

stellt worden, und zeigt ganz andere Eigenschaften. So gelang es diesem Chemiker z. B. nicht, durch Verseifung des Aethers die Aethy-
liden- Di- oder Monocarbonsäure darzustellen. Die Existenz eines
Trimethylenringes in den beschriebenen Verbindungen dürfte hierdurch
wohl als nachgewiesen erscheinen.

Mit der weiteren Untersuchung der Trimethylen- sowohl wie der
Tetramethylen-Derivate bin ich noch beschäftigt. Leider wird es wahr-
scheinlich einige Zeit dauern bis ich Versuche zur Isolirung der freien
Kohlenwasserstoffe, Tetramethylen und Trimethylen, anstellen kann,
da die Darstellung der entsprechenden Monocarbonsäure wegen der
geringen Ausbeute sehr mühsam ist.

Zu gleicher Zeit hoffe ich mittelst Propylenbromid, Chloracetyl-
chlorid, Chloraceton u. s. w. andere ähnliche Ringschliessungen bewerk-
stelligen zu können.

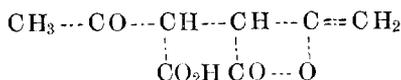
9. Adolf Baeyer und W. H. Perkin (jun.): Ueber Benzoyl- essigsäure.

(Zweite Mittheilung.)¹⁾

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem wir in der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand
eine Reihe von einfachen Derivaten der Benzoylessigsäure beschrieben
haben, in denen die vertretbaren Wasserstoffatome dieser Säure durch
Alkohol- und Säureradikale ersetzt sind, wollen wir im Folgenden
unsere Beobachtungen über einige complicirtere Abkömmlinge derselben,
welche als die aromatischen Repräsentanten der Carbopyrotritorsäure
und der Dehydracetsäure angesehen werden können, mittheilen.

Die Benzoylessigsäure eignet sich zum Studium dieser Körper-
klasse viel besser als die Acetessigsäure, weil, abgesehen von der
grösseren Neigung zum Krystallisiren, welche allen Benzolabkömml-
ingen eigenthümlich ist, die Beständigkeit der Phenylgruppe den
Verlauf der Reaktion klarer zu Tage treten lässt. So hat z. B.
Harrow²⁾ die Carbopyrotritorsäure in folgender Weise formulirt:

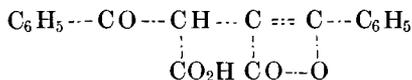


¹⁾ I. Mittheilung diese Berichte XVI, 2128.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 145.

und angenommen, dass die eine Methylgruppe durch Wasserstoffverlust bei der Bildung dieser Säure eine aktive Rolle spielt.

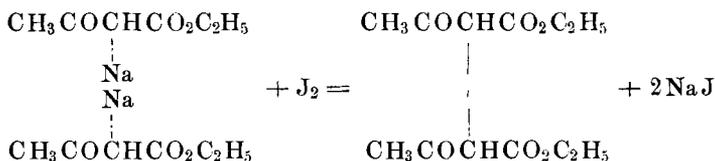
Dies ist zwar nach den auf diesem Gebiete gemachten Erfahrungen von vornherein wenig wahrscheinlich, indessen dürfte der Beweis des Gegentheils ziemlich schwer zu führen sein. Betrachtet man nun die entsprechende vom Benzoylessigäther abgeleitete Substanz, so ergibt sich sofort die Nothwendigkeit die Harrow'sche Formel in folgender Weise zu verändern:



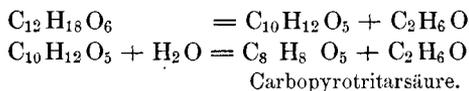
und es wird in hohem Grade wahrscheinlich, dass auch bei der Bildung der Carbopyrotritorsäure die Methylgruppe intakt bleibt.

§ I. Derivate der Dibenzoylbernsteinsäure.

