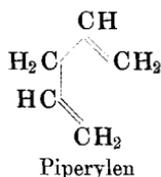
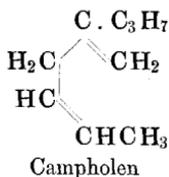


obigen erscheinenden Formeln des Campholens und Piperylens hervortreten:



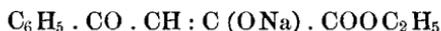
Die Untersuchungen Goldschmidt's über das Campholen werden ein Prüfstein dieser Ansicht sein, welche die beiden Kohlenwasserstoffe in dem einfachen Verhältniss der Homologie erscheinen lässt.

201. E. Brömme und L. Claisen: Ueber die Einwirkung des Oxaläthers auf Acetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März 1888.)

Wie früher¹⁾ mitgetheilt wurde, wirken Acetophenon und Oxaläther bei Gegenwart selbst sehr verdünnten alkoholischen Natriumäthylats leicht und schon in der Kälte aufeinander ein, indem sie bei Anwendung gleicher Moleküle der Reactionscomponenten zu dem Natriumsalz des Acetophenonoxaläthers oder Benzoylbrenztraubensäureäthers

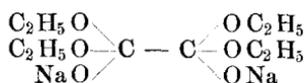


zusammentreten. Die Eigenschaften dieses Aethers und sein Verhalten gegen Eisenchlorid, Kupferacetat, Ammoniak, Anilin und Phenylhydrazin sind bereits beschrieben worden, ebenso sein Verhalten gegen Alkalien, durch welche er beim Erwärmen leicht in oxalsaures Salz und Acetophenon zurückgespalten wird. In der That hält es, wie wir uns durch neuere Versuche überzeugt haben, schwer, in wässerig-alkoholischer Lösung eine glatte Verseifung des Aethers zu erzielen; eine Lösung, welche auf 1 Molekül des Aethers 1 Molekül Natron enthält, bleibt bei längerem Stehen in der Kälte ziemlich unverändert, während sie, auf dem Wasserbade erwärmt, grösstentheils der oben

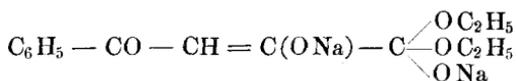
¹⁾ Beyer und Claisen, diese Berichte XX, 2178.

erwähnten Zersetzung unterliegt und nur wenig benzoylbrenztraubensaures Salz entstehen lässt. Bessere Resultate wurden durch Erwärmen des Aethers mit absolut alkoholischem Kali gewonnen, wobei nach kurzem Erhitzen eine Lösung erhalten wurde, welche auf Zusatz von Wasser fast klar blieb und mit Salzsäure einen reichlichen Niederschlag der Diketonsäure $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ abschied.

Viel leichter kann diese Säure direct in der Weise gewonnen werden, dass man auf ein Gemenge gleicher Moleküle Oxaläther und Acetophenon eine alkoholische Lösung von zwei Atomen Natrium (also doppelt so viel wie bei der Bereitung des Aethers) einwirken lässt. Auch hier erstarrt die Mischung sehr bald zu einer halbfesten Masse, welche nach Auflösen in Wasser und Zufügen von Salzsäure in reichlicher Menge die Ketonsäure abscheidet. Da der Benzoylbrenztraubenäther, wie erwähnt, in der Kälte durch Alkalien nur sehr langsam verändert wird, wird man sich den Vorgang wohl so vorzustellen haben, dass der Oxaläther mit 2 Molekülen Natriumäthylat zu dem Additionsproduct



zusammentritt, welches letzteres sich mit dem Acetophenon zu dem Körper



verbindet; dieser wird dann durch die Behandlung mit Wasser in Alkohol und natriumbenzoylbrenztraubensaures Salz $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(ONa) \cdot COONa$ zerlegt, in derselben Weise, wie die früher beschriebene Doppelverbindung von Benzoäther und Natriumäthylat durch kaltes Wasser fast vollständig in Alkohol und benzoësaures Salz zerfällt. — Für die Darstellung der Säure hat es sich am zweckmässigsten erwiesen, die Mischung von Oxaläther (1 Molekül) und Acetophenon (1 Molekül) zu der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von Natrium (2 Atome) in Alkohol ziemlich rasch zufließen zu lassen und dann noch eine halbe Stunde zu erwärmen; die so entstandene halbfeste Masse wird entweder durch Absaugen oder besser noch durch Abdampfen in einer Schale auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, in kaltem Wasser gelöst und zunächst mit Essigsäure angesäuert, wobei sich etwas Benzoylbrenztraubensäureäther so wie manchmal auch kleine Mengen des gleich zu beschreibenden Oxalyldiacetophenons abscheiden. Die aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure gefällte Säure wird abgesaugt, getrocknet und einigemal mit Chloroform ausgekocht, bis der Rückstand den richtigen Schmelzpunkt (156°) zeigt. Aus 100 g Acetophenon wurden in der Regel

120—130 g Säure, also ca. 70 pCt. der theoretischen Ausbente, erhalten.

