

573. C. Paal und A. Hoermann: Ueber einen neuen  
Triketonsäureäther.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 11. December.)

Vor ungefähr sechs Jahren berichtete der Eine von uns über den Acetophenonacetessigäther<sup>1)</sup> (Phenacylacetessigäther) und über das aus demselben durch Verseifung entstehende Acetophenonaceton (Phenacylaceton). Die Verseifung geschah durch Behandlung des Esters mit verdünntem, wässrigem Kali. Hierbei wurde beobachtet, dass die Umsetzung keine ganz vollständige war. Jedesmal hinterblieb ein halbfester, unlöslicher Rückstand, jedoch nur in geringer Menge. Die Rückstände wurden gesammelt, bis endlich eine zur Untersuchung genügende Menge vorhanden war. Sie bestanden aus einer öldurchtränkten, krystallinischen Masse, die bei Behandlung mit kaltem Alkohol ein weisses Pulver hinterliess. Das in den Alkohol übergegangene Product wurde nicht weiter untersucht. Beim Umkrystallisiren des festen Körpers stellte sich heraus, dass derselbe ein Gemenge zweier Verbindungen darstelle, die sich auf mechanischem Wege von einander trennen lassen. Das Hauptproduct erwies sich als der Ester einer Triketonsäure. Die andere Substanz, die Brom enthält, konnte der geringen Menge wegen nicht eingehender untersucht werden (s. u.). Der Ester dagegen wurde mit Sicherheit als Diphenacylacetessigäther erkannt. Derselbe giebt mit Phenylhydrazin ein Dihydrason. Durch Behandlung mit Hydroxylamin entstehen, je nach den Versuchsbedingungen, ein Mono-, Di- und Trioxim.

Durch Verseifung erhielten wir die von Paal und Kues<sup>2)</sup> entdeckte Diphenacylessigsäure, die durch Ueberführung in das Hydrason und in die von Paal und Strasser<sup>3)</sup> dargestellte  $\alpha$ -Diphenylpyridin- $\gamma$ -carbonsäure identificirt wurde.

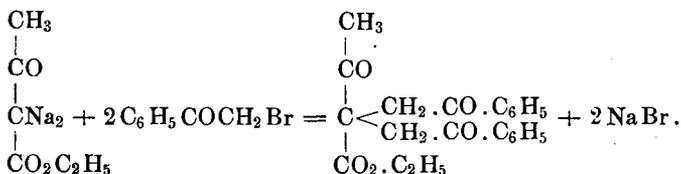
Der neue Ester verdankt seine Entstehung offenbar einem analogen Vorgange, wie er sich bei der Bildung des Diphenacylmalonsäureäthers (loc. cit.) abspielt. Mischt man äquimoleculare Mengen Natriumalkoholat, in Alkohol gelöst, mit Acetessig- oder Malonsäureäther, so entstehen, der Hauptmenge nach, die betreffenden Mononatriumverbindungen. Daneben finden sich aber stets in mehr oder minder grosser Menge die durch Umlagerung entstandenen Dinatriumverbindungen und die regenerirten freien Ester. Durch Einwirkung von Phenacylbromid auf diese Natriumverbindungen entstehen einer-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2865.

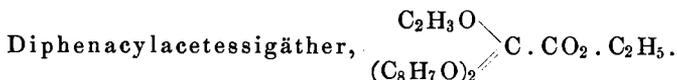
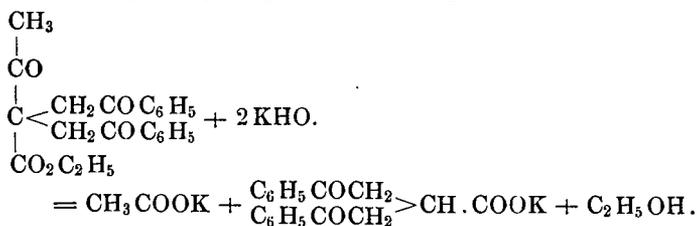
<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 3144.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 2756.

