

Bei der Einwirkung von Baryt auf  $\delta$ -Valerolacton sollte das Baryumsalz der  $\delta$ -Oxyvaleriansäure entstehen. Eine Lösung des Lactons wurde daher mit überschüssigem Baryt gekocht und von dem Ueberschuss des letzteren alsdann durch Kohlensäure befreit. Die Lösung enthielt  $\delta$ -oxyvaleriansaures Baryum, aus welchem nach dem Einengen der Lösung auf Zusatz von Silbernitrat eine gelblich-weiße krystallinische Fällung entstand. Dieselbe war nach dem Ergebniss der Analyse:

$\delta$ -oxyvaleriansaures Silber,  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{Ag}$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_3\text{Ag}$ .

Procente: N 48.00.

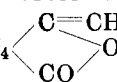
Gef. » » 48.29.

H. Weidel<sup>1)</sup> hat bei der Destillation des stickstofffreien Productes, welches durch Reduction der Nicotinsäure mittels Natriumamalgams entsteht, ein Oel von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$  erhalten, welches er als  $\delta$ -Valerolacton anspricht: diese Verbindung siedet aber bei  $222-226^\circ$  unter einem Druck von 56 mm, also erheblich höher als das von mir dargestellte Lacton, welches, wie bereits erwähnt, bei etwa  $230^\circ$  unter gewöhnlichem Luftdruck destillirt.

#### 492. Felix Nathanson: Umlagerungen von Phtalidderivaten in Abkömmlinge des $\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrindens.

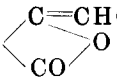
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 24. Oktober.)

Vor Kurzem haben Gabriel und Neumann<sup>2)</sup> gezeigt, dass man Phtalylessigsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4$  , in die isomere  $\alpha$ - $\gamma$ -Diketohydrinden- $\beta$ -carbonsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$ , mittels Natrium-methylat umlagern kann.

Von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, habe ich einige ungesättigte Lactone einer ähnlichen Behandlung unterzogen und theile die erhaltenen Resultate im Folgenden mit.

##### I. Natriumphenyldiketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CNaC}_6\text{H}_5$ .

Bringt man 22 g Benzalptalid,  $\text{C}_6\text{H}_4$  , in warmer methyalkoholischer Lösung (200 ccm) mit 3 g Natrium, ebenfalls in

<sup>1)</sup> Monatsh. f. Chemie 11, 501 ff. (diese Berichte 24, Ref. 148).

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 951. <sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 3470.

Methylalkohol gelöst, zusammen, so wird die vorher farblose Flüssigkeit sofort tief dunkelroth und erstarrt beim Erkalten zu einem Brei feiner, rother Nadeln. Der Holzgeist wird auf dem Wasserbade vollständig verjagt und die zurückbleibende rothe Masse mit heissem Wasser aufgenommen; beim Erkalten der Lösung schiessen schöne, rothe Nadeln an, deren Analyse folgende Zahlen ergab:

Ber. für  $C_{15}H_9O_2Na$ .

Procente: Na 9.42.  
Gef. » » 9.91.

Die Verbindung ist in Alkohol leicht löslich, unlöslich in Benzol und Aether; sie bildet, wie die weiteren Untersuchungen zeigen, das Natriumsalz des

$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diketohydrindens,  $C_6H_4(CO)_2CH \cdot C_6H_5$ .

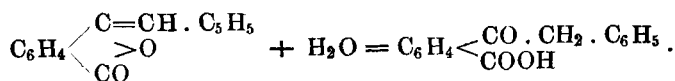
Auf Zusatz einer Säure entfärbt sich die wässrige Lösung der Natriumverbindung und scheidet einen weissen, schlammigen Niederschlag ab, der mit Wasser gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Aus der dunkelrothen alkoholischen Lösung schiesst das Diketon in weissen, perlmutterglänzenden Blättern an, die bei  $145^{\circ}$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{10}O_2$ .

Procente: C 81.08, H 4.50.  
Gef. » » 80.45, 81.09, » 4.51, 4.48.

Zwei Moleculargewichtsbestimmungen nach der Raoult'schen Methode ergaben die Zahlen 203 und 218, während die Formel  $C_{15}H_{10}O_2$  222 verlangt.

