

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.]

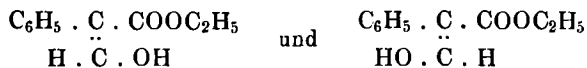
(Eingegangen am 11. Januar.)

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.

einander übergeführt werden <sup>1)</sup>. Nef <sup>2)</sup>, welcher denselben Gegenstand untersuchte und fast gleichzeitig mit mir darüber berichtete, hat den Sachverhalt nicht richtig erkannt, was um so mehr zu verwundern ist, als die ihm vorliegende, unter meiner Leitung ausgeführte Arbeit von A. Smith <sup>3)</sup> und eigene Beobachtungen (z. B. diejenige über das Ausbleiben der Eisenchloridreaction) ihn auf die hier statthabenden ungewöhnlichen Verhältnisse hätten aufmerksam machen können; die eine bei 101 — 102° schmelzende Modification hat er übersehen und die andere höher schmelzende hat er wohl nur in unreinem Zustande in Händen gehabt, da er ihr Eigenschaften (z. B. Löslichkeit in Natriumcarbonat) zuschreibt, welche thatsächlich der ersten Modification zukommen. Im Interesse der Sache möchte ich wünschen, dass Nef an der Hand meiner Abhandlung seine Versuche wiederholt und seine Angaben richtig stellt, damit von diesem Gebiete, das der Schwierigkeiten ohnedies genug bietet, alle Unklarheit ferngehalten wird.

Das Auftreten des vorerwähnten Triketons in zwei isomeren Formen hatte ich in meiner Abhandlung in Verbindung gebracht mit den eigenthümlichen Isomerieverhältnissen, welche theils von Wislicenus jr. <sup>4)</sup> und theils von mir <sup>5)</sup> bei den Oxymethylenverbindungen beobachtet worden sind. Die kurze Beschreibung, welche Wislicenus von den beiden Modificationen des »Formylphenylessigäthers« entwirft, genügt, um erkennen zu lassen, dass es sich dabei um eine Isomerie genau derselben Art handelt wie bei den beiden Dibenzoylacetonen; so zweifele ich nicht, dass Wislicenus den festen Formylphenylessigäther durch Lösen in alkoholischem Natriumäthylat leicht in den flüssigen wird umwandeln können. Bezüglich der Ursache der Isomerie bei den Oxymethylenverbindungen habe ich nun früher die Ansicht geäußert, es möchten hier stereochemische Verschiedenheiten ähnlicher Art wie bei den Oximen im Spiel sein; die beiden isomeren Modificationen des Formylphenylessigäthers z. B. möchten die beiden Configurationen



darstellen. Die erheblichen chemischen Verschiedenheiten sind mit dieser Ansicht wohl zu vereinbaren; die der ersten Configuration ent-

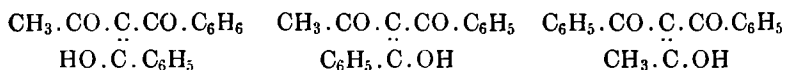
<sup>1)</sup> Bezüglich der Umwandlung des gewöhnlichen Dibenzoylacetons in Isodibenzoylacetone muss es in der vorerwähnten Abhandlung S. 193, Zeile 19 von oben heissen statt »in wenig heissem Alkohol«, »in verdünntem heissem Alkohol«; aus absolutem Alkohol krystallisirt das Dibenzoylacetone grossentheils unverändert wieder aus.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 277, 64.

<sup>3)</sup> A. Smith, Inauguraldissertation München 1889.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 2933. <sup>5)</sup> Ebendasselbst 25, 1755.

sprechende Verbindung könnte in Folge der benachbarten Stellung von Hydroxyl und Carboxäthyl wesentlich andere, z. B. viel stärker saure Eigenschaften besitzen als die zweite, bei welcher das Hydroxyl dem nur schwach negativen Phenyl benachbart ist. Aber schon in ihrer Anwendung auf das Dibenzoylacetone lässt diese Theorie einigermaßen im Stiche; denn wenn auch hier — bei Zugrundelegung der hydroxylhaltigen Formel — 3 Configurationen möglich sind



so ist doch, da ja in allen 3 Fällen die Hydroxylgruppe einem Säureradical benachbart ist, die constitutive Verschiedenheit eine so geringfügige, dass sie zur Erklärung des grundverschiedenen chemischen Verhaltens der beiden Modificationen kaum ausreicht.

