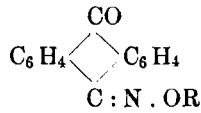


ohne Einwirkung, ebenso Acetylchlorid. Hingegen liefert das Anthrachinonoxim äusserst leicht Aether. Die Darstellung derselben geschieht indem man die in dem entsprechenden Alkohol gelöste Alkaliverbindung des Oxims mit der berechneten Menge des Alkyljodids versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Farbe der Lösung wird sehr bald heller und nach dem Eingiessen des Reaktionsgemisches in Wasser erhält man eine hellgelb gefärbte Masse, die unlöslich in Alkalien ist. Die Methyl- und Aethyläther werden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in hellgelben, verfilzten Nadelchen erhalten, während der Benzyläther wunderschöne goldgelbe Nadelchen darstellt.

Was die Constitution dieser Aether anbelangt, so ist zu erwähnen, dass dieselben in Aether gelöst und mit gasförmiger Salzsäure behandelt keine Fällung von Chlorhydraten liefern, und dass der Methyläther im Zeisel'schen Apparat mit Jodwasserstoffsäure gekocht, Jodmethyl entwickelte, während der Benzyläther bei derselben Behandlung Benzyljodid lieferte, welches am Geruch erkannt wurde. Demnach sind die erwähnten Aether sämmtlich Sauerstoffäther entsprechend der allgemeinen Formel:



und da es uns bei den Alkyilirungsversuchen niemals gelang, mehr als einen Aether zu erhalten, so ist daraus zu schliessen, dass Anthrachinonoxim nicht im Stande ist, tautomer zu reagiren.

Erwähnt sei noch, dass das Moleculargewicht dieser Aether, im Beckmann'schen Apparat bestimmt, sich als mit dem theoretisch berechnetem Werthe übereinstimmend erwies.

Die Details dieser Untersuchung sollen im Zusammenhang mit anderen Studien über Körper der Anthrachinongruppe an anderer Stelle gegeben werden.

Kersal, Manchester.

402. Arthur Michael: Ueber die Einwirkung von Natriummalonäthylester auf Benzalacetone.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Zu Natriummalonäthylester, dargestellt durch Einwirkung von granulirtem Natrium auf mit zehnfachem Volumen absoluten Aethers verdünntem Malonäthylester, wurde eine ätherische Lösung der berechneten Menge Benzalacetons zugefügt. Das Natriumderivat geht allmählich in Lösung, es ist aber vortheilhaft, die Lösung durch zeit-

weises Schütteln zu beschleunigen, nach erfolgter Lösung setzt sich aus der orangefarbigem Flüssigkeit allmählich eine gelbliche, krystallinische Masse ab. Wenn die Abscheidung sich nicht mehr vermehrt, wird abfiltrirt, mit absolutem Aether so lange nachgewaschen, bis das Natriumderivat farblos wird, und dasselbe in Wasser aufgelöst. Beim Versetzen der Lösung mit einer Mineralsäure fällt zunächst eine harzige Masse nieder, die aber bald krystallinisch wird und zur Analyse mehrmals aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet wurde.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_4$.

Procente: C 69.23, H 6.15.

Gef. » » 69.47, » 6.46.

Die Verbindung krystallisirt in kleinen Nadeln oder Prismen, die bei 144°—145° schmelzen und in Alkohol, Eisessig und Chloroform ziemlich leicht, schwerer in Benzol löslich sind. Sie löst sich in kalten Alkalien und wird von Mineralsäuren daraus unverändert gefällt.

Bringt man die Substanz zu einer wässrigen Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat und fügt genügenden Alkohol hinzu, um Lösung derselben zu bewerkstelligen, so scheidet sich anfänglich ein dunkles Harz aus, welches sofort entfernt wird, und nun folgt ein röthlich gefärbter Körper, der erst nach längerem Stehen abfiltrirt wird. Derselbe ist in Alkohol, Aceton, Eisessig, Essigäther und Chloroform leicht, in Benzol schwerer löslich; aus Aceton wird er in mikroskopischen vierseitigen Blättchen erhalten, die anfangs farblos, der Luft ausgesetzt sich bald röthlich färben. Zur Stickstoffbestimmung wurde es im Vacuum getrocknet, es ist aber nur ein annäherndes Resultat erhalten worden, da er nicht zu einem ganz constanten Gewicht gebracht werden konnte und sich auch röthlich färbte.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{16}O_3 \cdot N_2HC_6H_5$.

Procente: N 8.

Gef. » » 7.43.

