und etwas Kaliumacetat in 6 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Nach kurzem Schütteln und Stehen über Nacht krystallisieren 0,2 g Kondensationsprodukt in farblosen Nadeln aus, die sich nach dem Umkrystallisieren aus 80-proz. Alkohol

<sup>1)</sup> Die Beendigung der Reaktion wird auch daran erkannt, dass eine Probe der Schmelze in verdünnter wässriger Lösung mit Bleiacetat keine Fällung ergibt.

<sup>2)</sup> Reiner pulverisierter 2-Butanoliden-malonester auf ein feuchtes Lackmuspapier gestreut bewirkt erst nach etwa 5 Minuten Rötung (saure Reaktion der durch Hydrolyse entstehenden Estersäure XV).

bei 206—207° unter starker Gasentwicklung zersetzen. Die wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer und gibt auf Zusatz von Eisen(III)-chlorid Rotfärbung. Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol.

4,835 mg Subst. gaben 1,359 mg  $K_2SO_4$   
 $C_{10}H_{12}O_6N_3K$  Ber. K 12,64 Gef. K 12,61%

Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1, 1, 4)-diäthylester-(1,1)  
 (XV).

2 g 2-Butanoliden-malonester (X) werden in einem kleinen Scheidetrichter mit 15 cm<sup>3</sup> Äther und 20 cm<sup>3</sup> konz. Sodalösung von 10—15° (entsprechend 11—14 g kryst. Natriumcarbonat in 100 g Lösung) versetzt und hierauf 8—10 Minuten (nicht länger) kräftig und anhaltend durchgeschüttelt. Der Ester geht unter Hydrolyse völlig in Lösung, worauf man die Sodalösung abtrennt und unter Einwerfen von Eisstückchen mit 2-n. Schwefelsäure ansäuert. Man versetzt nun bis zur Sättigung mit fein pulverisiertem kryst. Natriumsulfat und schüttelt dreimal mit 15 cm<sup>3</sup> Äther aus. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen hinterbleiben 2,1 g Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester-(1,1) (XV) als zähflüssiges farbloses Öl, welches selbst unter vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destilliert werden kann. Die Estersäure wird jedoch bei Einhaltung der genannten Bedingungen ziemlich rein erhalten; sie ist nicht lang haltbar, sondern zersetzt sich weiter beim Stehen an der Luft, was man daran erkennt, dass das Öl dünnflüssiger wird und nach 3 Tagen allmählich Bernsteinsäure auskrystallisieren lässt. Mit Eisen(III)-chlorid gibt der Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester-(1,1) schon spurenweise in wässriger oder alkoholischer Lösung eine blutrote Färbung. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, ziemlich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther. Ein Reinheitskriterium für diese Substanz ist die klare Lösung in Benzol; bei Gegenwart von Bernsteinsäure, welche sich bei weniger raschem und sorgfältigen Arbeiten vorfindet, tritt sofort oder nach kurzem Stehen Trübung ein.

4,103 mg Subst. gaben 7,600 mg  $CO_2$  und 2,360 mg  $H_2O$   
 $C_{11}H_{16}O_7$  Ber. C 50,76 H 6,20%  
 Gef. „ 50,54 „ 6,44%

Die Kupferverbindung (XIX) entsteht durch Schütteln eines möglichst reinen Präparates mit konz. wässriger Kupfer(II)-acetatlösung als himmelblau-grünes Pulver, das abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wird. Es besitzt keinen Schmelzpunkt und ist in Wasser wie auch in sämtlichen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Oberhalb 250° tritt allmählich unter Abscheidung von Kupfer(II)-oxyd Zersetzung ein.