Klarheit hierüber hat erst eine erneute Untersuchung des von v. Baeyer und Perkin jr.<sup>1)</sup> zuerst dargestellten Tribenzoylmethans,  $\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$ , gebracht, bezüglich dessen ich schon bei einer früheren Gelegenheit<sup>2)</sup> geäußert habe, »dass es, wenn überhaupt, nur noch schwach saure Eigenschaften zu besitzen scheint«. An diesem Satz sowie an dem vorhergehenden Passus hat Nef<sup>3)</sup> ganz besonderen Anstoss genommen und schreibt ihm den Hauptantheil an der »Verwirrung« zu, welche ich nach seiner Ansicht auf diesem Gebiete angerichtet habe. Offenbar scheint ihm dieser Satz unvereinbar mit der Beobachtung der oben genannten Forscher, dass das Tribenzoylmethan sich in alkoholischem Kali auflöst und zwar unzweifelhaft unter Salzbildung, indem es durch Wasserzusatz nicht mehr gefällt wird. Diese Thatsache ist, wie ich kaum beizufügen brauche, vollkommen richtig; andererseits aber hätte Nef sich wohl denken können, dass ich zwei so ausgezeichneten Beobachtern gegenüber den obigen, scheinbar widersprechenden Ausspruch nicht gewagt haben würde, wenn nicht damals schon einige Versuche mir Zweifel daran erweckt hätten, ob das Tribenzoylmethan, trotz seiner Löslichkeit in alkoholischem Kali, an sich eine Substanz von saurem Charakter ist. Bei der Leichtlöslichkeit der Diketone in wässrigen Alkalien fand ich es auffallend, dass v. Baeyer und Perkin sich zur Lösung des alkoholischen Kalis bedient hatten; ich wiederholte den Versuch mit wässrigem Alkali und fand, dass dieses bei genügender Verdünnung in der Kälte das Triketon nicht auflöst; mit concentrirterem Kali fand allerdings eine allmähliche Auflösung statt, die mir aber schon damals, eben wegen ihres langsamen Verlaufes, mehr wie eine Umwandlung als wie eine directe Salzbil-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2135; Journ. Chem. Soc. 47, 253.

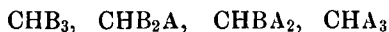
<sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1153.    <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 277, 65.

ung erschien. Nachdem sich dann später gezeigt, dass die neutrale Modification des Dibenzoylacetons durch alkoholisches Natriumäthylat glatt und schon bei 0° in das Natriumsalz der aciden Form verwandelt wird, hielt ich es für denkbar, dass eine solche Umwandlung auch bei der Behandlung des Tribenzoylmethans mit alkoholischem Alkali stattfindet. Ein Versuch, den Hr. Stud. Falk auf meine Veranlassung ausführte, hat diese Ansicht bestätigt. Tribenzoylmethan wurde bei 0° mit der berechneten Menge von alkoholischem Natriumäthylat zusammengebracht, wobei der Körper sich nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit auflöste. Alsdann wurde, nach Verdünnen mit Wasser und wiederum unter Eiskühlung, Kohlensäure eingeleitet und so ein krystallinischer Niederschlag erhalten, der ganz andere Eigenschaften als das Ausgangsproduct besass; unter Anderem löste er sich — auch in trockenem Zustande — leicht in wässrigem Natriumcarbonat und wurde in Acetonlösung durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt. Durch Erwärmen mit Alkohol konnte er leicht in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt werden.

