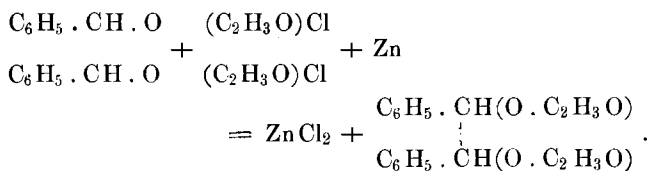
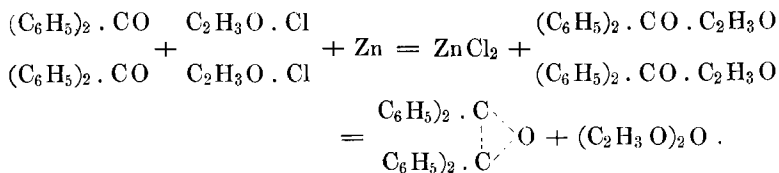


Vor einiger Zeit zeigte ich, dass durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd und Zinkstaub Hydrobenzoïnbiacetat entsteht und drückte diesen Vorgang durch folgende Gleichung aus:



Die glatte Bildung von α - resp. β -Benzpinakolin macht es wahrscheinlich, dass in dem oben beschriebenen Falle die Reaktion in analoger Weise verläuft, dass sich also intermediär das unbeständige Benzpinakonbiacetat bildet, welches sogleich in α -Benzpinakolin und Essigsäureanhydrid zerfällt. (Der Geruch an Essigsäureanhydrid macht sich in der That bemerkbar.)



Im Ueberschuss vorhandenes Acetylchlorid verwandelt hierauf das α -Benzpinakolin in β -Benzpinakolin.

Berlin, Organ. Laborat. d. techn. Hochschule.

231. C. Paal: Ueber die Derivate des Acetophenonacetessigäthers.

(Eingegangen am 16. April.)

Vor Kurzem theilte ich mit ¹⁾, dass durch Verseifen des Acetophenonacetessigäthers, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit kalter,



verdünnter Kalilauge unter Kohlensäureabspaltung ein Doppelketon $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (Acetophenonacetone) und durch Einwirkung von alkoholischem Kali eine Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ entstehe. Ich habe die Untersuchung dieser beiden Verbindungen fortgesetzt und, obwohl die Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, theile ich doch die bis jetzt erhaltenen Resultate mit.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2865.

tate mit, da auch von anderer Seite auf diesem Gebiete gearbeitet wird. A. Weltner¹⁾ hat kurz nach meiner ersten Mittheilung berichtet, dass er durch Kochen des Acetophenonacetessigäthers mit verdünnter Salzsäure und nachfolgende Destillation eine Substanz erhalten habe, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Acetophenonaceton besitzt und durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung in eine Säure $C_{12}H_{10}O_3$ oder $C_{12}H_{12}O_3$ vom Schmelzpunkt 179^0 übergehe. Demgegenüber bemerke ich, dass das von mir dargestellte Doppelketon sich von dem Weltner'schen Körper wesentlich dadurch unterscheidet, dass es mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist, durch Kochen mit Wasser verändert wird und bei der Behandlung mit Natriumamalgam in der Wärme wie in der Kälte verharzt. Es ist mir nicht gelungen, in der alkalischen Lösung eine Säure nachzuweisen. Auch bei der Behandlung mit alkoholischem Kali tritt Verharzung ein.

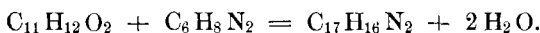
Das Doppelketon giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion und verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Orthonitrobenzoylaceton hat Gevekoht²⁾ eine Verbindung erhalten, in welcher unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser zwei Phenylhydrazinreste an Stelle der beiden Ketonsauerstoffe getreten sind.

Das von mir dargestellte Doppelketon zeigt gegen Phenylhydrazin ein etwas anderes Verhalten. Vermischt man die Substanz mit überschüssigem Phenylhydrazin, so tritt unter Wasserabspaltung starke Erwärmung ein. Man beendet die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, bis die Masse anfängt, krystallinisch zu werden. Nach kurzer Zeit erstarrt dieselbe vollständig. Durch Behandeln mit Alkohol entfernt man ein braunes Harz. Der neue Körper ist äusserst schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man ihn in gelben glänzenden Blättchen, welche scharf zwischen 154 und 155^0 schmelzen. Die Analyse ergab, dass denselben die Formel $C_{17}H_{16}N_2$ zukommt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$
C	81.99	82.26 pCt.
H	6.73	6.45 »
N	11.03	11.28 »

Die Reaktion ist demnach in der Weise verlaufen, dass nur ein Molekül Phenylhydrazin eingewirkt hat, aber beide Ketonsauerstoffe als Wasser ausgetreten sind:



¹⁾ Diese Berichte XVII, 66.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 333.

Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung zersetzt, dabei tritt jedoch fast vollständige Verharzung ein. Nur eine geringe Menge eines in Nadeln krystallisirenden Körpers wurde der Flüssigkeit durch Aether entzogen. Die Substanz konnte aber durch Umkrystallisiren von dem anhängenden Harz nicht befreit werden.

Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel kann dem Acetophenonaceton leicht ein Molekül Wasser entzogen werden. Das Doppelketon geht dabei in einen mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Körper von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen über. Man stellt denselben am besten in folgender Weise dar: Das vollkommen getrocknete Doppelketon wird mit seinem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen gelassen. Die Flüssigkeit versetzt man mit Kalilauge in geringem Ueberschuss und destillirt im Wasserdampfstrom. Die Substanz erstarrt in der Vorlage und im Kühler krystallinisch. Dieselbe ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfließlich in Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Beim langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhält man die Verbindung in mehrere Centimeter langen glänzenden Nadeln von schwach phenolartigem Geruch, welche bei $41-42^{\circ}$ schmelzen und zwischen $235-240^{\circ}$ unzersetzt destilliren.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O$
C	83.25	83.54 pCt.
H	6.50	6.33 »

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O$
Dampfdichte:	5.43	5.47 pCt.

Nach den Resultaten der Analyse und der Dampfdichtebestimmung kommt der neuen Substanz die Formel $C_{11}H_{10}O$ zu. Sie ist also aus dem Doppelketon durch Verlust eines Moleküls Wasser entstanden. Die Verbindung verwandelt sich bei längerem Stehen in ein gelbes Oel. Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird sie selbst bei mehrtägiger Einwirkung in der Wärme nicht verändert. Hydroxylamin und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung. Phosphorpentachlorid verharzt die Substanz. Setzt man zu einer Lösung derselben in Schwefelkohlenstoff Brom, so entwickelt sich augenblicklich Bromwasserstoff. Es ist daher anzunehmen, dass die Verbindung keine doppelte Bindung enthält. Durch Oxydation mit Chromsäure bildet sich Benzoësäure in fast theoretischer Menge. Bei der Destillation über glühenden Zinkstaub wird die Substanz nur zum geringsten Theile reduziert. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr erhält man einen mit Wasserdämpfen flüchtigen Kohlenwasserstoff, der bei $210-220^{\circ}$ siedet. Die bisher dargestellte Menge derselben war zur weiteren Untersuchung nicht ausreichend.

Neben der eben beschriebenen Verbindung entsteht durch Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das Acetophenonaceton noch ein anderer mit Wasserdämpfen weit weniger flüchtiger Körper, welcher sich bei der Destillation im Wasserdampfstrom, nachdem die flüchtigere Substanz übergegangen, in feinen Nadeln im Kühlrohr absetzt. Derselbe ist leicht in Alkohol, aber schwierig in Schwefelkohlenstoff löslich, durch welches Mittel sich die Trennung der beiden aus dem Doppelketon entstehenden Verbindungen leicht bewerkstelligen lässt. Aus Alkohol erhält man die Substanz in langen feinen weissen Nadeln, welche an der Luft verwittern. Durch Trocknen bei 85° , wobei die Krystalle sich verflüssigen, erhält man den Körper wasserfrei. Beim Erkalten erstarrt derselbe grossblättrig. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei $82-83^{\circ}$. Die Analyse ergab, dass die Substanz mit der vorher beschriebenen isomer ist.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O$
C	83.70	83.54 pCt.
H	6.48	6.33 »

Die Substanz ist nicht unzersetzt flüchtig; von einer Dampfdichtebestimmung musste daher Abstand genommen werden. In kochendem Schwefelkohlenstoff gelöst addirt der Körper Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung. Mit Phenylhydrazin verbindet er sich beim Erwärmen unter Wasserabspaltung und auf Zusatz von Alkohol scheiden sich alsdann goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt $154-155^{\circ}$ ab. Dieselben sind identisch mit dem oben beschriebenen Körper von der Formel $C_{17}H_{16}N_2$.

Hieraus ergibt sich, dass das Doppelketon 1 Molekül Wasser in verschiedener Weise verlieren kann. Zu einem endgültigen Urtheil über die genauere Constitution dieser Verbindungen reichen aber die vorliegenden Thatsachen noch nicht aus.

Wie schon in der früheren Mittheilung (l. c.) erwähnt entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Acetophenonacetessigäther eine neue Säure $C_{12}H_{10}O_3$, welche leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff ist. Aus stark verdünntem Alkohol krystallisirt sie in feinen Nadeln, welche manchmal Krystallwasser enthalten, dann an der Luft verwittern, und unscharf bei $115-120^{\circ}$ schmelzen. Aus Benzol erhält man die Säure auf Zusatz von Petroläther in grossen Krystallen vom Schmelzpunkt $113-114^{\circ}$.