Die Säure, welche in Alkohol und Holzgeist leicht, in Benzol schwierig, in Wasser sehr schwer löslich ist, krystallisirt aus der mit Wasser versetzten heissen alkoholischen oder eisessigsäuren Lösung beim Erkalten in kurzen weissen Prismen, welche bei 156—158° unter Zersetzung und Kohlensäureabspaltung schmelzen; einige Zeit auf diese Temperatur erhitzt, hinterlässt sie ein Oel, das wahrscheinlich aus dem Benzoylaldehyd oder Condensationsproducten desselben besteht und mit dessen Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Die lufttrockene Säure enthält ein Molekül Wasser, welches bei 90—100° entweicht und wohl, entsprechend der Formel



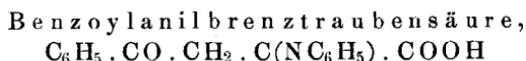
chemisch gebunden ist.

	Gewichtsverlust bei 90°		Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$
H_2O	8.32	8.53	8.57 pCt.

Die Benzoylbrenztraubensäure ist, wie zu erwarten, eine sehr starke Säure, die selbst von Alkaliacetaten (namentlich beim Erwärmen) ziemlich reichlich gelöst wird, während andererseits ihre Alkalisalze nur durch einen grossen Ueberschuss von Essigsäure¹⁾ partiell zerlegt werden. Mit Alkalien scheint sie zwei Reihen von Salzen zu bilden, neutrale Salze mit 1 Atom Metall, deren Lösungen farblos, und basische Salze mit 2 Metallatomen, deren Lösungen gelb gefärbt sind. Die ersteren sind beim Kochen mit Wasser relativ beständig, während die letzteren dabei rasch in oxalsaures Salz und Acetophenon zerfallen. Das neutrale Natriumsalz scheidet sich als weisser, fast alkoholunlöslicher Niederschlag ab, wenn man der alkoholischen Lösung der Säure alkoholisches Natriumäthylat zufügt. Seine wässrige Lösung giebt mit fast allen Metallsalzen (ausser Magnesiumchlorid) Niederschläge; charakteristisch ist namentlich der durch Eisenvitriol erzeugte tiefdunkelblaue Niederschlag, der indess rasch graublau und dann bräunlich wird; in sehr verdünnter Lösung wird durch wenig Eisenvitriol eine schöne dunkelviolett-rothe, übrigens auch rasch missfarbig werdende Färbung hervorgerufen. Recht charakteristisch ist auch das Quecksilbersalz,

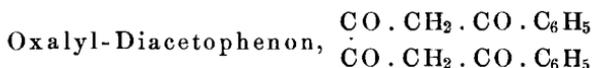
¹⁾ Offenbar bildet sich ein Gleichgewichtszustand, in welchem, abhängig von der Menge, beide Säuren theils in freiem Zustande, theils an Alkali gebunden vorhanden sind. Aus einer mit genügend viel Essigsäure versetzten Lösung des Natriumsalzes kann alle Benzoylbrenztraubensäure mit Aether ausgeschüttelt werden, weil hier, bei der fortwährenden Entfernung der freigemachten Säure durch den Aether, die Zersetzung des Salzes durch die Essigsäure bis zum Ende durchgeht.

welches sich auf Zufügen von Sublimatlösung (aus stark verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit) in feinen, farblosen, glänzenden Prismen abscheidet.



kann leicht durch mehrstündiges Erwärmen der alkoholischen Lösung der Säure mit 1 Molekül Anilin auf dem Wasserbade erhalten werden und scheidet sich beim Erkalten in citronengelben, bei 168—170° unter Zersetzung schmelzenden ¹⁾ Prismen ab.

	Gefunden	Berechnet
N	5.33	5.24 pCt.