seits Monophenacyl-, andererseits Diphenacylderivate. Die Bildung des Diphenacylacetessigäthers kann demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Verseift man Acetessigester oder seine Substitutionsproducte, so tritt, je nach den Versuchsbedingungen, vorwiegend die sogenannte Säurespaltung oder die Ketonspaltung ein. Letztere, welche bei dem neuen Triketoderivat zum Diphenacylaceton hätte führen müssen, konnte trotz mancher zu dem Zwecke angestellter Versuche nicht bewerkstelligt werden. Dagegen verläuft die Säurespaltung glatt unter Bildung von Diphenacylessigsäure und Essigsäure:



Zur Isolirung desselben wurde das schon oben erwähnte Rohproduct in viel absolutem Alkohol gelöst. Bei langsamer Verdunstung scheiden sich grosse, durchsichtige Krystalle neben glänzenden, flachen Nadeln oder Blättchen, welch' letztere den bromhaltigen Körper darstellen, aus. Durch Absieben und Auslesen wurden die Krystalle gesondert. Nach 1—2mal wiederholtem Umkrystallisiren wurden beide Körper in reinem Zustande erhalten. Der Ester ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Aceton und Benzol.

Bei raschem Abkühlen seiner heissen Lösungen scheidet er sich gewöhnlich ölig ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 82—83°.

I. 0.395 g Substanz gaben 1.0421 g Kohlensäure und 0.2323 g Wasser.

II. 0.514 g Substanz gaben 1.358 g Kohlensäure und 0.2905 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{22} \text{H}_{22} \text{O}_5$
	I.	II.	
C	71.95	72.05	72.13 pCt.
H	6.53	6.27	6.01 »

Hr. Professor Oebbeke hatte die Güte, die Krystalle im hiesigen mineralogischen Institute messen zu lassen, und macht uns hierüber folgende Mittheilung:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

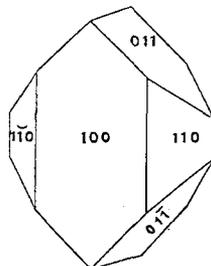
$$a : b : c = 1.6766 : 1 : 1.1152$$

$$\beta = 86^\circ 18'.$$

Die Krystalle, welche aus Chloroform und Ligroin erhalten wurden, sind dicktafelförmig durch Vorwalten des Orthopinakoids und lassen folgende Combination erkennen:

$$\infty P \infty (100) P (011) \infty P (110).$$

Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zeigen dieselbe Combination, aber einen anderen Habitus, da  $\infty P \infty (100)$  zurücktritt, wodurch die Individuen langprismatisch in der Richtung der Hauptaxe erscheinen.



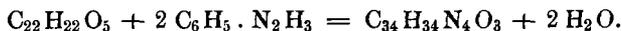
Es wurde gemessen und berechnet:

Beobachtet	Berechnet
$110 : 100 = *59^\circ 8'$	—
$011 : 100 = *87^\circ 32'$	—
$011 : 0\bar{1}1 = *96^\circ 6'$	—
$011 : 110 = 48^\circ 51'$	$48^\circ 40'$
$011 : \bar{1}10 = 51^\circ 46'$	$51^\circ 58'$

Ein Austritt der optischen Axen wurde nicht beobachtet.

### Dihydrazon.

Behandelt man Diphenacylacetessigäther mit Phenylhydrazin, so verbindet er sich mit zwei Molekülen des letzteren unter Austritt zweier Moleküle Wasser:



Zur Darstellung des Hydrazons wurde der Ester mit überschüssigem Phenylhydrazin ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf Eisessig bis zur Lösung des Reactionproductes zugegeben und vorsichtig mit Wasser verdünnt. Das Dihydrazon fällt in schwach gelben, krystallinischen Flocken aus, die abfiltrirt und im Vacuum getrocknet wurden. Die neue Verbindung ist ziemlich leicht zersetzlicher Natur, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, aus denen sie sich aber nicht umkrystallisiren liess. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhielten wir die Substanz stets

als gummiähnliche Masse. Obwohl der Körper nicht gereinigt werden konnte, deuten die Ergebnisse der Analysen doch mit Sicherheit darauf hin, dass demselben die Zusammensetzung eines Dihydrasons zukomme. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt zwischen 88—92°.

