

**24. Ernst Schwerin: Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Ketone, sowie auf Phtalsäureester und Bernsteinsäureester.**

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. Januar.)

I.

Abkömmlinge des  $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens,  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle CH_2$ , sowie dieses selbst wurden zuerst von W. Wislicenus<sup>1)</sup> dargestellt.

Durch Einwirkung von Natriumalkoholat, welches bei der Wislicenus'schen Darstellungsweise als Condensationsmittel verwendet wurde, gelang es S. Gabriel<sup>2)</sup>, die hiermit isomeren Phtalidderivate in jene umzulagern.

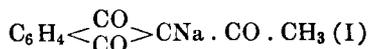
Durch Einwirkung von Natriumalkoholat (resp. Natrium) auf Phtalsäureester und Ketone gelangte ich zu den noch unbekanntem Ketoderivaten oben genannten  $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens, zu Triketonen von der allgemeinen Formel:  $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\rangle CH.CO.R$ , worin R einen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

1. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Aceton.

Zu einem Gemisch von 1 Mol. Phtalsäureester und 1 Mol. Aceton wurde die Lösung von 1 Atom Natrium in möglichst wenig absolutem Alkohol gesetzt und so lange auf dem Wasserbad unter dem Rückflusskühler erwärmt, bis sich die Flüssigkeit in bräunlichen Krystallbrei verwandelt hatte.

Der feste Theil wurde durch Absaugen von der Mutterlauge befreit und durch Ausschütteln mit Aether möglichst gereinigt. Zunächst hatte er bräunlich gelbe Farbe, an der Luft wurde er jedoch sehr bald schmutzig-braun und zerfloss nach einiger Zeit.

Nach den von Wislicenus erhaltenen Natriumverbindungen war zu vermuthen, dass sich ein Körper der Formel



gebildet habe, dessen Analyse bei der Feuchtigkeit der Verbindung einen geringeren als hierfür berechneten Natriumgehalt ergeben müsste. Es ergab sich jedoch ein weit höherer:

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_7O_3Na$ . Procente: Na 10.95.

» »  $C_{11}H_8O_4Na_2$ . » » 18.40.

Gef. » » 14.23.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 246, 347; 252, 72.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 981.

Mit Sicherheit geht hieraus hervor, dass obige Formel diesem Körper nicht zukommt.

Die Analyse des Baryumsalzes und mehr noch die weiter unten angeführten Analysen der entsprechenden Salze eines analogen Körpers legen die Vermuthung nahe, dass vielleicht hier ein Körper  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ COONa \end{array} \right\rangle CHNa.CO.CH_3$  (II) entstanden ist.

Das Baryumsalz wurde aus dem Natriumsalz dargestellt, indem letzteres in Wasser gelöst, mehrmals mit Aether ausgeschüttelt und dann mit Chlorbaryumlösung versetzt wurde. Der entstandene bräunlich-gelbe Niederschlag liess sich nicht umkrystallisiren und wurde daher durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Aether möglichst gereinigt. Nach dem Trocknen ergaben die Analysen:

Analyse: Ber. für $(C_{11}H_7O_3)_2Ba$ .	
	Procente: Ba 26.81.
Ber. für $C_{11}H_8O_4Ba + H_2O$ .	
	Procente: Ba 38.16.
Gef.	» » 37.58, 37.72.

Es gelang indessen nicht, vorhandenes Krystallwasser durch Verlust beim Erhitzen nachzuweisen.

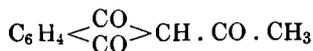
Zur Darstellung des freien Triketons wurde das rohe Natriumproduct in Wasser gelöst und durch Ausschütteln mit Aether möglichst von unverändertem Ester und Keton sowie öligen Verunreinigungen befreit. Die jetzt klare Lösung trübte sich, nachdem längere Zeit Kohlensäure eingeleitet worden war, wurde aber nach nochmaligem Ausschütteln mit Aether klar.

Der in der Flüssigkeit gelöste Aether wurde durch längeres Durchsaugen eines Luftstromes vertrieben und dann die Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt. Die zunächst entstandene ölige Trübung erstarrte nach einiger Zeit zu bräunlichen Flocken.

Zur Analyse wurde mehrmals aus siedendem Alkohol umkrystallisirt und die so erhaltenen gelben Nadeln vom Schmp.  $110^0$  bei  $90^0$  getrocknet.