4,385 mg Subst. gaben 1,096 mg  $CuO$   
 $C_{11}H_{14}O_7Cu$  Ber. Cu 19,75 Gef. Cu 19,97%

Gelingt es nicht, diese Kupferverbindung möglichst rasch abzuscheiden, so fügt man nach Versetzen mit überschüssiger Kupfer(II)-acetatlösung Chloroform zu und schüttelt kräftig durch. Die dunkelgrüne Chloroformlösung wird abgetrennt, getrocknet und das

Chloroform unter vermindertem Druck entfernt. Das rückständige grüne zähe Öl erstarrt bisweilen zu einer glasig amorphen Masse (vermutlich die Enol-kupfer(II)-verbindung der Estersäure von der Zusammensetzung  $C_{22}H_{31}O_{14}Cu$ ). Man setzt wenig Alkohol zu und spritzt unter Reiben mit Wasser an, wodurch die oben beschriebene, in Chloroform unlösliche Kupferverbindung (XIX) als himmelblau-grünes Pulver entsteht. Diese Methode wird angewandt, wenn der Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester-(1,1) durch Bernsteinsäure verunreinigt ist und beigemischtes Kupfer-succinat abgetrennt werden muss.

Zur Zerlegung der Kupferverbindung versetzt man sie mit soviel 2-n. wässrigem Ammoniak, dass gerade eine tiefblau gefärbte Komplexlösung entsteht. Nach Einwerfen von etwas Eis und Übersichten mit Äther säuert man im Scheidetrichter mit 2-n. Schwefelsäure an und schüttelt durch. Will man die Estersäure möglichst vollständig zurückgewinnen, so muss man nach Abtrennung der Ätherlösung die wässrige Lösung wie oben beschrieben mit Natriumsulfat rasch sättigen und erneut mit Äther ausziehen. Nach Trocknen und Verdampfen der Ätherlösungen erhält man den Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester-(1,1) zurück, welcher durch die folgenden Präparate weiter charakterisiert wird.

Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester-(1,1)-semicarbazon (XVI).

Man versetzt die Lösung von 0,2 g möglichst reinem Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1,1,4)-diäthylester-(1,1) (XV) in 2 cm<sup>3</sup> Wasser und wenig Alkohol mit einer wässrigen Semicarbazid-hydrochlorid-Lösung (0,15 g in 6 cm<sup>3</sup> Wasser) und hierauf mit etwas Kaliumacetat. Schüttelt man nun etwa 2 Minuten und reibt unter Anspritzen mit wenig Wasser, so entsteht ein dicker Krystallbrei, den man 5 Minuten in Eis stehen lässt, dann absaugt und aus nicht zuviel Alkohol unter gelindem Erwärmen umkrystallisiert. Farblose Stäbchen, die bei 150° ein wenig sintern und sich bei 153—154° unter Verflüssigung und starker Gasentwicklung zersetzen. Leicht löslich in warmem Alkohol und Essigester, schwer in Benzol, Äther oder den meisten organischen Lösungsmitteln sowie in kaltem Wasser.

4,379 mg Subst. gaben 7,285 mg CO<sub>2</sub> und 2,410 mg H<sub>2</sub>O

3,560 mg Subst. gaben 0,409 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13,5°, 739 mm)

C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 45,42 H 6,04 N 13,24%

Gef. „ 45,40 „ 6,16 „ 13,31%

Lässt man den Krystallbrei des Semicarbazons in der Reaktionslösung stehen, so verwandelt er sich grösstenteils schon nach 3-stündigem, vollständig aber nach 12-stündigem Stehen in die schönen Nadeln des oben beschriebenen Kaliumsalzes der 1-Carbonamid-4-carbäthoxy-5-pyrazolon-3-propionsäure (XVII). Diese Verbindung wird auch allein erhalten, wenn es nicht gelingt, das Semicarbazon nach Vermischen der Reaktionskomponenten sofort krystallin abzuschcheiden.

1-Carbonamid-4-carbäthoxy-5-pyrazolon-3-propionsäure  
(XVIII).

