

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.

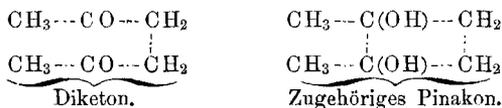
[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(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,

Verharzung ein. Die Analyse ergab 60.29 pCt. Kohlenstoff und 6.85 pCt. Wasserstoff, Zahlen, welche weder für die freie Säure, noch für das etwa entstandene Diketon resp. das Lacton stimmen. (Erstere verlangt 53.16 pCt. Kohlenstoff und 6.32 pCt. Wasserstoff, letzteres 63.15 pCt. Kohlenstoff und 8.77 pCt. Wasserstoff.)

Da das Produkt in Alkali gänzlich löslich war, so konnte kaum Diketon beigemischt sein, es konnte aber Lacton enthalten. Zur Zersetzung noch vorhandener Diketonsäure wurde mit Wasser erwärmt, wobei beträchtliche Verharzung eintrat, und dann destillirt; im Destillat konnte durch kohlen-saures Kali ein Oel abgeschieden werden, welches aber bei der Destillation innerhalb weiter Temperaturgrenzen übergieng, und dessen Menge zu weiteren Versuchen nicht ausreichte. Auch mit Barytwasser ist die vermeintliche Diketonsäure behandelt worden, aber auch hier trat Verharzung ein und liessen sich schliesslich nur geringe Mengen eines in Wasser löslichen, durch kohlen-saures Kali abscheidbaren Oeles gewinnen.

Die Versuche sind hier abgebrochen worden; sie zeigen, dass die entstehenden Körper leicht veränderlich sind und dass das Diketon schwer zu fassen sein wird. Die grösste Sorgfalt muss jedenfalls auf die Verseifung des Aethers gelegt werden, jede Erwärmung muss vermieden und möglichst verdünntes Alkali angewendet werden.

Acetophenonbromid und Acetessigäther.

Der Acetophenonacetessigäther lässt sich, wie dieses auch Paal beobachtet hat, ohne Schwierigkeit in hinreichend reinem Zustande mit Hilfe von Acetophenonbromid darstellen. Es ist aber zweckmässig, das Natriumalkoholat und das Bromid in mehreren Portionen dem Acetessigäther zuzusetzen, anderenfalls bildet sich stets durch Spaltung des Acetophenonacetessigäthers unter dem Einfluss des Alkoholats eine gewisse Quantität einer Säure, welche nach Abscheidung jenes Aethers durch Wasser der angesäuerten wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden kann; aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in kleinen, glänzenden Blättchen oder Nadeln, welche bei 115° schmelzen. Dieselbe Säure habe ich bei verschiedenen Spaltungen des Acetophenonacetessigäthers erhalten und für das normale Spaltungsprodukt desselben, für Benzoylpropionsäure, $C_6H_5---CO---CH_2---CH_2---COOH$, angesehen, welche auf anderem Wege zuerst von Burchka¹⁾, später von v. Pechmann²⁾ dargestellt worden ist. Eine Säure von gleichem Schmelzpunkt (114—115°) hat Paal aus dem Acetophenonacetessigäther durch

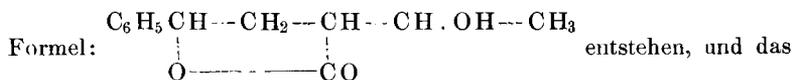
¹⁾ Diese Berichte XIV, 365.

²⁾ Diese Berichte XV, 889.

Einwirkung von alkoholischem Kali erhalten, für dieselbe aber nicht die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_3$, sondern $C_{12}H_{10}O_3$ gefunden, sodass ein genauer Vergleich mit der von mir beobachteten Säure nothwendig erscheint.

Was den Acetophenonacetessigäther anbetrifft, so habe ich denselben nach dem Waschen und Trocknen in Form einer gelblichen, öligen, nicht unzersetzt siedenden Flüssigkeit erhalten, welche jetzt, nach sechsmonatlichem Stehen, noch keine Spur von Krystallisation zeigt. Die Analyse ergab 67.28 pCt. Kohlenstoff und 7.07 pCt. Wasserstoff, während sich für die Formel $C_{14}H_{16}O_4$ 67.74 pCt. Kohlenstoff und 6.45 pCt. Wasserstoff berechnen.

