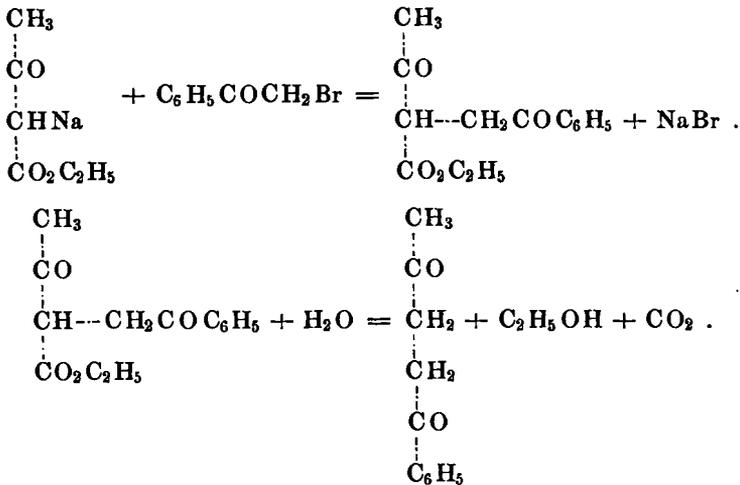


508. C. Paal: Ueber die Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigäther.

(Eingegangen am 30. November.)

Durch die Arbeiten von A. Baeyer und W. H. Perkin¹⁾ sowie von E. Fischer und H. Kužel²⁾ ist eine neue Klasse von Diketonen bekannt geworden, in welchen die beiden Carbonyle durch eine Methylengruppe mit einander verbunden sind. Diese interessanten Verbindungen wurden durch Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumacetessigäther und Verseifung des erhaltenen substituirten Aethers dargestellt. Die Doppelketone zeigen die Eigenschaft, in Alkali löslich zu sein.

A. Baeyer und W. H. Perkin haben gefunden, dass der Wasserstoff der zwischen 2 Carbonylen stehenden Methylengruppe in diesen Verbindungen durch Natrium vertretbar ist. Sie liessen auf das von ihnen dargestellte Benzoylacetophenon $C_6H_5COCH_2CO C_6H_5$ Natrium und hierauf Benzoylchlorid wirken und erhielten so ein neues Triketon, das Dibenzoylacetophenon, $C_6H_5COCH(CO C_6H_5)CO C_6H_5$. Es schien mir von Interesse, ein Diketon, in welchem die beiden Carbonyle durch eine Methylengruppe $---CH_2---CH_2---$ mit einander verbunden sind, darzustellen und zu untersuchen, ob ein solcher Körper die Eigenschaft besitzt, in Alkali löslich zu sein. Eine so zusammengesetzte Verbindung konnte nun durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumacetessigäther, Verseifung und Kohlensäureabspaltung des entstandenen Substitutionsproductes erhalten werden.



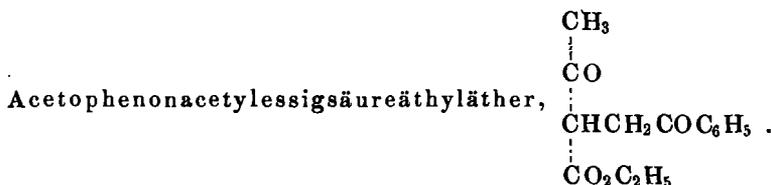
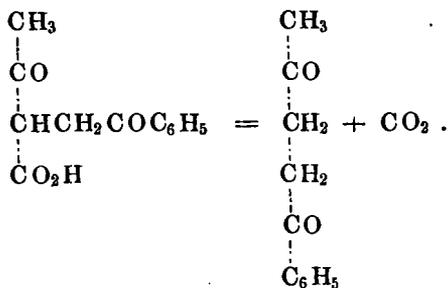
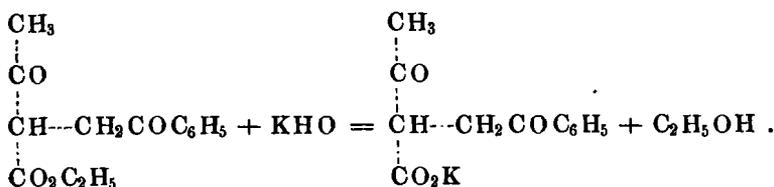
¹⁾ Diese Berichte XVI, 2128.

²⁾ Diese Berichte XVI, 33, 163, 2239.