0,25 g Kaliumsalz werden in 2 cm<sup>3</sup> Wasser unter Erwärmen gelöst und hierauf mit 10 Tropfen (etwa 1 cm<sup>3</sup>) konz. wässrigen Ammoniaks versetzt, um das Auskrystallisieren der Ausgangssubstanz beim Erkalten zu verhindern. Diese Lösung wird, sofern Rohprodukt verwendet wurde, filtriert. Hierauf fügt man noch 2 cm<sup>3</sup> Alkohol hinzu und säuert dann allmählich mit konz. Salzsäure an. Beim Reiben krystallisieren sofort 0,15—0,17 g freies Pyrazolon. Nach Zusatz von wenig Wasser und kurzem Stehen in Eis werden die Krystalle abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz bildet farblose Nadelchen oder Stäbchen, die bei 165° etwas sintern und sich bei 170—171° unter starker Gasentwicklung und Verflüssigung zersetzen. Je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens beginnt schon bei 165° eine kaum sichtbare Gasentwicklung. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von warmen Alkoholen. In kaltem Wasser ist die Substanz schwer, in heissem leicht löslich. Mit Alkohol bilden sich gern übersättigte Lösungen. Auf Zusatz von Eisen(III)-chlorid zur warmen alkoholischen Lösung entsteht eine rotbraune, zur warmen wässrigen Lösung eine violettrote Färbung. Die heisse wässrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer.

4,061 mg Subst. gaben 6,600 mg CO<sub>2</sub> und 1,765 mg H<sub>2</sub>O  
 3,173 mg Subst. gaben 0,426 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (13°, 738 mm)  
 C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 44,28 H 4,83 N 15,49%  
 Gef. „ 44,35 „ 4,86 „ 15,56%

Ringschluss von Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1, 1, 4)-  
diäthylester-(1,1) (XV) in 2-Butanoliden-  
malonester (X).

Eine Lösung von 1 g Butanon-(2)-tricarbonsäure-(1, 1, 4)-diäthylester-(1,1) (XV) in 5 cm<sup>3</sup> absolutem Benzol wird unter Zusatz von etwa 0,8 g wasserfreiem Natriumacetat 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Erkalten wird in einen kleinen Scheidetrichter übergeführt, mit etwas Äther verdünnt und das Natriumacetat durch Ausschütteln mit Wasser entfernt. Man trennt die Äther-Benzol-lösung ab, trocknet sie mit Natriumsulfat und verdampft, zuletzt unter vermindertem Druck. Das hinterbliebene Öl erstarrt nach Erkalten zu einer strahlig krystallinen Masse (0,5—0,6 g), welche aus Äther umkrystallisiert die monoklinen Stäbchen von 2-Butanolidenmalonester, Smp. 68°, liefert und in ihren Eigenschaften völlig mit dem aus Succinylchlorid und Natrium-malonester erhaltenen Produkt übereinstimmt.

2-Butanoliden-malonester (X) und Amine.

Methylamin: 0,5 g 2-Butanoliden-malonester (X) werden in 3 cm<sup>3</sup> absolutem Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit 1 cm<sup>3</sup> 17 proz. alkoholischer Methylaminlösung versetzt. Nach 20-stündigem Stehen destilliert man den Alkohol unter vermindertem Druck ab und presst nach Erkalten die schon teilweise in der Wärme krystallisierende, nach Malonester riechende Reaktionsmasse auf Ton ab. Aus einem Gemisch von 1 Teil Aceton und 10 Teilen Äther umkrystallisiert erhält man die farblosen Stäbchen von N,N'-Dimethyl-succinamid vom Smp. 174—175<sup>0</sup> (Ausbeute. 0,2 g), die in ihren Eigenschaften mit dem in der Literatur<sup>1)</sup> beschriebenen Körper übereinstimmen. Leicht löslich in Alkohol oder Wasser, ziemlich löslich in Aceton oder warmem Essigester, schwer- bis unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Äther oder Benzol.