Um die Verbindung weiter zu charakterisiren, habe ich sie in wässrig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, wobei die Flüssigkeit durch Essigsäure neutral oder schwach alkalisch gehalten wurde. Bei dieser Reaktion musste ein Oxylacton von der



ist in der That der Fall. Die mit viel Kaliumcarbonat versetzte Flüssigkeit giebt an Aether ein gelbliches, dickes Oel ab, welches nach 6 Monaten nicht fest geworden ist und die Zusammensetzung jenes Lactons hat.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$
C	70.28	69.90 pCt.
H	6.85	6.73 »

Das Verhalten ist das eines Lactons, in kohlensauren Alkalien unlöslich, in Alkalien und in Barytwasser löslich. Die Barytsalzlösung gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag, der etwas mehr Silber enthielt, als das Silbersalz der entsprechenden Oxysäure verlangt.

Die Spaltung des Acetophenonacetessigäthers resp. der freien Säure in das Diketon, $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} CH_2 \text{---} CH_2 \text{---} CO \text{---} CH_3$, und Kohlensäure habe ich auf verschiedene Weise auszuführen versucht. Die freie Säure wurde durch Verseifen mit kalter, verdünnter Kalilauge erhalten, Krystallisation aber nicht beobachtet; eine glatte Spaltung derselben gelang nicht. Verdünnte alkoholische Kalilauge scheidet reichlich kohlensaures resp. äthylkohlensaures Kali ab und hoffte ich so das Diketon zu erhalten, die aus der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser ausgefällte Substanz hatte aber nicht die Zusammensetzung desselben. Die besten Resultate wurden beim Kochen des Aethers mit verdünnter Salzsäure erhalten, aber auch hier entsteht viel harziges Produkt, von dem das vermeintliche Diketon durch andauerndes Destilliren im Dampfstrom getrennt wurde.

Getrocknet bildete es ein bräunlich gelbes, in verdünntem Alkali unlösliches Oel, beim Destilliren im Vacuum zersetzte es sich. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{12}O_3$
C	75.49	75.00 pCt.
H	6.41	6.81 »

Annähernd rein scheint demnach auf diese Weise das Diketon oder eine isomere Verbindung zu erhalten zu sein. Das Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff lässt aber Zweifel aufkommen, ob ich wirklich das Diketon resp. das isomere Lacton unter Händen hatte.

In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht, färbt sich die Flüssigkeit in dem Maasse als sie alkalisch wird allmählich tief braunroth; bei weiterer Einwirkung verschwindet diese Farbe und man erhält eine farblose Lösung, aus welcher Säuren weisse krystallinische Flocken in grosser Menge abscheiden. Durch Umkrystallisiren aus heissem verdünnten Alkohol und Entfärben mit Thierkohle wurden dieselben gereinigt und bildeten feine weisse glänzende Nadelchen, welche bei 179° schmolzen; beim Abkühlen erstarrte die Substanz und schmolz dann bei 169° ¹⁾.

Die Analyse ergab Zahlen, welche merkwürdigerweise auf die Formel: $C_{12}H_{10}O_3$ oder $C_{12}H_{12}O_3$ passen.

	Gefunden		Berechnet für	
			$C_{12}H_{10}O_3$	$C_{12}H_{12}O_3$
C	70.63	70.23	71.28	70.58 pCt.
H	5.35	5.53	4.95	5.88 »

Die Verbindung ist eine gut charakterisirte Säure; sie löst sich leicht in verdünnten Alkalien, in kohlenurem Alkali, in Barytwasser; die Lösung in concentrirter Natronlauge scheidet sehr bald glänzende Nadeln des Natronsalzes ab, das in Wasser leicht löslich ist. Das Silbersalz bildet einen weissen in Wasser unlöslichen Niederschlag.

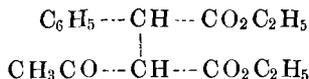
Um zu prüfen, ob die Säure eine Hydroxylgruppe enthält, wurde sie mit Essigsäureanhydrid gekocht und der Ueberschuss desselben auf dem Wasserbade verdunstet. Der Rückstand war in Alkalien unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich; er krystallisirte daraus in schönen glänzenden Nadeln, welche bei 139° schmolzen. Eine mit wenig Substanz (0.0942 g) ausgeführte Analyse ergab: 74.05 pCt. und 5.37 pCt. Wasserstoff; darnach kann ein einfacher Eintritt von Acetyl nicht stattgefunden haben, es scheint gleichzeitig Wasser abgespalten zu sein.