Die Ausbeute nach dem oben gegebenen Verfahren ist quantitativ. Auch bei Anwendung von absolutem Aethylalkohol statt des Holzgeistes erhält man eine gute Ausbeute, doch wird dieselbe auf den vierten Theil reducirt, wenn man 96procentigen Alkohol benutzt; bei einem Versuche letzterer Art krystallisirte aus der stark eingengten, alkoholischen Mutterlauge Desoxybenzoïn-carbonsäure,  $CO_2H \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$ , in grossen, farblosen Octaëdern, vom Schmelzpunkt  $74-75^{\circ}$ ; es hat sich also in Folge des Wassergehalts des Alkohols lediglich die bereits von Gabriel und Michael<sup>1)</sup> beobachtete Umsetzung d. h. Aufspaltung des Benzalptalids vollzogen:

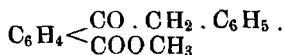


Phenyldiketohydrinden bildet sich ferner, und zwar in geringer Menge, wenn man Benzalptalid mit alkoholischem Kali kocht oder

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 1019.

den Ester der Desoxybenzoïncarbonsäure mit alkoholischem Kali verseift. Zu letzterem Versuche stellte ich den

Desoxybenzoïncarbonsäuremethylester,



dar, indem ich in eine methylalkoholische Lösung der Säure Chlorwasserstoff einleitete. Der Ester lässt sich aus Alkohol umkrystallisiren:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3$ .

Procente: C 76.12, H 5.97.

Gef. » » 75.68, » 6.03.

Das Phenyldiketohydrinden ist in Wasser nicht, in den übrigen Solventien leicht löslich; die Lösungen sind gelb bis roth gefärbt, die alkoholische Lösung zeigt die rothe Farbe der Natriumverbindung.

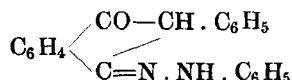
Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit blauer Farbe auf.

Der Körper zeigt das Verhalten einer starken Säure; er löst sich leicht in Ammoniak und Alkalien mit rother Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Säuren unverändert gefällt. Aus Baryumcarbonat und Soda treibt er Kohlensäure aus unter Bildung der entsprechenden Salze. Mit den Schwermetallen bildet das Diketon unlösliche Salze. Das weisse Silbersalz ist unbeständig, das Baryumsalz ist roth, das Kupfersalz blaugrün.

Meine Versuche, das Phenyldiketohydrinden zum Phenylhydrinden zu reduciren, waren erfolglos. Erhitzt man es im zugeschmolzenen Rohr mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor mehrere Stunden auf  $230^\circ$ , so erhält man sehr geringe Mengen einer in weissen Nadeln krystallisirenden Säure, welche anscheinend Dibenzyl-*o*-carbonsäure,  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Schmp.  $130^\circ$ ), ist. Die Ausbeuten waren jedoch so gering, dass auf eine weitere Untersuchung verzichtet werden musste.

Als Keton reagirt Phenyldiketohydrinden leicht mit Phenylhydrazin unter Bildung von

Phenyldiketohydrindenmonophenylhydrazon,



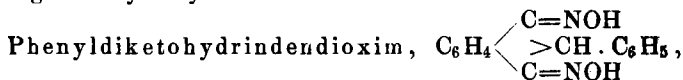
Die Verbindung entsteht, wenn man Phenyldiketohydrinden mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, und krystallisirt aus Eisessig oder absolutem Alkohol in feinen, gelben, verfilzten Nadeln vom Schmp.  $170-174^\circ$ .

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ .

Procente: C 80.73, H 5.12, N 8.97.

Gef. » » 79.73, 80.20, » 5.30, 5.38. » 8.54.

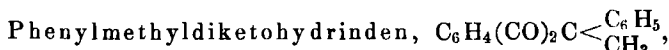
Die Anwesenheit beider Carbonylgruppen verräth sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin. Das



fällt als weisser Niederschlag, wenn man 1 g Diketon mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0.5 g Soda am Rückflusskühler kocht; es krystallisirt aus absolutem Alkohol in kleinen, weissen Nadeln vom Schmp. 193—196°.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{12}N_2O_2$ .

Procente: C 71.42, H 4.78, N 11.11.  
Gef. » » 71.62, » 5.06, » 11.33.

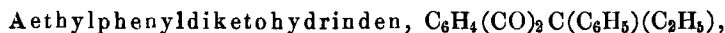


wird aus der oben beschriebenen rothen Natriumverbindung durch mehrstündiges Kochen mit Methylalkohol und Jodmethyl in würfelförmigen, farblosen, durchsichtigen Krystallen vom Schmp. 154—155° erhalten.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{12}O_2$ .

Procente: C 81.34, H 5.08,  
Gef. » » 80.80, 81.60, » 5.25, 5.42.

Analog gewinnt man

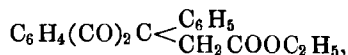


welches aus absolutem Alkohol in weissen, glänzenden Blättern vom Schmp. 103—105° anschießt:

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}O_2$ .

Procente: C 81.60, H 5.60.  
Gef. » » 81.29, » 5.72.