4,201 mg Subst. gaben 7,690 mg CO<sub>2</sub> und 3,150 mg H<sub>2</sub>O

1,588 mg Subst. gaben 0,271 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19<sup>0</sup>, 745 mm)

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 49,98 H 8,39 N 19,43%  
Gef. ,, 49,95 ,, 8,39 ,, 19,56%

Anilin: 0,2 g 2-Butanoliden-malonester (X) werden unter gelindem Erwärmen auf etwa 40<sup>0</sup> in 0,2 g Anilin (frisch über Zinkstaub destilliert) gelöst, worauf nach Erkalten ein zähes Öl erhalten wird, das nach Stehen über Nacht zu einer fast farblosen Krystallmasse erstarrt. Man trocknet die Krystalle auf Ton, wäscht mit Äther und krystallisiert aus Alkohol um. Mikrokrystalline Prismen oder Stäbchen vom Smp. 226<sup>0</sup>, die mit dem in der Literatur<sup>2)</sup> beschriebenen N,N'-Diphenyl-succinamid übereinstimmen.

3,599 mg Subst. gaben 9,460 mg CO<sub>2</sub> und 1,950 mg H<sub>2</sub>O

3,976 mg Subst. gaben 0,362 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20,5<sup>0</sup> 744 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 71,62 H 6,01 N 10,44%  
Gef. ,, 71,73 ,, 6,06 ,, 10,37%

Bernsteinsäure-bis-semicarbohydrazid (XX).

0,2 g 2-Butanoliden-malonester (X) werden in 3 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und mit einer konz. wässrigen Lösung von 0,5 g Semicarbazid-hydrochlorid, hierauf mit etwas Kaliumacetat versetzt. In der Lösung krystallisiert nach Stehen über Nacht teilweise Bernsteinsäure-bis-semicarbohydrazid, dessen Abscheidung nach 3 Tagen beendet ist. Umkrystallisiert aus 60-proz. Alkohol bildet die Substanz mikrokrystalline Blättchen, die bei 192<sup>0</sup> etwas sintern und sich bei 195—197<sup>0</sup> unter starker Gasentwicklung zersetzen. Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol; ziemlich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser. Die Substanz krystallisiert, wie aus der Analyse hervorgeht, mit einer Molekel Wasser.

4,258 mg Subst. gaben 4,535 mg CO<sub>2</sub> und 2,145 mg H<sub>2</sub>O

2,619 mg Subst. gaben 0,754 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (12,5<sup>0</sup>, 739 mm)

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub> + H<sub>2</sub>O Ber. C 28,80 H 5,64 N 33,59%  
Gef. ,, 29,06 ,, 5,64 ,, 33,47%

<sup>1)</sup> Vgl. *Franchimont*, R. **4**, 210 (1885); *O. Wallach* und *J. Kamenski*, B. **14**, 170 (1881).

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. *G. F. Morrell*, Soc. **105**, 2702 (1914).

Kaliumsalz des 1-Carbonamid-4-carbäthoxy-5-pyrazolon-3-propionsäure-semicarbohydrazids (XXI).

Eine durch gelindes Erwärmen von 0,3 g 2-Butanoliden-malonester (X) in 2 cm<sup>3</sup> Alkohol hergestellte Lösung wird mit etwa 0,5 g Kaliumacetat und einer wässrigen Lösung von 1,5 g Semicarbazidhydrochlorid versetzt. Hierzu fügt man noch etwas Alkohol, bis eine homogene Lösung entsteht, die man 6 Stunden stehen lässt. Auf Zusatz von 1—2 cm<sup>3</sup> konz. wässrigem Ammoniak bringt man hierauf das Pyrazolon (XXI) in flockiger bis gallertiger Form zur Abscheidung, wobei bisweilen die ganze Lösung zu einer festen Gallerte erstarrt. Die Reaktionsflüssigkeit wird am besten durch mehrmaliges Abpressen auf Ton entfernt, worauf man durch Umlösen aus heissem Wasser reinigt. Die Substanz scheidet sich immer in Form dieser eigenartigen Flocken oder Häute ab und kann nicht krystallin erhalten werden. Rohausbeute 0,4 g; beim Umlösen hat man Verluste, wenn die Mutterlaugen nicht eingedampft werden. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem, ziemlich löslich in heissem Wasser. Die wässrige Lösung wird durch Eisen(III)-chlorid dunkelrot gefärbt. Ein bei 100° getrocknetes Präparat zersetzt sich unter starker Gasentwicklung und Bräunung bei 224°.