Es bedarf jedenfalls noch weiterer Versuche, ehe entschieden werden kann, ob der von mir erhaltene Körper das gesuchte Diketon

¹⁾ Wahrscheinlich ist die Verbindung trotz mehrmaligen Umkrystallisirens nicht ausreichend rein gewesen.

ist; eine Isonitroverbindung, die Paal aus seinem Keton dargestellt hat, konnte ich aus Mangel an Substanz bis jetzt nicht darstellen.

Phenylbromessigsäureäther und Acetessigäther. Der bei der Einwirkung von Phenylbromessigäther auf Natracetessigäther entstehende Phenylacetbernsteinsäureäther:

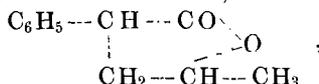


ist schon von Rügheimer¹⁾ dargestellt worden; er hat denselben durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge zu Phenylbernsteinsäure zersetzt. Mir kam es darauf an, gerade diese Zersetzung zu vermeiden und durch Abspaltung einer Carboxylgruppe zu der Keton-

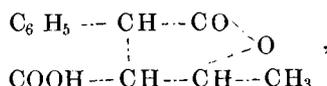
säure: $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---COOH}$ zu gelangen. Letztere hoffte ich durch $\text{CH}_3\text{---CO}\cdot\text{CH}_2$

geeignete Oxydation in das Diketon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CH}_2\text{---CO---CH}_3$, welches, als ich meine Versuche begann, noch unbekannt war, überführen zu können.

Die Ketonsäure, sowie die Phenylacetbernsteinsäure werden dann noch Interesse in Bezug auf Wasserstoffaddition haben; aus der ersteren Verbindung musste das Lacton,

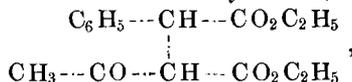


aus der zweiten die Lactonsäure,



entstehen; beide Verbindungen habe ich berücksichtigt.

Phenylacetbernsteinsäureäthyläther,



kann leicht durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Benzol und Ligroin rein erhalten werden. Farblose, glänzende Blättchen, welche bei 75—76° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
C	65.13	65.75 pCt.
H	6.92	6.85 »

Die freie Säure lässt sich aus dem durch Verseifung in der Kälte erhaltenen Kalisalz abscheiden; sie krystallisirt in grossen, büschelig vereinigten Blättern und schmilzt bei 120—121°.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 430.

Das Kalisalz bildet schöne, glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln, welche sich ausscheiden, wenn die Verseifung mit alkoholischem Kali erfolgt.

	Gefunden	Berechnet
K	25.57	25.00 pCt.

Der saure Aether,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---COOC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CO---CH---COOH} \end{array}$$
, entsteht in

kleiner Menge neben dem neutralen Aether und kann aus der wässrigen Salzlösung nach dem Ansäuern mit Aether ausgezogen werden. Aus heissem Wasser krystallisirt er in feinen Nadeln, welche bei 132.5° schmelzen; bei 150° verliert er Kohlensäure¹⁾.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	63.43	63.40	63.63 pCt.
H	6.26	6.33	6.66 »

Die Ketonsäure,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---CH---COOH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{---CO---CH}_2 \end{array}$$
, bildet sich aus

dem sauren oder neutralen Aether beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder mit Barytwasser; Phenylbernsteinsäure wurde hierbei nicht beobachtet. Aus heissem Wasser krystallisirt die Säure in gefiederten, zu Büscheln vereinigten Blättern, welche bei 126° schmelzen; in Alkohol, Aether u. s. w. ist sie leicht löslich.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	68.32	68.39	68.75 pCt.
H	6.53	6.40	6.25 »

Von Salpetersäure wird die Ketonsäure oxydirt, es entstehen feste, in Alkalien lösliche Produkte, aus denen aber bis jetzt ein Diketon nicht abgeschieden werden konnte. Die Versuche sollen aber fortgesetzt und auch andere Oxydationsmittel versucht werden.

Von den Salzen der Ketonsäure ist namentlich das Zinksalz charakteristisch; es krystallisirt aus heissem Wasser in langen, weissen Nadeln. Das Silbersalz bildet einen weissen, flockigen Niederschlag. Das Kupfersalz ist grün, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Calcium- und Baryumsalze sind leicht löslich und krystallisiren nicht.

¹⁾ Das Natronsalz des isomeren, sauren Aethers erhält man bei der Einwirkung von phenylbromessigsäurem Natron auf Natracetessigäther. Aus dem Salz abgeschieden, schmilzt der Aether bei 128°; er ist noch nicht untersucht worden.