Harrow¹⁾ hat bekanntlich bei der Einwirkung einer ätherischen Jodlösung auf Natracetessigäther entsprechend folgender Gleichung Diacetylbernsteinsäureäther erhalten:



Dieser Aether verliert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Molekül Alkohol unter Bildung des Carbopyrotritorsäureäthers, welcher durch längeres Kochen verseift wird und Carbopyrotritorsäure liefert:



Genau ebenso verhält sich der Benzoylessigäther.

Diäthyläther der Dibenzoylbernsteinsäure.

4.7 g trockner Natriumbenzoylessigäther wurde mit wasserfreiem Aether fein zerrieben und dann mit einer ätherischen Lösung von 2.8 g Jod allmählich versetzt. Die Farbe des Jodes verschwindet zuerst schnell, später langsamer. Zur Entfernung eines kleinen Ueberschusses wurde die Flüssigkeit darauf mit etwas Quecksilber geschüttelt

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 201, 145.

und abfiltrirt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine ölige, bald erstarrende Masse, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den reinen Aether der Dibenzoylbernsteinsäure in farblosen, kleinen Prismen vom Schmelzpunkt 125—126° lieferte.

Die Analyse führte zu der Formel $C_{22}H_{22}O_6$.

	Gefunden	Berechnet
C	68.82	69.11 pCt.
H	6.06	5.76 »

Die Substanz färbt sich beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zuerst olivengrün, dann bräunlich roth und löst sich in alkoholischem Kali mit gelber Farbe.

Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure.

Kocht man den Aether 24 Stunden mit 30 procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler, so erhält man eine braunschwarze Flüssigkeit, aus der sich beim Abkühlen das Reaktionsprodukt als halb feste Masse abscheidet. Sodalösung entzieht demselben eine Säure, welche durch Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure und zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt wurde. So erhalten bildet die neue Säure kleine Nadeln, welche auch nach mehrfachem Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle eine bräunliche Färbung behielten. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 230°, und löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $C_{18}H_{12}O_5$ übereinstimmen.

Ber. für $C_{18}H_{12}O_5$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C 70.13	69.74	70.42	69.85 pCt.
H 3.89	3.96	4.07	4.04 »

Wie man hieraus ersieht, enthält die neue Säure ein Molekül Wasser weniger als die Dibenzoylbernsteinsäure. Bei der Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf den Aether der letzteren hat also ausser der Verseifung noch eine Wasserabspaltung stattgefunden, genau in derselben Weise wie es Harrow bei dem Aether der Diacetylbernsteinsäure beobachtet hat, so dass man berechtigt ist, die vorliegende Substanz als eine Carbopyrotritisäure zu betrachten, in der zwei Methylgruppen durch Phenyl ersetzt sind. Da nun Harrow nachgewiesen hat, dass die Carbopyrotritisäure eine einbasische Lactonsäure ist, welche durch Kochen mit Alkalien in eine zweibasische Säure übergeht, so musste die in Rede stehende Säure ein gleiches Verhalten zeigen. Wir haben indessen bisher nur Salze der zweibasischen Säure darstellen können, woraus hervorgeht, dass die Wasseraufnahme bei der aromatischen Verbindung leichter vor sich

geht als bei der fetten, bemerken dabei jedoch ausdrücklich, dass wir diesen Punkt theils wegen Mangel an Material, theils wegen der Schwierigkeit Salze von constanter Zusammensetzung zu erhalten, bisher nicht ausreichend studiren konnten.

Zur Darstellung des Kalk- und des Silbersalzes wurde die in der Kälte bereitete Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium und mit salpetersaurem Silber gefällt, wobei sich beide Salze als weisse amorphe Niederschläge abscheiden. Das Kalksalz wurde bei 100°, das Silbersalz bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet. Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Ber. für $C_{18}H_{12}CaO_6$		Gefunden	
	Ca	10.99	10.63	pCt.
	Ber. für $C_{18}H_{12}Ag_2O_6$		Gefunden	
			I.	II.
	C	40.00	40.66	— pCt.
	H	2.22	2.32	— »
	Ag	40.00	40.52	40.25 »

Diese Zahlen zeigen, dass die ursprüngliche Säure, $C_{18}H_{12}O_5$, bei der Salzbildung unter Wasseraufnahme in eine Säure von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_6$ übergeht.