A. Baeyer und W. H. Perkin sowie E. Fischer und H. Kužel wandten mit Erfolg zur Darstellung der neuen Doppelketone längeres Kochen des substituirtten Acetessigäthers mit Wasser und verdünnten Säuren an. Bei Anwendung dieses Verfahrens gelang es mir nicht, den gesuchten Körper darzustellen, und ich schlug daher einen anderen Weg ein.

Vor einiger Zeit hat Ceresole ¹⁾ gezeigt, dass durch Behandlung des Acetessigesters resp. seiner Substitutionsprodukte mit verdünnten Alkalien in der Kälte die freien Säuren erhalten werden. Diese freien Acetylessigsäuren sind mehr oder weniger unbeständige Körper, die beim Erwärmen in Kohlensäure und Keton zerfallen. Indem ich diese Methode anwandte, kam ich mit leichter Mühe zum Ziele.

Die Verseifung und Kohlensäureabspaltung geht in folgender Weise vor sich:

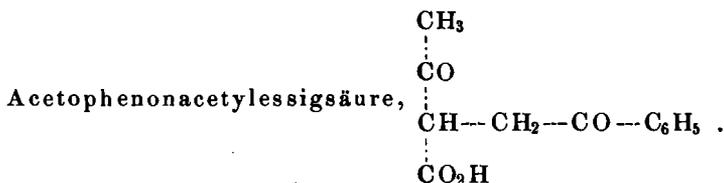


Bringt man berechnete Mengen von Natriumacetessigester in Alkohol gelöst und Bromacetophenon zusammen, so findet sogleich unter Erwärmung und Abscheidung von NaBr die Umsetzung statt. Die

¹⁾ Diese Berichte XV, 1326, 1871.

Reaktion ist in wenigen Minuten vollendet. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein schweres Oel ab. Es wurde in Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit CaCl_2 getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt ich ein schweres, schwach rothbraun gefärbtes Oel, welches in Wasser fast unlöslich ist. Beim Destilliren, auch bei vermindertem Druck, zersetzt es sich. Wie die Analyse des in vacuo getrockneten Körpers ergab, ist derselbe fast vollkommen rein; mithin ist auch die Umsetzung zwischen Natriumacetessigäther und Bromacetophenon quantitativ vor sich gegangen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4$
C	67.83	67.75 pCt.
H	5.93	6.45 »



Behufs Darstellung dieser Säure aus ihrem Aether wird derselbe mit etwas mehr als der berechneten Menge zweiprocentiger, wässriger Kalilösung unter häufigem Umschütteln einige Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist, bis auf eine sehr geringe Menge eines krystallinisch erstarrenden Oeles, alles gelöst. Man filtrirt in stark verdünnte Schwefelsäure, wobei sich die Flüssigkeit zuerst milchig trübt. In kurzer Zeit wird die ölig ausgeschiedene Säure krystallinisch. Man extrahirt mit Aether. Nach dem Verdunsten desselben erhält man eine, von einem eigenthümlich riechenden, gelben Oel durchtränkte Masse, welche aus kleinen zu Drusen vereinigten Krystallnadelchen besteht. Durch schnelles Waschen mit Aether befreit man die Substanz von anhängendem Oel. Sie ist in diesem Zustande rein weiss, doch hält sie sich nur kurze Zeit so, bald tritt wieder Gelbfärbung und der Geruch des schon erwähnten Oeles auf. Die freie Säure löst sich mit gelber Farbe in freiem Alkali, beim Erwärmen trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines Oeles. Aus einer kalten alkalischen Lösung wird die Säure durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unscharf bei $130\text{--}140^\circ$. Beim Erwärmen spaltet sie Kohlensäure ab und verwandelt sich in ein Oel. In Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit habe ich die neue Verbindung noch nicht in analysenreinem Zustand erhalten können. Durch Umkrystallisiren aus Aether auch in der Kälte lässt sich die Säure nicht reinigen, da nach zweimaligem Auflösen in Aether und Verdunsten desselben nur das schon mehrmals erwähnte Oel zurück-

blieb. Es lag der Gedanke nahe, dieses Oel, welches mit so grosser Leichtigkeit schon bei niederer Temperatur sich aus der Säure bildet, möchte wohl das gesuchte Diketon sein, was auch der Fall war. Zum Zweck einer genauern Untersuchung des fraglichen Körpers stellte ich mir denselben auf folgende Weise in grösserer Menge dar. Acetophenonacetessigsäure wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Alkohol erwärmt. Unter starker Gasentwicklung tritt Lösung ein und in wenigen Minuten ist die Zersetzung beendet. Das entwickelte Gas erzeugt in Barytwasser einen starken Niederschlag von BaCO_3 . Die gelb gefärbte Lösung wurde in vacuo von Alkohol befreit.