Phenyldiketohydrindenessigsäureäthylester,

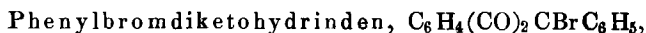


bildet sich beim Kochen von Natriumphenyldiketohydrinden (2.2 g) und Chloressigsäureester (2.5 g) in alkoholischer Lösung, krystallisirt aus Alkohol und schmilzt bei 104°.

Analyse: Ber. für  $C_{19}H_{16}O_4$ .

Procente: N 74.02, H 5.19.  
Gef. » » 73.66, » 5.36.

Auch die Halogene Brom und Chlor vermögen das vertretbare Wasserstoffatom des Fünfringes leicht zu ersetzen. So entsteht das



wenn man Phenyldiketohydrinden mit der äquimolecularen Menge Brom in Chloroform zusammenbringt. Nach dem Verdampfen des letzteren hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse, die aus Benzol in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 105°, anschießt.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_9BrO_2$ .

Procente: C 59.80, H 2.93, Br 26.57.

Gef. » » 59.40, » 3.09, » 26.50.

Die Constitution des Körpers ist offenbar die oben gegebene, da er keine sauren Eigenschaften mehr zeigt und das Halogen, wie später ersichtlich wird, leicht austauscht; auch weist die Analogie mit dem von W. Wislicenus <sup>1)</sup> beschriebenen Methylbromdiketohydrinden auf diese Constitution hin.

Phenylchlordiketohydrinden,  $C_6H_4(CO)_2C Cl . C_6H_5$ ,

erhielt ich, als ich in der Absicht, die Sauerstoffatome der Carbonylgruppen durch Chlor zu ersetzen, Phenyldiketohydrinden (2.2 g) mit Phosphorpentachlorid zusammenbrachte. Die Mischung wurde im Kolben solange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie vollkommen flüssig und klar geworden war. Auf Zusatz von Wasser schied sich alsdann die Chlorverbindung als gelbes, bald erstarrendes Oel ab und krystallisirte aus absolutem Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 114—116°. Sie ist in den gewöhnlichen Solventien, ausser Wasser, leicht löslich.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_9ClO_2$ .

Procente: Cl 13.84.

Gef. » » 13.52.

Die beiden beschriebenen Halogenverbindungen zeigen eine grosse Beständigkeit. Mit Cyankalium in alkoholischer Lösung erhitzt, reagirt weder Brom noch Chlorphenyldiketohydrinden: erhitzt man die Chlorverbindung mit alkoholischem Ammoniak 8—10 Stunden im Druckrohr bei 200—220°, so erhält man minimale Mengen eines Chlor und Stickstoff enthaltenden Körpers. Dagegen setzt sie sich sehr leicht mit Anilin zu

Anilidophenyldiketohydrinden,  $C_7H_4(CO)_2C \begin{matrix} C_6H_5 \\ \text{NH} \end{matrix} . C_6H_5$ ,

um, wenn man das Gemisch (1 Th. Anilin und 2.5 Th. Chlorverbindung), auf dem Wasserbade erwärmt; nach kurzer Zeit erstarrt die anfangs klare Flüssigkeit zu einem schwarzen Krystallbrei, den man durch Krystallisation aus Eisessig oder viel absolutem Alkohol reinigt. Die so erhaltenen dünnen, goldglänzenden Blättchen schmelzen bei 210—211°.

Analyse: Ber. für  $C_{21}H_{15}O_2$ .

Procente: C 80.51, H 4.78, N 4.47.

Gef. » » 80.25, » 4.99, » 4.83.

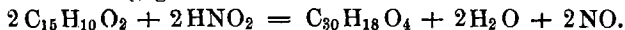
Bisphenyldiketohydrinden,

$C_6H_4(CO)_2C(C_6H_5) . C(C_6H_5)(CO)_2C_6H_4$ .

Leitet man in eine alkoholische Lösung von Phenyldiketohydrinden gasförmige salpetrige Säure, so wird die rothe Lösung allmählich

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 252, 80.

entfärbt und scheidet nach dem Einengen und Erkalten weisse, lanzettenförmige Nadeln aus. Der neue Körper, dessen Schmelzpunkt bei 208° liegt, ist ein Oxydationsproduct und hat sich nach folgender Gleichung gebildet:



Analyse: Ber. für  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_4$ .

Procente: C 81.44, H 81.20.  
Gef. » » 4.07, » 4.27.

Man gelangt zu derselben Verbindung, wenn man Phenyldiketohydrinden mit Natriumnitrit in verdünnter, alkoholischer Lösung am aufsteigenden Kühler erwärmt oder zu einer siedenden, alkoholischen Lösung des Diketons Amylnitrit giebt, bis die rothe Farbe verschwunden und ein weisser, flockiger Niederschlag entstanden ist.