Die Analyse stimmte auf die vermuthete Formel $C_{11}H_8O_3$ :	
Ber. für $C_{11}H_8O_3$ .	
	Procente: C 70.21, H 4.26.
Gef.	» » 70.01, 70.30; » 4.70, 4.75.

Dem so erhaltenen Körper ist somit die Formel:



zuzuerkennen; er kann »Acetyl- $\alpha$ - $\gamma$ -diketohydrinden« benannt werden.

Er schmilzt bei  $110^0$  glatt, ohne Zersetzung; ist in Chloroform, Benzol, Aether, heissem Alkohol leicht löslich; in Natronlauge löst er sich mit gelber Farbe; nicht ebenso leicht in Alkalicarbonat.

Die Darstellung eines Trioxims gelang nicht, trotzdem dies auf die verschiedensten Arten versucht wurde. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Körper waren nicht zu isoliren. Die für den Stickstoffgehalt ermittelten Werthe stimmten unter einander nicht überein.

Es ist wohl anzunehmen, dass die erhaltenen Körper Gemenge waren von Oximen mit unverändertem Acetyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden. —

Beim Versuch, die Hydrazone darzustellen, gelangte ich vielleicht beim Monohydrizon zu einem positiven Resultate. Bei den anderen jedoch nicht.

Zur Darstellung des Monohydrizons wurde 1 Molekül des Acetyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrindens in Benzol gelöst und hierzu nach und nach unter Umschütteln 1 Molekül Phenylhydrazin gesetzt. Die nach einiger Zeit gebildeten weissen Nadeln wurden durch Absaugen von der rothen Mutterlauge befreit und mehrfach aus Benzol umkrystallisirt. Da an der Luft sehr bald Zersetzung unter Rothfärbung eintrat, wurde die schliesslich erhaltene filzartige weisse Masse mit wenig absolutem Aether gewaschen und im verdunkelten Vacuumexsiccator getrocknet. Die Stickstoffbestimmung stimmte auf das Monohydrizon:

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{14}O_2N_2$ .

Procente: N 10.07.

Gef. » » 10.42.

Es schmilzt bei schnellem Erhitzen ohne vorherige Zersetzung bei  $184-185^{\circ}$ , löst sich in concentrirter Schwefelsäure, und diese Lösung wird durch eine Spur Eisenchloridlösung intensiv violett gefärbt.

## 2. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Acetophenon.

Die Condensation des Phtalsäureesters mit Acetophenon verläuft ebenso wie die eben angegebene mit Aceton.

Das zunächst entstandene bräunliche feste Product wurde zur Analyse mehrfach mit absolutem Alkohol und schliesslich einige Male mit Aether ausgekocht und dann bei  $100^{\circ}$  getrocknet. Es war dann weiss, mit einem schwachen Stich in's Gelbliche und völlig luftbeständig.

Der Gehalt an Natrium stimmte nicht auf die Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle CNa \cdot CO \cdot C_6H_5$ , sondern auf die Formel



Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}O_3Na$ . Procente: Na 8.45.

» »  $C_{16}H_{10}O_4Na_2$ . » » 14.74.

Gef. » » 14.78, 15.02.

Ebenso giebt das Baryumsalz, welches durch Zusatz von Chlorbaryumlösung zur wässrigen Lösung des Natriumsalzes erhalten und

mit heissem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen wurde, einen auf die entsprechende Bruttoformel  $C_{16}H_{10}O_4Ba$  stimmenden Werth für den Gehalt an Baryum:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}O_4Ba$ .

Procente: Ba 33.99.

Gef. » » 33.69.

Das freie Product wurde auf dieselbe Weise aus der Natrium-Verbindung erhalten, wie das Acetyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhielt ich es in weissen Nadeln vom Schmp.  $108^\circ$ . An der Luft färbte es sich bald gelb, scheinbar jedoch ohne Zersetzung. Zur Analyse wurde 1 Stunde bei  $100^\circ$  getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{10}O_3$ .

Procente: C 76.80, H 4.0,

Gef. » » 76.65, 76.42, 76.71. » 4.02, 4.23, 4.06.

Der Körper ist also wohl das Benzoyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden und hat die Formel  $C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\right\rangle CH.CO.C_6H_5$ .