5,572 mg Subst. gaben 1,272 mg K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>K Ber. K 10,67 Gef. K 10,24%

Überschichtet man die Substanz mit Alkohol und setzt tropfenweise konz. Salzsäure zu, so krystallisieren aus der unter Abscheidung von wenig Kaliumchlorid entstandenen Lösung allmählich schöne Nadeln, die offenbar das freie Pyrazolon darstellen.

Succinyl-di-malonester oder 2,5-Diketo-hexan-1, 1, 6, 6-tetracarbonsäure-tetraäthylester (XXII).

0,6 g frisch unter Xylol pulverisiertes und mit Äther gewaschenes Natrium wird mit 3,9 g Malonsäure-diäthylester in 30 cm<sup>3</sup> absolutem Äther unter öfterem Schütteln, Zerdrücken und nachträglichem Erwärmen zu einem guten Natrium-malonester-Brei<sup>1)</sup> verarbeitet. Nach völligem Umsatz<sup>2)</sup> versetzt man auf einmal mit einer warmen Lösung von 3 g 2-Butanoliden-malonester (X) in 20 cm<sup>3</sup> absolutem Äther und erwärmt unter öfterem Umschütteln oder Rühren 2 Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbad zum Sieden (Verschluss mit Natronkalkrohr). Bisweilen ballen sich kleine Klümpchen zusammen, die man mit einem Spatel zerdrückt.

<sup>1)</sup> Bei größeren Ansätzen empfiehlt es sich, nachdem unter Kühlung der Malonester zugetropft wurde, anhaltend über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur zu rühren.

<sup>2)</sup> Auf die Bildung eines guten Natrium-malonesters ist zu achten, da sonst kein glatter Umsatz erzielt wird, weil freies Natrium mit 2-Butanoliden-malonester nicht reagiert.

Der Natrium-malonester-Brei zerfällt allmählich und es bildet sich ein fein-pulvriger Bodensatz, der, wenn die Bildung des Natrium-malonesters vollständig war, zum Schluss der Reaktion hellgelb bis schwach grün gefärbt ist; andernfalls wird er tiefblau.

Man lässt erkalten, giesst auf etwas Eis und säuert unter Rühren vorsichtig mit 2-n. Schwefelsäure an. Die wässrige Lösung wird noch zweimal mit je ca. 20 cm<sup>3</sup> Äther ausgezogen, worauf man die vereinigten Ätherlösungen mit Natriumsulfat trocknet und auf dem Wasserbad abdestilliert. Das verbleibende Öl bildet nach Stehen über Nacht an einem kühlen Ort einen steifen Brei schöner Nadelchen, die man absaugt und auf Ton von anhaftendem Öl befreit; Ausbeute 3,5 g.

Zur Gewinnung weiterer Anteile Succinyl-dimalonester werden die abgesaugten öligen Anteile (grösstenteils Malonester) in etwas Äther aufgenommen und viermal mit je ca. 5 cm<sup>3</sup> eiskalter Sodalösung ausgeschüttelt, worauf man die vereinigten Soda-Auszüge unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und ausäthert. Der nach Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand krystallisiert ebenfalls nach Stehen an einem kühlen Ort.

Eine Variante zur Gewinnung der im abgetrennten Öl verbliebenen Anteile Succinyl-dimalonester (XXII) besteht darin, den überschüssigen Malonester im Hochvakuum abzudestillieren, worauf der Rückstand nach Erkalten gleichfalls krystallinisch erstarrt. Die Rohausbeute beträgt mit diesen Anteilen 90—94% der Theorie.

Zur Reinigung krystallisiert man den Ester (XXII) aus nicht zuviel warmem Äther (ca. 20 cm<sup>3</sup>) oder 60-proz. Alkohol um; zarte seidenglänzende Nadeln vom Smp. 67—68°. Ein Gemisch mit 2-Butanoliden-malonester (X) vom Smp. 68° schmilzt bei 51—55°. Leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, mässig löslich in Äther, unlöslich in Petroläther oder kaltem Wasser. Die Löslichkeit in Äther ist ein wenig grösser als diejenige des 2-Butanoliden-malonesters.