Der Körper ist hiernach das Monohydraton des Körpers $C_{15}H_{16}O_4$.

Zur Verseifung wurde das Condensationsproduct kurze Zeit mit einem geringen Ueberschuss zehnpcentigen, wässrigen Kaliumhydrats gekocht und, nach dem Erkalten der Lösung, die gebildete Substanz mittels Salzsäure gefällt. Zur Analyse krystallisirt man sie am besten aus Methylalkohol oder Aceton, woraus sie als quadratische Blättchen mit abgeschnittenen Enden sich ausscheidet, während sie in heissem Wasser als lange, glänzende Nadeln gewonnen wird.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{12}O_2$.

Procente: C 76.59, H 6.35.

Gef. » » 76.73, » 6.62.

Der Schmelzpunkt liegt bei 183°—185° und der Körper ist in Alkohol und Aether leicht, schwerer in Benzol, und in Ligroin un-

löslich; von Natriumcarbonatlösung wird er unter Bildung des Natriumderivats und Entwicklung von Kohlendioxyd leicht aufgenommen. Das Silberderivat entsteht als weisses Pulver durch Versetzen der neutralen ammoniakalischen Lösung der Substanz mit Silbernitrat, das sich am Lichte langsam bräunte. Zur Analyse wurde es zuletzt auf 120⁰ erhitzt, wobei das Gewicht desselben constant wurde, es aber eine gelbliche Farbe angenommen hatte; gegen 140⁰ erleidet es eine tiefgehende Zersetzung:

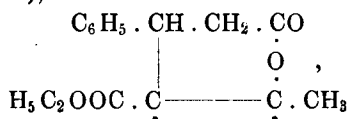
Analyse: Ber. für C₁₂H₁₁O₂Aq.

Procente: Aq 36.61.

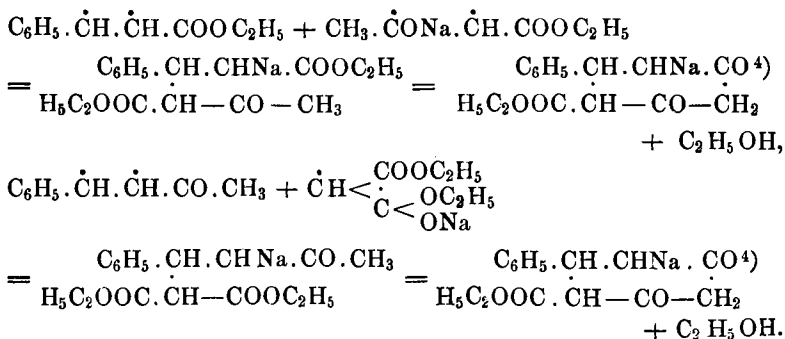
Gef. » » 35.81.

Der Körper C₁₂H₁₂O₂ ist aus C₁₅N₁₄O₄ durch Verseifung und Verlust von Kohlendioxyd entstanden.

Alle diese Verbindungen sind schon früher von mir dargestellt worden, und zwar habe ich C₁₅H₁₄O₄ durch Einwirkung von Natriumacetessigäther auf Zimmtsäureäthylester gewonnen¹⁾ und eingehend untersucht²⁾. Eine Vergleichung der Eigenschaften und Zersetzungen der auf verschiedene Weise dargestellten Producte lässt keinen Zweifel an der Identität derselben zu. Die früher vorgeschlagene Constitution³⁾,



ist in Anbetracht der oben beschriebenen Synthese nicht mehr zulässig; es ist eigentlich jetzt nur eine wahrscheinliche Auffassung der Reactionen möglich, wonach die Seitenkette zu einem Sechsring sich condensirt hat.



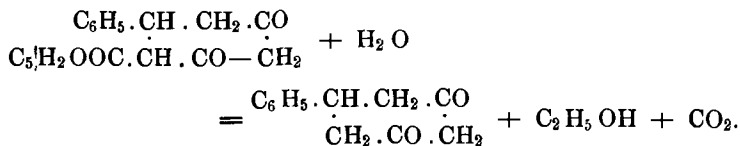
¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 35, 353.

²⁾ A. Michael und P. C. Freer, daselbst [2] 43, 390.

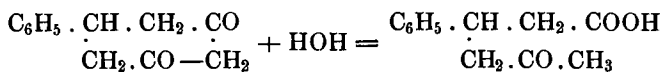
³⁾ Daselbst [2] 44, 122.