Sind auch bei dem zunächst entstandenen Natriumproduct vielleicht zwei offene Seitenketten anzunehmen, so hat sich hier jedenfalls der zweite fünfgliedrige Ring geschlossen. Der Körper schmilzt bei  $108^\circ$  unzersetzt und erstarrt beim Erkalten zu fester, aus strahlenförmig an einander gelagerten Nadeln bestehender Krystallmasse. In Chloroform, Benzol, heissem Alkohol leicht, in Aether ziemlich leicht löslich, ebenso in kochendem Wasser. In Natronlauge und Alkali-carbonat ist er leicht löslich und wird durch Säuren hieraus wieder gefällt.

Durch Einwirkung eines Moleküls Natriumalkoholat auf 1 Molekül Benzoyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden dachte ich die Natriumverbindung des letzteren von der Formel  $C_6H_4\left\langle\begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix}\right\rangle CNa.CO.C_6H_5$  zu erhalten, ebenso wie auch Wislicenus<sup>1)</sup> die Natriumverbindung des Acet-essigesters erhielt. Nach dem Erkalten der unter dem Rückflusskühler auf dem Wasserbad gekochten absolut alkoholischen Lösung schied sich ein eigelber, krystallinischer Körper aus, der durch Absaugen und Abwaschen mit Alkohol und Aether von der Mutterlauge getrennt und zur Analyse ca. 1 Stunde bei  $100^\circ$  getrocknet wurde. Der gefundene Gehalt an Natrium stimmte nicht auf die erwartete Formel  $C_{16}H_9O_3Na$ , sondern auf eine um 1 Molekül Alkohol reichere Formel:

Analyse: Ber. für die Formel  $C_{16}H_9O_3Na$ . Procente: Na 8.45.

» » » »  $C_{15}H_{15}O_4Na$ . » » 7.23.

Gef. » » 7.06, 7.10.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 186, 161.

Der Körper war in Wasser mit gelber Farbe löslich. Säuren fällten hieraus Benzoyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrinden. Der Alkohol kann kaum als Krystallalkohol angenommen werden, da 1 Stunde bei 100° getrocknet worden war; auch war bei einer Menge, die auf 120° während ca. 1/2 Stunde erhitzt wurde, eine Gewichtsabnahme nicht zu bemerken. Dagegen konnte, nachdem diese bei 120° getrocknete Menge mit Salzsäure destillirt worden war, im Destillat Alkohol sowohl durch die Jodoform-Reaction als durch Benzoylchlorid nachgewiesen werden.

Von den für die Bruttoformeln in Betracht kommenden Isomeren scheint mir  $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot CHNa \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$  ausgeschlossen, weil die hierfür nöthige Sprengung des 5-gliedrigen Ringes kaum so leicht möglich, und weil durch Säuren wieder das Ring-Triketon fällt. Es liegt hier wohl einmal ein Additionsproduct, die Gruppe =  $C < \begin{matrix} ONa \\ OC_2H_5 \end{matrix}$ , enthaltend, vor, analog den von Claisen<sup>1)</sup> bei der Acetessigesterbildung vermutheten Zwischenproducten.

Nach mehrfachen vergeblichen Versuchen zur Darstellung des Trioxims führte folgende Methode zum Ziel: zu einem Mol. des in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelösten Benzoyl- $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens wurde die doppelte theoretische Menge Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung, mit 3 Mol. Natronlauge versetzt, gefügt und mehrere Stunden gekocht. Der entstandene Niederschlag bildete nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus gleichen Theilen Wasser und Alkohol eine weisse, papierartige aus Nadeln bestehende Masse. Die Analysen ergaben:

Analyse: Ber. für die Formel  $C_{16}H_{13}O_3N_3 + H_2O$ .

Procente: C 61.34, H 4.79, N 13.42, H<sub>2</sub>O 5.75.  
Gef. » » 61.67, 61.76, 61.71, » 4.72, 5.10, 5.18, » 13.82, » 6.01.

Das Krystallwasser scheint sehr fest gebunden zu sein: eine Gewichtsabnahme war erst bei 140° zu constatiren. Nachdem 1 Stunde auf 140° erhitzt worden war, war eine geringe Dunkelfärbung als Zeichen beginnender Zersetzung bemerkbar. Der Körper schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 232° unter Zersetzung, färbt sich aber schon gegen 207° dunkler. In kaltem Wasser ist er kaum, in absolutem Alkohol, Aether ziemlich schwer, in Natronlauge mit gelbrother Farbe löslich. Mit Lösungen von CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> fallen hellgelbe Niederschläge.