4,373 mg Subst. gaben 8,605 mg CO<sub>2</sub> und 2,585 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> O <sub>10</sub>	Ber. C 53,73	H 6,51%
	Gef. „ 53,70	„ 6,62%

#### Reaktionen des Succinyl-dimalonesters (XXII).

Zur sofortigen Unterscheidung von 2-Butanoliden-malonester (X) dienen uns zunächst folgende Farbreaktionen:

Mit Eisen(III)-chlorid-Lösung gibt der Succinyl-dimalonester (XXII) in alkoholischer Lösung schon spurenweise eine intensive Rotfärbung, welche im Gegensatz zu der des 2-Butanoliden-malonesters sofort auftritt, nach Stehen über Nacht nicht verschwindet, während auch die Bildung von basischem Eisen(III)-succinat unterbleibt.

Mit Kaliumacetat tritt unter den beim 2-Butanoliden-malonester (X) genannten Bedingungen keine Färbung auf. Eine dunkelblaue bis violette Färbung erhält man jedoch, wenn man eine Probe Succinyl-dimalonester (XXII) mit etwas festem Kaliumacetat im

Wasserbad kurze Zeit zusammenschmilzt, weil hierdurch Spaltung in 2-Butanoliden-malonester stattfindet, der mit Kaliumacetat verschmolzen diese intensive dunkelblaue Schmelze liefert.

Durch Schütteln mit konz. Sodalösung geht der feste reine Succinyl-dimalonester bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich farblos in Lösung, schneller dagegen aus ätherischer Lösung oder mit verdünnter Natronlauge. Durch Zusatz von Säuren scheidet sich der Ester XXII zunächst ölig wieder ab, krystallisiert aber beim Reiben, namentlich auf Zusatz von etwas Alkohol, bald in Konglomeraten von schönen Nadelchen. Gegen starke Mineralsäuren ist er ziemlich beständig; man kann ihn sogar in Schwefelsäure-monohydrat unter kurzem Erwärmen auf etwa 60° lösen, worauf er nach Zusatz von Wasser und wenig Alkohol nach Erkalten unverändert wieder auskrystallisiert.

Die Kupferverbindung entsteht prompt beim Schütteln der ätherischen Lösung des Succinyl-dimalonesters mit konz. wässriger Kupferacetat-Lösung als ätherunlösliches himmelblaues Pulver. Zur Darstellung grösserer Mengen kann man auch eine warme konzentrierte alkoholische Lösung des Esters XXII verwenden, doch empfiehlt es sich dann, die benötigte Menge Kupferacetat-Lösung tropfenweise unter Reiben und Schütteln zuzusetzen, um das Abscheiden unveränderten Esters infolge der Löslichkeitsverminderung im System Alkohol-Wasser zu vermeiden.

Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser ist die Verbindung meist völlig rein; fast unlöslich in sämtlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Im ersteren Mittel geht sie sehr leicht mit dunkelgrüner Farbe, im letzteren ziemlich leicht mit gelbstichig-grüner Farbe in Lösung. Sie besitzt keinen Schmelzpunkt.

3,811 mg Subst. gaben 6,490 mg CO<sub>2</sub>, 1,840 mg H<sub>2</sub>O und 0,646 mg CuO  
C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>Cu Ber. C 46,60 H 5,21 Cu 13,70%  
Gef. „ 46,47 „ 5,40 „ 13,54%

Analog entsteht die weisse amorphe Quecksilber(II)-verbindung, welche ebenfalls durch ihre spezifisch gute Löslichkeit in Chloroform auffällt; sie besitzt auch keinen Schmelzpunkt und kann nicht krystallisiert erhalten werden.