Dieses schön krystallisirende, in seinem Aussehen lebhaft an die Chinone erinnernde Tetraketone, welches zu dem kürzlich entdeckten Diacetyl in naher Beziehung steht und als ein dibenzoylirtes Diacetyl betrachtet werden kann, bildet sich, wenn man alkoholfreies Natriumäthylat (2 Mol.) mit ganz trockenem Aether übergiesst und unter sorgfältigster Eiskühlung zunächst Acetophenon (2 Mol.) und darauf Oxaläther (1 Mol.) zufügt. Das nach mehrtägigem Stehen abgeschiedene gelbe Salz wird abgesaugt, in Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Tetraketone entweder durch vorsichtigen Zusatz von Essigsäure (bis zur sauren Reaction) oder durch lange fortgesetztes Einleiten von Kohlensäure abgeschieden. Die Ausbeute ist in diesem Falle weniger gut und beträgt nur gegen 30 pCt. des angewandten Acetophenons. Die Analysen der aus heissem Eisessig oder Chloroform umkrystallisirten und darauf bei 100° getrockneten Substanz zeigten, dass in der That das erwartete Condensationsproduct aus 2 Molekülen Acetophenon und 1 Molekül Oxaläther von der Formel $C_{18}H_{14}O_4$ entstanden war: ²⁾

	Gefunden				Berechnet
C	73.26	73.20	73.36	73.20	73.47 pCt.
H	4.88	5.03	4.92	4.93	4.76 »

Der Körper schmilzt bei 179—180°; in Alkohol, Aether und Ligroin ist er sehr wenig, etwas reichlicher in siedendem Benzol, am

¹⁾ Der Schmelzpunkt dieser Säure ist merkwürdiger Weise fast derselbe wie der der γ -Phenylchinaldinsäure, deren Bildung wir eigentlich erwartet hatten.

²⁾ Der Körper ist äusserst schwer verbrennlich, so dass es nöthig ist, ihn mit chromsaurem Blei im Mörser aufs innigste zu verreiben. Bei Verbrennungen im Platinschiffchen wurden stets 1—2 pCt. Kohlenstoff zu wenig erhalten.

leichtesten in heissem Eisessig und Chloroform löslich, aus welchem letzteren Lösungsmitteln er sich beim Erkalten in glänzenden, oft mehrere Centimeter langen Prismen von gelber Farbe abscheidet. In Alkalien, in Kalilauge leichter wie in Natronlauge, löst er sich mit gelber Färbung und wird durch Säuren wieder abgesehen; beim Kochen der alkalischen Lösung wird er allmählich unter Rückbildung von Acetophenon zersetzt. Mit alkoholischem Eisenchlorid giebt er eine intensiv dunkelbraunrothe Färbung.

202. L. Claisen und L. Fischer: Ueber den Benzoylaldehyd.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 27. März.)

Vor einiger Zeit ¹⁾ theilten wir mit, dass der aus Acetaldehyd und Benzöäther, wie es scheint, nicht darstellbare Benzoylaldehyd $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COH$ ziemlich leicht aus Ameisenäther und Acetophenon erhalten werden kann, wenn man diese Körper bei Gegenwart alkoholischen Natriumäthylats auf einander einwirken lässt, wobei sich nach einiger Zeit das Natriumsalz des Ketoaldehyds



als weisse körnig-krystallinische Masse abscheidet.

Der damals gegebenen Vorschrift zur Darstellung dieses Salzes haben wir nur noch beizufügen, dass man, da die Abscheidung ziemlich langsam erfolgt, die unter Eiskühlung bereitete Mischung zweckmässig einige (2—3) Tage an einem kühlen Orte stehen lässt, dann absaugt und die Mutterlauge durch Auswaschen erst mit Alkohol und darauf mit Aether verdrängt. Die Ausbeute ist eine ziemlich gute und beträgt circa 90 pCt. vom Gewichte des angewandten Acetophenons ²⁾.

In trockenem Zustande ist dieses Salz ziemlich beständig und kaum in gutverschlossenen Gefässen lange Zeit ohne Zersetzung auf-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2191.

²⁾ Viel rascher und fast augenblicklich erfolgt die Bildung dieses Salzes, wenn alkoholfreies Natriumäthylat mit trockenem Aether übergossen und unter sorgfältiger Abkühlung die Mischung von Acetophenon und Ameisenäther zugefügt wird. Dieses Salz ist indessen nicht so rein wie das auf obige Weise bereitete und enthält stets ameisensaures Natrium beigemischt.