Zur Darstellung des Trihydrazons wurde der Körper in heissem Benzol gelöst und hierzu unter Umschütteln mehr als die theoretische Menge Phenylhydrazin gesetzt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 651.

Die entstandenen röthlichen Krystalle wurden nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol mit Aether gewaschen und im Vacuum-exsiccator getrocknet. Ihr Stickstoffgehalt stimmte auf das Trihydrazon.

Analyse: Ber. für die Formel  $C_{34}H_{28}N_6$ .

Procente: N 16.15,

Gef. » » 16.03, 15.91.

Die Verbindung schmolz zwischen  $163^{\circ}$  und  $167^{\circ}$ , nachdem sie sich schon von ca.  $120^{\circ}$  ab dunkel gefärbt hatte. Sie scheint beständiger zu sein als die Hydrazone des Acetyl- $\alpha\gamma$ -diketohydrindens, die ich wohl infolge ihrer übergrossen Unbeständigkeit nicht erhalten konnte; zersetzt sich aber auch leicht. Ein Theil wurde — in der Absicht ihn umzukrystallisiren — in siedendem Aether gelöst. Am nächsten Tage hatten sich ganz verschiedene, theils weisse, theils rothe Krystalle abgeschieden, deren Trennung nicht gelang.

### 3. Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Aethylmethylketon.

Die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Aethylmethylketon verläuft ziemlich ebenso wie bei den eben erwähnten Condensationen.

Das entstandene feste Product wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Aether und hierauf durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten, die zur Analyse circa  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $120^{\circ}$  getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_9O_3Na$ .

Procente: Na 10.27.

Gef. » » 10.24.

Sonach scheint hier ein Körper  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CNa} \cdot \text{CO} \cdot C_2H_5$  vorzuliegen.

Die gelbe wässrige Lösung reagirt neutral, reducirt Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht. Chlorbaryum und Magnesiumsulfatlösung geben gelblichweissen, Eisenchloridlösung rostfarbigen, Silbernitrat gelblich weissen, beim Kochen gar nicht oder wenig zersetzten Niederschlag.

Das freie Triketon fällt durch Ansäuern der wässrigen Lösung des Natriumproductes zunächst als Oel, bald erstarrend, und ist bei Verwendung des reinen Natriumkörpers weiss, des rohen nur durch Aetherausschüttelung gereinigten Natriumproductes im rohen Zustande orange gelb und kann auch durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol nur in hellgelben Nadeln erhalten werden. Doch rührt diese Färbung nur von ganz unbedeutender Verunreinigung her, da die Analyse hiervon, nachdem ca.  $\frac{3}{4}$  Stunden bei  $70$  bis  $80^{\circ}$  getrocknet

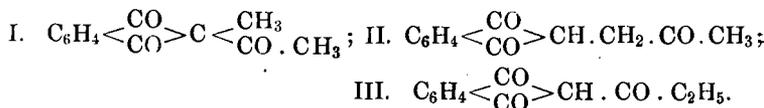
worden war, folgende auf den erwarteten Körper  $C_{12}H_{10}O_3$  stimmende Werthe ergab.

Analyse: Ber. Procente: C 71.28, H 4.95.  
Gef. » » 71.17, » 4.92.

Durch Essigsäure wird derselbe Körper gefällt, wie durch Salzsäure, doch verursachte Salzsäure in der essigsäuren Lösung noch weitere Fällung. Es ist daher wahrscheinlich, dass nach Zusatz von Essigsäure ein durch Salzsäure zerlegbares saures Salz in Lösung blieb.

Der Körper schmilzt bei  $103^0$  unzersetzt und sublimirt bei stärkerem Erhitzen. In Aether, siedendem Alkohol, kochendem Wasser ist er leicht löslich. In Alkalien, Alkalicarbonat, Ammoniak löst er sich, besonders frisch gefällt sehr leicht mit gelber Farbe, beim Ansäuern wieder unverändert ausfallend.