Ziemlich die einzige Annahme, die man in diesem Falle machen kann, ist die, dass in den beiden Modificationen die zwei tautomeren Formen

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$  und  $C_6H_5 \cdot COH : C(CO \cdot C_6H_5)_2$  vorliegen; in gleicher Weise würde dann auch die Isomerie der beiden Dibenzoylacetone und der beiden Formylphenyllessigäther zu erklären sein. Der Ausspruch Nef's, dass die Begriffe Desmotropie und Tautomerie nur einer nicht exacten Kenntniss der Vorgänge ihren Ursprung verdanken, scheint mir danach doch einer modificirten Fassung bedürftig zu sein.

Die acide Form des Tribenzoylmethans ist sehr wenig beständig; beim Acetyldibenzoylmethan sind beide Modificationen von annähernd gleicher Beständigkeit; beim Diacetylmonobenzoylmethan und Triacetylmethan habe ich überhaupt nur die acide Modification erhalten können. Demnach nimmt in der Reihe



(B = Benzoyl, A = Acetyl) die Neigung zur Bildung der aciden Form um so mehr zu, je mehr Benzoylgruppen durch das negativere Acetyl ersetzt sind. Unter der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung, dass die neutrale Modification das eigentliche Triketon, die andere das hydroxylhaltige Tautomere ist, wäre damit ein weiterer Beweis für die Richtigkeit des früher von mir verfochtenen Satzes geliefert, dass bei den diacylirten und triacylirten Methanen die Neigung zur Umlagerung in die hydroxylirte Form um so mehr sich geltend macht, je negativer die mit dem Kohlenstoff verbundenen Acylreste sind.

Nef wird mir nun auch wohl zugeben, dass alle Schlüsse, welche er betreffs der Constitution des freien Acetessigäthers aus den Um-

setzungen des Natracetessigäthers herleitet, keine Beweiskraft besitzen. Denn angesichts der Leichtigkeit, mit welcher das neutrale Tribenzoylmethan durch Natriumäthylat in das Natriumsalz der aciden Form verwandelt wird, ist durchaus keine Garantie geboten, dass bei dem Uebergang des Acetessigäthers in den Natracetessigäther nicht etwas Aehnliches stattfindet. Im Gegentheil kann nunmehr die aus meinem Schema der Acetessigätherbildung sich ergebende Formel des Natracetessigäthers,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , sehr wohl und ungezwungen mit der jetzt ziemlich allgemein anerkannten Ketonformel des freien Aethers vereinbart werden.

## 26. Ferd. Tiemann: Ueber Isozuckersäure.

[Aus dem I. Berliner chemischen Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 27. December.)

Die im Titel genannte Verbindung ist von mir wiederholt<sup>1)</sup> zum Gegenstand der Untersuchung gemacht worden. Die Isozuckersäure bildet sich bei der Oxydation des Glucosamins, welches seinerseits beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Essigsäure das Phenylsazon der *d*-Glucose liefert. Die Isozuckersäure geht bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure in normale Adipinsäure über, und der Isozuckersäurediäthylester giebt bei der unter geeigneten Bedingungen erfolgenden Einwirkung von Chloracetyl bezw. Essigsäureanhydrid ein Tetracylderivat. Die erwähnten Umwandlungen haben mich veranlasst, die Isozuckersäure als eine Tetroxyadipinsäure anzusprechen. Diese Auffassung wurde durch die Analyse der Isozuckersäure und zahlreicher Abkömmlinge derselben gestützt, und der glatte Uebergang dieser Säure in Dehydroschleimsäure und Brenzschleimsäure, welcher ebenso leicht, wenn nicht leichter, wie die Umwandlung der Zuckersäure und Schleimsäure in Carboxylderivate des Furfurans erfolgt, steht damit ebenfalls im Einklang. Dagegen verhält sich die Isozuckersäure insofern völlig verschieden von den gut erforschten Tetroxyadipinsäuren, als sie weder eine einfache Lactonsäure noch ein Doppellacton bildet.

Das Lacton der Zuckersäure geht, wie E. Fischer und O. Piloty<sup>2)</sup> dargethan haben, unter der Einwirkung nascenten Wasserstoffs zuerst in Glucuronsäure und sodann in *d*-Gulonsäure über. E. Fischer und J. Hertz<sup>3)</sup> haben nachgewiesen, dass bei der Re-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 246: 19, 1257.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 521.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 1247.