- I. 0.1752 g Substanz gaben 0.483 g Kohlensäure und 0.095 g Wasser.  
 II. 0.1963 g Substanz gaben 0.5371 g Kohlensäure und 0.1067 g Wasser.  
 III. 0.2000 g Substanz gaben 19 ccm Stickstoff bei Temp. = 17° und Barom. = 748 mm.  
 IV. 0.2011 g Substanz gaben 19.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 21° und Barom. = 740 mm.

	Gefunden				Ber. für $C_{34}H_{34}N_4O_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C	75.18	74.62	—	—	74.72 pCt.
H	6.02	6.04	—	—	6.22 »
N	—	—	10.84	10.74	10.26 »

#### Mono-, Di- und Trioxim.

In das Molekül des Diphenacylacetessigäthers können durch Behandlung mit Hydroxylamin successive ein, zwei oder drei Oximreste eingeführt werden. Die so entstehenden Oxime sind sich in ihren Eigenschaften ausserordentlich ähnlich, so dass sie nur durch die Analyse unterschieden werden können. Auch die Schmelzpunkte differieren nur wenig.

Zur Darstellung der Oxime wurde die wässerig-alkoholische Lösung des Esters mit einem mehr oder minder grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt.

Je nach der Concentration, den Gewichtsverhältnissen und der Dauer des Erhitzens wurden die drei verschiedenen Oxime erhalten. Alle drei lösen sich in ätzendem Alkali, in concentrirten Mineralsäuren, in Alkohol, Aether und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Wir erhielten sie durch Ausfällen mit Wasser in Form weisser, amorpher Flocken, die auf keine Weise in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnten.

Das Mono- und Dioxim schmelzen bei 61—63°, das Trioxim etwas höher, bei 66—68°.

Das Monoxim bildet sich am leichtesten. Kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade genügt.

- I. 0.2623 g Substanz gaben 0.6601 g Kohlensäure und 0.1326 g Wasser.  
 II. 0.246 g Substanz gaben 7.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 19° und Barom. = 736 mm.  
 III. 0.187 g Substanz gaben 6.2 ccm Stickstoff bei Temp. = 18° und Barom. = 734 mm.  
 IV. 0.3001 g Substanz gaben 9 ccm Stickstoff bei Temp. = 20° und Barom. = 744 mm.

	I.	Gefunden			Ber. für $C_{22}H_{23}NO_5$
		II.	III.	IV.	
C	68.63	—	—	—	69.29 pCt.
H	5.62	—	—	—	6.06 »
N	—	3.39	3.69	3.36	3.67 »

Das Dioxim entsteht bei längerer Einwirkung von Hydroxylamin auf den Ester.

0.1945 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei Temp. =  $15^{\circ}$  und Barom. = 746 mm.

N	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{21}N_2O_5$
	7.06		
			7.07 pCt.

Das Trioxim erhielten wir durch mehrstündiges Erhitzen des Esters mit einem grossen Ueberschuss von Hydroxylamin in möglichst concentrirter Lösung.

I. 0.254 g Substanz gaben 21 ccm Stickstoff bei Temp. =  $18^{\circ}$  und Barom. = 732 mm.

II. 0.1284 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei Temp. =  $20^{\circ}$  und Barom. = 745 mm.

N	Gefunden		Ber. für $C_{22}H_{25}N_3O_5$
	I.	II.	
	9.19	10.55	10.22 pCt.