Für einen Körper  $C_{12}H_{10}O_3$  wären seiner Bildungsweise nach folgende drei Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen:



Formel I weist kein Wasserstoffatom auf, welches durch seine Bindung an ein zwei Carbonylgruppen benachbartes Kohlenstoffatom die sauren Eigenschaften des Körpers bedingen oder erklären könnte, ist daher wohl ausgeschlossen.

Nach Formel II wäre ein solches in der Gruppe  $\left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle CH$  vorhanden. Nimmt man jedoch mit W. Wislicenus<sup>1)</sup> an, dass vor Schliessung des zweiten 5gliedrigen Ringes ein Natrium haltiger Körper mit offenen Seitenketten intermediär gebildet wird, so müsste der Bildung eines Körpers,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C Na . CH_2 . CO . CH_3$ , die Bildung einer Verbindung,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO . CHNa . CH_2 . CO . CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{array} \right\rangle$ , vorgehen. Da dieser Körper aus demselben Grunde wie Formel I ausgeschlossen erscheint, ist wohl auch für das Endproduct der Reaction Formel II unmöglich. Es bleibt daher nur Formel III anzunehmen.

## II.

Aus den Untersuchungen von W. Wislicenus sowie aus den hier beschriebenen Versuchen geht die Neigung des Phtalsäureesters hervor, sich unter dem Einfluss von Natriumalkoholat mit Estern und Ketonen unter Austritt von 2 Mol. Alkohol zu ringförmigen Gebilden zu condensiren.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 246, 348.

Von anderen Dicarbonsäureestern sind bisher nach dieser Richtung hin nur sehr wenige — und zwar ausschliesslich der Fettreihe angehörige — untersucht worden. Ein analoges Verhalten zeigte keiner derselben.

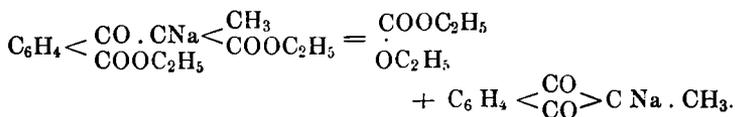
Es wäre interessant, die Untersuchung auf andere von ringförmigen Verbindungen sich herleitende Orthodicarbonsäureester auszuweiten, um zu erfahren, ob diese Art der Ringbildung eine charakteristische Eigenschaft derartiger Orthodicarbonsäureester ist und eventuell als Beweis für die Ortho-Stellung zweier Carbäthoxyl-Gruppen gelten kann. Eine Condensation mit Ketonen wäre einer solchen mit Estern vorzuziehen, da im letzteren Falle leicht Condensation zweier gleicher Estermoleküle eintritt.

Im Phtalsäureester treten bei der Alkoholabspaltung, und das ist der Unterschied von der bei Bildung des Phloroglucintricarbonsäureesters und Succinylbernsteinsäureesters eingetretenen Ringbildung aus Fettsäureestern, stets seine zwei Carbäthoxyl-Gruppen aus. Die 2 nöthigen Wasserstoffatome wurden in den bisher beobachteten Fällen stets von einem und demselben Kohlenstoffatom gelöst. Auf diese Weise wurde ein zweiter 5gliedriger Ring geschlossen und es entstanden Abkömmlinge des  $\alpha\gamma$ -Diketohydrindens.

In den Körpern, mit welchen sich der Phtalsäureester verknüpfte, war — mit einer später erwähnten Ausnahme — stets eine der negativen (CO- oder COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-) Gruppe benachbarte CH<sub>3</sub>-Gruppe vorhanden. Nach Austritt von zwei Wasserstoffen besaß dieselbe noch ein Wasserstoffatom, welches letzteres dann einen negativen Charakter erhalten und gegen Natrium vertauscht werden konnte.

Diese Voraussetzung ist aber nicht erfüllt, wenn neben der negativen Gruppe des zweiten in Reaction tretenden Körpers keine CH<sub>3</sub>- sondern etwa eine CH<sub>2</sub>-Gruppe steht. Die Reaction wird also dann nicht auf die gewöhnliche Weise verlaufen können.

Dass trotzdem bei der von W. Wislicenus<sup>1)</sup> untersuchten Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phtalsäureester und Propionsäureester Bildung eines Diketohydrindenderivates, also Ringschliessung eintrat, war die Folge einer zweiten Reaction: es spaltete sich nach Wislicenus aus dem zunächst entstandenen Körper Kohlensäureester ab.