#### Dinitrophenyldiketohydrinden.

In 5 ccm gut gekühlter rauchender Salpetersäure trägt man 1 g Phenyldiketohydrinden allmählich ein. Man giesst die braune Lösung in kaltes Wasser, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt ihn aus Eisessig um. Die neue Verbindung schmilzt bei 128—131° und verpufft schwach einige Grade über den Schmelzpunkt.

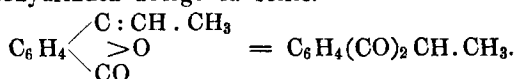
Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ .

Procente: N 8.97.  
Gef. » » 9.36.

Vielfach variirte Versuche, den Nitrokörper zu reduciren, verliefen erfolglos, ebenso die Oxydationsversuche mit verdünnter Salpetersäure und Kaliumpermanganat.

#### II. $\beta$ -Methyldiketohydrinden, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH}.\text{CH}_3$ .

Da die Umlagerung des Benzalpthalids in Phenyldiketohydrinden sich so leicht vollzogen hatte, lag der Gedanke nahe, ähnlich constituirte Verbindungen der Einwirkung von Natriummethylat zu unterwerfen. Ich wählte zunächst das Aethylidenpthalid, weil dieses bei analoger Umlagerung in das bereits von W. Wislicenus<sup>2)</sup> beschriebene Methyldiketohydrinden übergehen sollte.



1.6 g reines Aethylidenpthalid<sup>1)</sup> wurden in methylalkoholischer Lösung mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in Holzgeist am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung blieb zunächst farblos, wurde dann gelb und nach einstündigem Kochen scharlachroth; die Reaction verläuft also langsamer als bei dem Benzalpthalid.

Der Methylalkohol wurde nun verdampft und der feste, rothe Rückstand mit heissem Wasser aufgenommen; aus der Lösung kry-

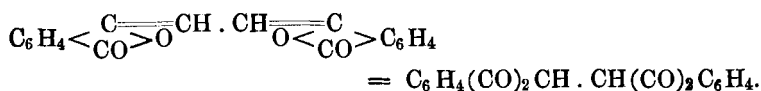
1) W. Wislicenus, Ann. d. Chem. 252, 80.

2) S. Gabriel, diese Berichte 19, 838.

stallisirte das Natriummethyldiketohydrinden in schönen, granatrothen Nadeln; aus denselben erhielt ich das freie Methyldiketohydrinden durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol in Krystallen vom Schmp. 82—84°; Wislicenus hat den Schmelzpunkt 84—86° beobachtet.

Zur besseren Identificirung des Umlagerungsproductes mit dem von Wislicenus erhaltenen Methyldiketohydrinden stellte ich noch das Monohydrizon dar, das im Schmelzpunkt (162—163°) und Aussehen mit dem bekannten Methyldiketohydrindenmonohydrizon übereinstimmte.

III. Bisdiketohydrinden,  $C_6H_4:(CO)_2:CH.CH:(CO)_2.C_6H_4$ , entsteht durch Umlagerung des Aethindiphtalids nach folgender Gleichung:



Das Aethindiphtalid gewann ich nach Gabriel und Michael<sup>1)</sup> durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid, Bernsteinsäure und geschmolzenem Natriumacetat.

Die Umlagerung wird in der Weise ausgeführt, dass man Aethindiphtalid in Methylalkohol aufschwemmt und eine concentrirte Lösung von Natrium in Holzgeist zugiebt. Sofort tritt eine schwarze bis violette Färbung ein. Den Holzgeist verjagt man auf dem Wasserbade und nimmt den Rückstand mit heissem Wasser auf. Hierbei bleibt ein Theil ungelöst, den man absaugt und aus Benzol umkrystallisirt; er stellt dann feine ziegelrothe Nadeln dar, die bei 350° noch nicht schmelzen und die in Alkohol, Eisessig, Alkalien und Säuren unlöslich sind. Dieser Körper (etwa 20 pCt. des angewandten Ausgangsmaterials) ist vorläufig nicht weiter untersucht worden.

In dem dunkelvioletten Filtrat ruft Salzsäure einen violetten flockigen Niederschlag hervor, der mit Wasser gewaschen und aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt wurde. Man gewinnt lange violette Nadeln, die bei 350° noch nicht schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{10}O_4$ .

Procente: C	74.48,	H	3.44.
Gef.	» 74.25, 74.48,	»	3.91, 3.76.

Das Bisdiketohydrinden ist in den niedrig siedenden Lösungsmitteln unlöslich; in Alkalien löst es sich wie in Ammoniak mit violetter Farbe auf und wird aus diesen Lösungen durch Säure unverändert gefällt. Die Ausbeute betrug etwa 1 g aus 2.5 g Aethindiphtalid.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 10, 1558.