⁴⁾ Diese Constitution ist nicht stabil, sondern es findet eine merotrope Umlagerung statt, indem Natrium an Sauerstoff wandert. (vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 479—508; 42, 19 und 46, 208)

Die Bildung des Körpers $C_{12}H_{12}O_2$ wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:



Sehr bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, womit die sechsringige Seitenkette beim Kochen mit wässrigem Kali, unter Wasseraufnahme, gesprengt wird, indem eine Ketonsäure, deren Constitution früher¹⁾ richtig aufgefasst wurde, gebildet wird.



Nach der angegebenen Auffassung steht der Körper $C_{12}H_{15}O_2$ dem von Merling²⁾ entdeckten Dihydroresorcin zur Seite und zwar ist derselbe Phenyl-dihydroresorcin oder bezw. Phenyl-metadiketohexamethylen; während der Körper $C_{15}H_{16}O_4$ Phenylmetadiketohexamethylencarbonsäureäthylester repräsentirt.

Die Auffassung des Dihydroresorcins als *m*-Diketohexamethylen scheint mir das Verhalten des Körpers besser zu erklären, als die von Merling angenommene Constitution. Bei der Ersetzung von einem der Wasserstoffe des zwischen den Carbonylen befindlichen Methylens, findet, wie beim ähnlichen Vorgang im Acetessigäther eine merotropische Wanderung von Metall an Sauerstoff statt, sodass es verständlich ist, wie Merling, bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf das Silberderivat, keine wahren Kohlenstoffhomologen des Körpers erhielt. Hiermit ist die, an und für sich unwahrscheinliche, Annahme der Existenz von zwei tautomeren Formen des Dihydroresorcins unnöthig.

Die Bildung eines Diketons aus Resorcin ist ebenfalls zu verstehen, da bei der Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen, wie von Baeyer nachgewiesen hat, der Benzolring seinen stabilen Charakter einbüsst und es zeigt nun die Reactionsfähigkeit ähnlicher Körper der Fettreihe; es geht, wie beim Acetessigäther, daher das zunächst entstandene labile Reductionsproduct $CH_2 < \begin{matrix} \overset{\cdot}{C}H \cdot \overset{\cdot}{C}OH \\ \overset{\cdot}{C}H_2 \cdot \overset{\cdot}{C}OH \end{matrix} > \overset{\cdot}{C}H$

1) Journ. f. prakt. Chem. [2] 43, 395.

2) Ann. d. Chem. 278, 21.

in $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} > \text{CH}_2$ über. Das Verhalten des *p*-Diketohexamethylens Baeyer's¹⁾ ist ebenfalls erklärlich, da in dieser Verbindung, wegen der Stellung der Carbonyle, kein durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom vorkommt²⁾.

403. A. Michael und G. Tissot: Ueber die Brommesaconsäure.

(Eingegangen am 16. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die uns mit Heft 12 der Berichte zugegangene Tagesordnung der Sitzung vom 9. Juli enthält die Ankündigung einer Arbeit von W. Lossen und O. Gerlach über die Brommesaconsäure, und da wir diese Säure schon vor einem Jahr dargestellt haben, so sind wir veranlasst, eine kurze Notiz darüber zu veröffentlichen. Wir erhielten die Verbindung durch Behandlung von Citradibrombrenzweinsäure in der Kälte mit überschüssigem Kaliumhydrat; dieselbe stellt eine weisse, krystallinische Masse dar, die bei 215—17° schmilzt, indessen schon bei 195° etwas zusammenfällt, und in Wasser, Alkohol und Essigäther leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslich ist. Von den Salzen sind das Calciumderivat, das mit 2 Mol. Krystallwasser, das in Prismen ebenfalls mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisierende Baryumsalz, und besonders das in schönen, grossen Prismen erhaltbare Zinksalz, das 8 Mol. Krystallwasser enthält, am charakteristischsten.

¹⁾ Diese Berichte 22, 2170; 25, 1037.

²⁾ Bei der Ausführung dieser Versuche habe ich mich der Hülfe von Hrn. J. Peterhans zu erfreuen gehabt. Ich hatte beabsichtigt, dieselben erst später zusammen mit anderen Additionsversuchen (vergl. Journ. f. prakt. Chem. [2] 49, 23—25) zu veröffentlichen, aber ich erhielt soeben einen Brief von Hrn. Dr. Vorländer, welcher mir mittheilte, dass er ebenfalls zu demselben Resultat gekommen ist. Ich habe diesem Herrn die Fortsetzung des Studiums von dem Verhalten von Natriummalonestern gegen ungesättigte Ketone überlassen.