Es fragte sich, wie die Reaction vor sich geht bei Körpern, bei denen dieser zweite Vorgang nicht eintritt.

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

Gegen eine directe Abspaltung von Alkohol hat Claisen meines Wissens bisher nur geltend gemacht, dass die Reaction oft auch in ganz verdünnt alkoholischer Lösung vor sich geht. Wie jedoch Wasser in wässriger Lösung abgespalten werden kann, so ist auch Alkoholabspaltung in alkoholischer Lösung denkbar. Wäre dies aber hier der Fall, so wäre nicht zu ersehen, warum hier nicht Ringschliessung mit den beiden Wasserstoffen einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe — in diesem Falle also Bildung eines nicht sauren Körpers — erfolgen sollte. Trat eine derartige Reaction nicht ein, so findet dies Verhalten durch die Claisen'sche Theorie<sup>1)</sup> seine Erklärung.

Der Bernsteinsäureester, von welchem zu dieser Untersuchung ausgegangen wurde, besitzt keine  $\text{CH}_3$ -Gruppe, mit welcher nach obiger Voraussetzung Ringbildung eintreten könnte. Ausgeschlossen war die Abspaltung von Kohlensäureester jedoch hier auch nicht, und von der Verwendung des Diäthylketons wäre sicherer Erfolg zu erwarten gewesen. Doch führten auch die mit dem leichter zu erhaltenden Bernsteinsäureester angestellten Versuche zum Ziele. Dass die Kohlensäureester-Abspaltung nicht eintrat, ist wohl dem Umstande zu danken, dass die Ringbildung auf andere Weise ermöglicht wurde, da nämlich zwei  $\text{CH}_2$ -Gruppen vorhanden sind, die beide durch ihre Stellung neben Carbäthoxyl-Gruppen geeignet sind, in Reaction zu treten.

#### 1. Darstellung des Hydronaphtochinondicarbonsäureesters.

Um Bildung des Succinylobernsteinsäureesters nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde zunächst 1 Mol. Phtalsäureester der Einwirkung von 1 Mol. Natriumalkoholat in möglichst concentrirt absolut-alkoholischer Lösung ca.  $1\frac{1}{2}$  Stunden unter Erwärmen auf dem Wasserbad unter dem Rückflusskühler ausgesetzt. Nach Zusatz von 1 Mol. Bernsteinsäureester wurde dann weiter erhitzt bis zur Bildung eines gelblich braunen Krystallbreis.

Wurde dieser nach dem Erkalten in verdünnte Salzsäure eingetragen, so schied sich ein in der Kälte erstarrendes Oel aus, dessen Hauptmenge sich leider nach Analyse und Eigenschaften als Succinylobernsteinsäureester erwies. Bei der Krystallisation bemerkte man jedoch, dass sich auch ein anderer Körper, jedoch in weit geringerer Menge gebildet hatte, dessen Krystalle weit niedriger schmolzen.

Da es nicht möglich war, diese letzteren aus der Menge des Succinylobernsteinsäureesters völlig rein zu erhalten, wurde folgendermaassen verfahren:

Der ursprünglich entstandene Krystallbrei wurde, nachdem abgesaugt worden, in Wasser gelöst und diese Lösung durch Aus-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 651.

schütteln mit Aether gereinigt. Nachdem die so erhaltene, klar rothe Lösung ca. 2 Stunden auf dem Dampfbade gelinde erwärmt worden, war der gelöste Aether vertrieben und es hatte sich ein nach mehrstündigem Stehen in kaltem Wasser erstarrendes Oel ausgeschieden. Der so erhaltene dunkelgelbe krystallinische Körper (aus 66.6 g Phtalsäureester nur 4—5 g dieses unreinen Productes) wurde nach mehrfachem Umkrystallisiren aus siedendem Methylalkohol in Gestalt rein weisser, drusenförmig zusammenstehender Nadeln vom Schmelzpunkt  $63^{\circ}$  erhalten. Da der Körper sich in heissem Methylalkohol etwas leichter löste, als der im unreinen Producte meist vorhandene Succinylobernsteinsäureester, konnte hiervon durch fractionirte Krystallisation gereinigt werden. Zur Analyse wurde 1 Tag im Vacuum-exsiccator über conc. Schwefelsäure getrocknet. Sie ergab:

Analyse: Ber. für  $C_{16}H_{16}O_6$ .