Dilacton der Dibenzoylbernsteinsäure.

Da die Zusammensetzung der Dibenzoylbernsteinsäure die Bildung eines zweiten Lactons möglich erscheinen liess, wurde das Monolacton mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht. Nach dem Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser schieden sich sofort farblose, silberglänzende Blättchen aus, die nicht weiter gereinigt zu werden brauchten. Die Analyse ergab Zahlen, welche zeigen, dass eine einfache Wasserabspaltung stattgefunden hat:

$$C_{18}H_{12}O_5 = C_{18}H_{10}O_4 + H_2O$$

	Monolacton	Dilacton	
	Ber. für $C_{18}H_{10}O_4$		Gefunden
	C	74.48	74.11 pCt.
	H	3.45	3.79 »

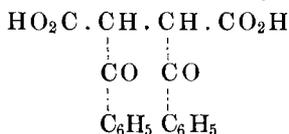
Der Körper schmilzt bei etwa 254—255° unter Zersetzung, und sublimirt dabei zum Theil, löst sich schwer in heissem Alkohol mit prachtvoll violetter Fluorescenz und wird am besten aus heisser Essigsäure umkrystallisirt.

Alkalien gegenüber verhält er sich wie ein Lacton, indem er von kohlen-sauren Alkalien und Ammoniak nicht angegriffen, von alkoholischem Kali dagegen in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt wird. Als die Substanz mit alkoholischem Kali 10 Minuten auf

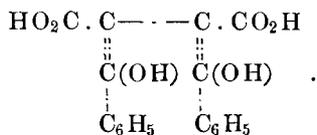
dem Wasserbade behandelt war, konnte sie durch Wasser nicht mehr ausgeschieden werden, wohl erzeugten aber Säuren einen fast farblosen, krystallinischen Niederschlag, welcher bei 230⁰ schmolz und alle Eigenschaften des Monolactons besass. Die Analyse bestätigte die Identität beider Substanzen.

Theoretisches.

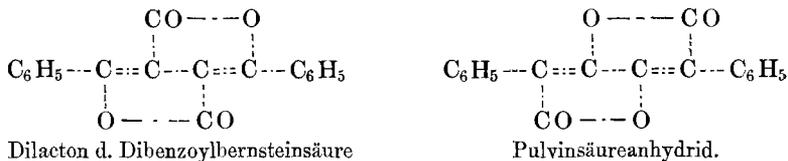
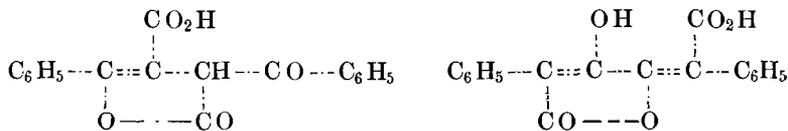
Betrachtet man die Formel der Dibenzoylbernsteinsäure



in Bezug auf die Möglichkeit einer Lactonbildung, so sieht man leicht ein, dass entweder zwei β - oder zwei γ -Lactonringe entstehen können, wenn man sich die Säure in folgende labile Form übergeführt denkt:

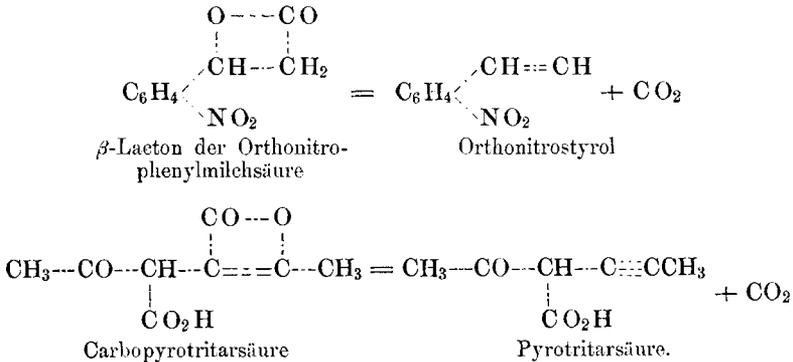


Da die β -Lactone eine geringere Stabilität zeigen, erscheint die Ringschliessung in der γ -Form wahrscheinlicher. Hieraus ergeben sich folgende Formeln für das Mono- und das Dilacton, welche in einer sehr einfachen Beziehung zu den Formeln der Pulvinsäure und des Pulvinsäureanhydrides von Spiegel stehen.



Was die Frage betrifft, ob das Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure der Carbopyrotritarsäure entspricht, so ist zu bemerken, dass die beiden Säuren sich beim Erhitzen verschieden verhalten. Während nämlich letztere dabei unter Kohlensäureabspaltung eine einbasische Säure, die Pyrotritarsäure, liefert, so giebt die erstere ein in

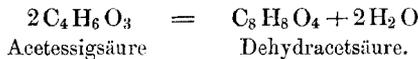
Ammoniak unlösliches Sublimat, welches also wahrscheinlich das Di-lacton ist. Wir haben diese Beziehungen noch nicht genauer untersucht, möchten aber darauf hinweisen, dass das Verhalten der Carbo-pyrotitritsäure den Gedanken nahe legt, es sei in ihr nicht ein γ -, sondern ein β -Lactonring vorhanden, von dem man nach Einhorn's Versuchen weiss, dass er leicht Kohlensäure abspaltet.



Bestätigt sich diese Vermuthung, so kann man erwarten, dass die Pyrotitritsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Lacton liefert, welches in Kohlensäure und Diallylen zerfallen kann.

§ II. Dehydrobenzoylessigsäure.

Kocht man Acetessigäther längere Zeit oder leitet seine Dämpfe durch ein glühendes Rohr, so entsteht bekanntlich Dehydracetsäure, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, nach folgender Gleichung:

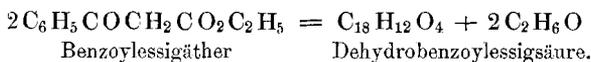
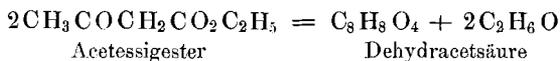


Da die Natur dieser Säure noch nicht hinreichend aufgeklärt ist, schien es von Interesse, das Verhalten des Benzoylessigäthers unter gleichen Bedingungen zu studiren.

Erhitzt man Benzoylessigäther in einem Reagensglas einige Zeit bis zu seinem Siedepunkt, so wird er anfangs bräunlich und zuletzt tief schwarz gefärbt unter Entwicklung von Dämpfen von Alkohol und Acetophenon. Unterbricht man die Operation nach 7—8 Minuten, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle gereinigt werden kann. Man erhält die Substanz auf diese Weise in Form langer, gelber Nadeln, welche bei $171\text{--}172^\circ$ schmelzen und auch in Aether und Chloroform leicht löslich sind. Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	73.97	73.76	73.85	73.64	73.49 pCt.
H	4.11	4.22	4.13	4.27	4.16 »

Der neue Körper ist eine Säure und steht zu dem Benzoylessigäther, der empirischen Formel nach, genau in derselben Beziehung, wie die Dehydracetsäure zum Acetessigäther:



In beiden Fällen findet die Abspaltung von 2 Molekülen Alkohol statt und man kann daher die beiden Säuren sich auch ebenso durch Austritt von 2 Molekülen Wasser aus 2 Molekülen Acetessigsäure oder Benzoylessigsäure gebildet denken.