Aus Benzol umkrystallisirte Säure ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$
C	71.09	71.28 pCt.
H	5.00	4.95 »

Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zerfällt sie in Benzoësäure, Essigsäure und Kohlensäure. Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Rohr erhielt ich einen, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen bei 220° siedenden Kohlenwasserstoff. Derselbe enthielt noch eine geringe Menge einer Sauerstoffverbindung.

	Gefunden
C	89.37 pCt.
H	9.57 »

Sieht man von der geringen Beimengung sauerstoffhaltiger Substanz ab, so dürfte dem Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}$ zukommen.

Die Säure addirt in Essigsäure gelöst Brom. Durch Acetylchlorid wird sie nicht verändert. Mit Hydroxylamin verbindet sie sich zu einer Isonitrososäure vom Schmelzpunkt 152° und ist daher höchst wahrscheinlich eine Ketonsäure.

Durch Kochen mit Salzsäure erhält man eine bei 179.—180° schmelzende Säure.

Das Kaliumsalz $C_{12}H_9O_3K$ krystallisirt aus Wasser in zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Sie zersetzen sich bei 100°. Wasserfrei erhält man das Salz aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln. In überschüssigem Alkali ist es fast unlöslich.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_9O_3K$
K	15.88	16.25 pCt.

Das Ammoniumsalz $C_{12}H_9O_3NH_4$ wird erhalten durch Auflösen der Säure in überschüssigem Ammoniak. Es ist in letzterem sehr schwer löslich und krystallisirt wasserfrei in zu grossen Büscheln vereinigten Kryställchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9O_3NH_3$
NH ₃	7.83	7.76 pCt.

Calcium-, Baryum- und Strontium-Chlorid erzeugen in der wässrigen Lösung des Kaliumsalzes unlösliche weisse Niederschläge. Kupferacetat bringt darin einen blaugrünen Niederschlag hervor, der sich beim Erhitzen zersetzt.

Das Silbersalz ist ganz unbeständig. Der Aethyläther, $C_{12}H_9O_3C_2H_5$, erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure ist ein gelbliches Oel von schwach ätherischem Geruch, welches in kleinen Mengen fast unzersetzt destillirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_9O_3C_2H_5$
C	72.96	73.04 pCt.
H	6.18	6.08 »

Die Fortsetzung dieser Untersuchung wird es mir hoffentlich ermöglichen, die Constitution der vorstehend beschriebenen Verbindungen und namentlich einen etwaigen Zusammenhang derselben mit dem Naphtalin genauer festzustellen.

Berlin, Org. Laborat. d. techn. Hochschule.

232. C. Liebermann und S. Kleemann: Ueber Methylpropylessigsäure.

(Eingegangen am 16. April.)

Die Capronsäure, welche Scheibler und der Eine von uns¹⁾ bei der Reduktion des Saccharins mit HJ erhielten, haben dieselben bis auf eine geringe Verschiedenheit im Bleisalz mit derjenigen Capronsäure identificirt, welche Saytzeff²⁾ als Methylpropylessigsäure bezeichnet hat. Sowohl wegen des kleinen Unterschiedes im Bleisalz, als weil Saytzeff zu der Constitutionserkenntniss seiner Säure auf einem immerhin etwas weiteren Wege gelangt, schien es uns wünschenswerth, zum Vergleich Methylnormalpropylessigsäure aus dem Acetessigester darzustellen. Auf diesem jetzt so viel betretenen Wege ist diese Verbindung sonderbarer Weise bisher nicht dargestellt worden. Das Resultat entsprach durchaus der Erwartung. Die Säure aus Acetessigester wurde mit der aus Saccharin dargestellten wie mit der von Saytzeff beschriebenen und mit derjenigen identisch befunden, welche Kelbe³⁾ und Warth aus Harzölen extrahirten.

Acetessigester wurde zuerst in der üblichen Weise in Methylacetessigester verwandelt und dieser, nachdem er durch Trocknen mit Natriumsulfat und Fractioniren gereinigt worden war, mit den molecularen Mengen Normalpropyljodür und Natriumalkoholat 6 Stunden am aufsteigenden Kühler erhitzt. Die Hauptmenge des Alkohols wurde aus dem Reaktionsgemisch abdestillirt, der Rückstand in Wasser gegossen und das gelbbraun gefärbte Oel abgehoben. Aus der wässerigen Flüssigkeit liessen sich durch Extraktion mit Aether noch erhebliche Mengen des Esters gewinnen. Nach dem Trocknen des Oeles mittelst Natriumsulfat ging es grösstentheils zwischen 210 und 216° über. Aus dieser Fraktion wurde reiner Methylnormalpropylacetessigester durch erneute Destillation als bei 214° siedende, farblose, dem

¹⁾ Liebermann und Scheibler, diese Berichte XVI, 1821.

²⁾ Liebig's Annalen Bd. 193, 354.

³⁾ Diese Berichte XV, 308.