Procente: C 63.16, H 5.26,  
Gef. » » 62.78, 63.00, » 5.22, 5.32.

Da dieser Körper in Alkali löslich ist, ist für ihn wohl nicht die Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \cdot COO C_2H_5 \\ COO C_2H_5 \end{array} \right\rangle$  möglich und ihm daher die Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot CH \cdot COO C_2H_5 \\ CO \cdot CH \cdot COO C_2H_5 \end{array} \right\rangle$  zuzuschreiben.

Auf seinen Hydrochinoncharakter deutet die Eigenschaft seiner alkalischen Lösung, Fehling'sche Lösung schon bei gelindem Erwärmen zu reduciren.

In der berechneten Menge Normalnatronlauge löst er sich mit rother Farbe. Nach längerem Stehen wird diese Lösung missfarben und scheidet schliesslich unveränderten Ester aus. Er verhält sich also gegen Alkalien ebenso wie Succinylobernsteinsäureester, mit welchem er ja die Gruppe  $CO \cdot CH \cdot COO C_2H_5$  gemeinsam hat, sodass diese Uebereinstimmung die oben angenommene Constitution noch wahrscheinlicher macht. Die freie Säure erhielt ich so nicht. In Natriumcarbonat löst er sich nur wenig. In Aether, Schwefelkohlenstoff, siedendem Alkohol ist er leicht löslich, in kaltem Alkohol etwas. In der alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid grünliche Färbung hervor.

## 2. Darstellung eines Körpers, $C_{12}H_8O_6$ .

Als ich statt 1 Mol. Natriumalkoholat hiervon die doppelte Menge zur Condensation verwandte, erhielt ich bei sonst gleichem Verlaufe der Reaction — es wurde diesmal die wässrige Lösung des entstandenen Natriumproductes durch Filtriren von Verunreinigungen befreit und dann ohne mit Aether auszuschütteln einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen — einen krystallinischen

Niederschlag, welcher nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Methylalkohol weisse, rhombische Blättchen bildete, die bei 120° schmolzen und deren Analysen wunderbarer Weise auf die zum oben beschriebenen Ester gehörige Dicarbonsäure stimmten:

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_8O_6$ .

Procente: C 58.07, H 3.23.

Gef. » » 57.86, 57.72, » 3.58, 3.61.

Trotzdem ist man doch nicht berechtigt anzunehmen, dass wirklich die Hydronaphtochinondicarbonsäure vorgelegen hat.

Selbst wenn man das Ausfallen aus alkalischer Lösung beim Stehen durch Anhydridbildung und das Uebereinstimmen der Analyse mit der procentualen Zusammensetzung der Säure durch die Annahme von 1 Mol. Krystallwasser erklären wollte, bliebe doch die Eigenschaft unaufgeklärt, dass sich der Körper leicht in Alkalien, Alkalicarbonat und Ammoniak löst, dass aber durch Säuren aus dieser Lösung ein Körper gefällt wird, dessen Schmelzpunkt über 100° liegt, der also mit dem ersten Körper nicht identisch ist.

Da nur eine geringe Menge dieses Productes entstanden war und, trotzdem ich nach Möglichkeit alle Bedingungen denen gleich machte, unter welchen es das erste Mal entstanden war, eine zweite Darstellung nicht gelang, musste ich leider darauf verzichten die Constitution dieses Körpers und seines Zersetzungsproductes aufzuklären.

## 25. L. Claisen: Bemerkung über die Isomerieen bei den 1.3-Triketonen und den Oxymethylenverbindungen.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 11. Januar.)

Vor Kurzem habe ich mitgetheilt <sup>1)</sup>, dass das Dibenzoylacetone (Acetyldibenzoylmethan),  $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$  in zwei isomeren Formen auftritt, welche sich durch ihr Verhalten scharf von einander unterscheiden; die eine ist leicht löslich in Alkalicarbonaten und wird in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid tiefdunkelroth gefärbt, während die andere von kohlen-sauren Alkalien nicht gelöst wird und mit Eisenchlorid keine Färbung giebt; beide Formen können leicht in

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 277, 184. In den Referaten dieser Berichte ist meine Abhandlung irrthümlich als solche von Nef aufgeführt.