Das Acetophenonaceton, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$, ist ein gelbliches Oel, schwerer als Wasser, in der Kälte nur wenig, in der Wärme etwas leichter in Wasser löslich. In Alkali ist es vollkommen unlöslich. Setzt man zu einer wässrigen Lösung des Diketons einen Tropfen Alkali, so tritt Trübung ein und der Körper scheidet sich als Oel ab. Die Analysen ergaben, dass die neue Substanz von verschiedenen Darstellungen stets rein erhalten wird. Die Zerlegung der Acetophenonacetylessigsäure geht also vollkommen glatt vor sich.

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$
	I.	II.	III.	
C	74.90	74.77	75.14	75.00 pCt.
H	6.73	7.18	6.76	6.82 »

Das Acetophenonaceton wird durch längeres Kochen mit Wasser verändert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck tritt Wasserabspaltung ein und es geht ein Oel von stechendem Geruch in die Vorlage über. Ein Theil des Diketons wird dabei vollkommen zersetzt. Durch Anwendung der Victor Meyer'schen Hydroxylaminreaktion hoffte ich eine Diisonitrosoverbindung des Doppelketons zu erhalten und dadurch die Existenz zweier Carbonyle in der neuen Verbindung nachzuweisen, wie es z. B. beim Benzil von V. Meyer, Wittenberg und Goldschmidt¹⁾ ausgeführt wurde. Bis jetzt ist es mir nur gelungen, eine Monoisonitrosoverbindung zu erhalten.

Die Monoisonitrosoverbindung des Acetophenonacetons, $\text{CH}_3\text{CNOHCH}_2\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ oder $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CNOHC}_6\text{H}_5$, erhält man durch Vermischen berechneter Mengen von Hydroxylamin, Diketon und Na_2CO_3 in verdünnter alkoholischer Lösung. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung der neuen Substanz in kleinen Krystallen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt der Körper glänzende, lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt $122-123^\circ$ dar, welche in Alkali und Säuren löslich sind.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 500, 1616.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$
C	69.25	69.11 pCt.
H	6.94	6.80 »
N	7.31	7.32 »

Trägt man Acetophenonacetylessigsäureäthyläther in siedendes, alkoholisches Kali ein, kocht kurze Zeit und giesst dann die Masse in Wasser, so fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Säure in gelblichen Flocken, welche aus verdünntem Alkohol in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115° krystallirt. Nach der Analyse besitzt die neue Säure die Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_3$. Die Bildung der Säure erfolgt nach der Gleichung:



	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}O_3$
C	71.06	71.28 pCt.
H	5.07	4.95 »

Mit der Fortführung dieser Arbeit, sowie mit dem Studium der Einwirkung von Monochloraceton auf Natriumacetessigester bin ich beschäftigt.

Berlin. Organisches Laboratorium der techn. Hochschule.

509. V. Merz und W. Weith: I. Ueber die erschöpfende Chlorirung einiger aromatischer Substanzen.

(Eingegangen am 22. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden aromatische Substanzen, welche allerdings keinen oder doch nur wenig Sauerstoff enthalten dürfen, in energischer Weise chlorirt, so entsteht, nach früheren Angaben, fast immer und als das Hauptprodukt Perchlorbenzol.

Eine Abweichung bot das Diphenyl. Hr. Ruoff¹⁾ fand nämlich dass dieser Körper unter den oben erwähnten Verhältnissen nicht in Perchlorbenzol, sondern in das nicht weiter veränderliche Perchlordiphenyl übergeht. Das Phenanthren dagegen, obschon, so viel zu übersehen, eine Diphenylverbindung, lieferte auffallender Weise kein Perchlordiphenyl, sondern ausschliesslich Perchlorbenzol — und hat später Hr. Zetter²⁾ ermittelt, dass sich ein Octochlorphenanthren noch darstellen lässt, dass aber eine weitere Chlorirung zur Zerreiſung seines Kohlenstoffskeletts führt, wobei in der Hauptsache Perchlorbenzol entsteht.

¹⁾ Diese Berichte IX, 1491.

²⁾ Diese Berichte XI, 169.