Charakteristisch für die Säure sind die Farbenerscheinungen, welche sie mit concentrirter Schwefelsäure zeigt. In der Kälte löst sie sich mit olivengrüner Farbe darin auf, welche beim Erwärmen in ein prachtvolles Violett umschlägt, dessen Absorptionsspektrum den Indigostreifen zeigt. Beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung.

Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, das Silber-salz wird durch Fällen einer Lösung des Ammoniaksalzes mit Silber-nitrat als weisser, flockiger, lichtbeständiger Niederschlag erhalten von der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Ag}$.

	Berechnet	Gefunden
C	54.19	54.32 pCt.
H	2.75	3.08 »
Ag	27.0	26.65 »

Versetzt man eine Lösung des Ammoniaksalzes mit Eisenvitriol, so scheidet sich ein schwarzvioletter, amorpher Niederschlag ab; Eisen-chlorid bewirkt eine tief scharlachrothe Fällung.

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam wurden zwei krystallisirende Säuren $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ vom Schmelzpunkt 112° , und $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}$, Schmelzpunkt ca. $145\text{--}150^{\circ}$ unter Zersetzung, erhalten, welche wegen mangelhafter Ausbeute und schwieriger Reinigung noch nicht hinreichend untersucht worden sind. Schibbye ¹⁾ erhielt bei der Reduktion der Dehydracetsäure eine Säure $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$, welche also in ihrer Zusammen-setzung der ersten von uns erhaltenen entspricht.

¹⁾ Inaugural-Dissertation. Würzburg.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Alkalien auf die Dehydrobenzoylessigsäure, da dabei unter Wasseraufnahme eine Rückbildung der Benzoylessigsäure stattfindet. Wendet man eine höhere Temperatur an, so erhält man nur die Zersetzungsprodukte der Benzoylessigsäure, nämlich Acetophenon und Benzoësäure; lässt man dagegen die Dehydrobenzoylessigsäure in ziemlich concentrirter alkoholischer Kalilösung gelöst 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so kann man der mit Wasser verdünnten und mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Aether beträchtliche Mengen von fast reiner Benzoylessigsäure entziehen. Die Ausbeute ist so gut wie quantitativ, da 3 g Dehydrobenzoylessigsäure 3.15 g rohe und 2.8 g gereinigte Benzoylessigsäure lieferten.

Wir unterlassen es vorläufig, aus diesem Verhalten Schlüsse in Bezug auf die Natur der Dehydrobenzoylessigsäure zu ziehen, da unsere Versuche über dieselbe noch nicht abgeschlossen sind.

10. A. Weltner: Ueber die Einwirkung von Chlor- und Bromacetone, Acetophenonbromid und Phenylbromessigsäure auf Acetessigäther.

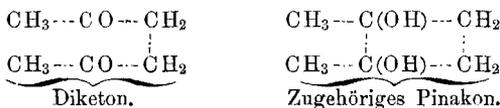
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im letzten Hefte dieser Berichte, S. 2865, theilt C. Paal Versuche über die Einwirkung von Acetophenonbromid auf Acetessigäther mit, welche zur Gewinnung eines Diketons geführt haben.

Auf Veranlassung von Prof. Zincke habe ich mich schon seit längerer Zeit mit Versuchen zur Darstellung von Diketonen¹⁾ beschäftigt

¹⁾ Die Diketone, in welchen die beiden Carbonyle durch $n(\text{CH}_2)$ getrennt sind, verdienen in mehrfacher Hinsicht ein besonderes Interesse. Durch Addition von Wasserstoff geben einige derselben vielleicht Pinakone, welche sich von einem Molekül des Diketons ableiten, z. B.:



Eine derartige Reaktion würde der Bildung der Hydrochinone aus den Chinonen entsprechen, sie könnte weitere Gesichtspunkte über die Beziehungen der letztgenannten Körper zu einander geben. Andererseits werden solche Diketone sich wahrscheinlich gegen Alkali ebenso verhalten wie diejenigen,