Zur Zerlegung der Kupferverbindung löst man wie oben beschrieben in 2-n. wässrigem Ammoniak, überschichtet mit Äther und säuert ohne besondere Vorsicht mit 20—30-proz. Schwefelsäure unter Schütteln an. Ohne vorherige Lösung in Ammoniak wird die Kupferverbindung selbst durch 40-proz. Schwefelsäure nur langsam zerlegt. Leichter erfolgt dagegen die Zerlegung der Quecksilber(II)-Verbindung durch 2-n. Salzsäure.

#### Kondensationsprodukt mit Semicarbazid (XXIV).

1, 2-Di-(1'-carbonamid-4'-carbäthoxy-5'-pyrazolon-3'-)-äthan.

Eine Lösung von 0,2 g Succinyl-dimalonester (XXII) in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol wird mit einer Lösung von 0,1 g Semicarbazid-hydrochlorid in 1 cm<sup>3</sup> Wasser und hierauf mit 0,1 g Kaliumacetat in 1 cm<sup>3</sup> Wasser

versetzt. Nach halbstündigem Stehen erwärmt man noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbad und dampft auf ein kleines Volumen ein, worauf nach Erkalten Konglomerate farbloser Blättchen krystallisieren, die zweimal aus wenig heissem Wasser umkrystallisiert werden. Die Substanz zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 207—209°; schwer bis unlöslich in Benzol, Äther, Chloroform, Essigester und Aceton, wenig in kochendem Alkohol, ziemlich löslich in heissem Wasser. Die wässrige oder warme alkoholische Lösung wird mit Eisen(III)-chloridlösung rot gefärbt.

1,864 mg Subst. gaben 0,322 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (21°, 744 mm)

C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub> Ber. N 19,81 Gef. N 19,63%

Kondensationsprodukt mit Phenylhydrazin (XXV).

1,2-Di-(1'-phenyl-4'-carbäthoxy-5'-pyrazolon-3'-)-äthan.

0,2 g Succinyl-dimalonester (XXII) werden in 5 cm<sup>3</sup> 70-proz. Essigsäure gelöst und unter Kühlung mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in 5 cm<sup>3</sup> 50-proz. Essigsäure versetzt. Man erwärmt nach kurzem Stehen 5 Minuten auf dem Wasserbad, worauf sich nach Erkalten, oft noch in der Wärme die schönen Nadeln des Kondensationsproduktes XXV als dicker Krystallbrei abscheiden. Man saugt ab, wäscht mit verdünnter Essigsäure und Wasser und krystallisiert aus viel Alkohol um. Seidenglänzende farblose Nadeln vom Smp. 188—189°; leicht in Chloroform, mässig löslich in heissem Alkohol. Im letzteren Mittel entstehen leicht übersättigte Lösungen.

3,051 mg Subst. gaben 0,307 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (20,5°, 745 mm)

C<sub>26</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub> Ber. N 11,42 Gef. N 11,47%

Spaltung des Succinyl-dimalonesters (XXII).

0,1 g Succinyl-dimalonester (XXII) werden in der ausreichenden Menge absolutem Äther gelöst und nach Zusatz von 1 Tropfen wasserfreien Triäthylamins über Nacht verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach Verdunsten des Äthers erhält man ein fast farbloses nach Malonester riechendes Öl, aus welchem nach einigem Stehen 2-Butanoliden-malonester (X) auskrystallisiert. Man saugt die Krystalle ab und dunstet aus dem Filtrat den Malonester im Uhrglas auf siedendem Wasserbad ab, was bei kleineren Proben nach 5—10 Minuten beendet ist. Der ölige Rest erstarrt nach dem Erkalten völlig zu 2-Butanoliden-malonester (X), der mit obiger Krystallfraktion vereinigt in einer Ausbeute von 0,05 g erhalten wird, was annähernd der Spaltung des Esters XXII in 1 Mol 2-Butanoliden-malonester (X) (ber. 0,06 g) und 1 Mol Malonester entspricht. Aus Äther umkrystallisiert Smp. 68°; Mischschmelzpunkt ohne Erniedrigung, gibt die charakteristischen Farbreaktionen.