### Diphenacylessigsäure.

Der Diphenacylacetessigäther erweist sich gegen verdünntes und concentrirtes wässriges Alkali sehr beständig und wird erst bei längerem Erhitzen in amorphe Zersetzungsproducte umgewandelt. Dagegen gelingt es, durch vorsichtige Behandlung mit alkoholischem Kali ein wohlcharakterisirtes Verseifungsproduct zu isoliren.

Man trägt zu diesem Zwecke den feingepulverten Ester in überschüssiges concentrirtes alkoholisches Kali ein und lässt die Mischung einige Zeit in der Kälte stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt von einer geringen harzigen Ausscheidung ab und säuert die klare Lösung vorsichtig an.

Das Verseifungsproduct fällt in Form zäher Klumpen aus, die nach kurzer Zeit krystallinische Beschaffenheit annehmen. Die getrocknete Masse wurde aus Benzolligroin umkrystallisirt und so in Form seideglänzender, zu Büscheln vereinigter Nadeln vom Schmelzpunkt  $132$ — $133^{\circ}$  erhalten, die sich mit Diphenacylessigsäure identisch erwiesen.

I. 0.157 g Substanz gaben 0.417 g Kohlensäure und 0.083 g Wasser.

II. 0.2332 g Substanz gaben 0.624 g Kohlensäure und 0.124 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$
	I.	II.	
C	72.44	72.97	72.97 pCt.
H	5.87	5.90	5.40 »





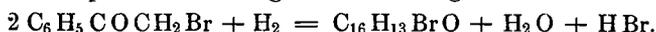
- I. 0.2185 g Substanz gaben 0.5031 g Kohlensäure und 0.0975 g Wasser.  
 II. 0.2331 g Substanz gaben 0.1455 g Bromsilber.  
 III. 0.246 g Substanz gaben 0.1506 g Bromsilber.  
 IV. 0.2504 g Substanz gaben 0.1551 g Bromsilber.

	Gefunden				Ber. für $C_{16}H_{13}BrO$
	I.	II.	III.	IV.	
C	63.79	—	—	—	63.78 pCt.
H	4.96	—	—	—	4.32 »
Br	—	26.56	26.05	26.35	26.57 »

Die Analysen stimmen am besten auf die Formel  $C_{16}H_{13}BrO$ .

Die Substanz reagirt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin, enthält demnach wahrscheinlich das Sauerstoffatom in ätherartiger Bindung. Gegen Reductionsmittel erwies sich der Körper recht beständig. Nur durch Behandlung desselben mit Natrium in alkoholischer Lösung gelang es, das Bromatom zu eliminiren. Es resultirte ein farbloser dicker Syrup, der weder destillirt, noch in krystallinische Form gebracht werden konnte.

Beim Erhitzen des bromhaltigen Körpers mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor tritt Verharzung ein. Ein weiteres Studium der neuen Verbindung musste wegen Mangel an Material aufgegeben werden. Soviel lässt sich aber wohl behaupten, dass an der Bildung dieser Substanz das Bromacetophenon allein betheiligt ist. Wir denken uns diesen Nebenprocess nach folgender Gleichung verlaufend:

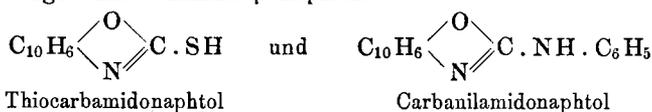


#### 574. P. Jacobson und V. Schenke:

Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einige Azoverbindungen und Hydrazone.

(Eingegangen am 11. December.)

Die Versuche, welche wir im Folgenden mittheilen wollen, schliessen sich an die Untersuchung des Einen von uns über den Verlauf der Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und Benzolazo- $\beta$ -Naphtol<sup>1)</sup> an. In dieser Reaction war die Bildung zweier Anhydroverbindungen des  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -naphtols:



<sup>1)</sup> Jacobson, diese Berichte XXI, 414.