

dem angewandten Schwefelphosphor bedeutende Mengen Arsen zugesetzt hatte.

Wie ich schon früher bemerkte, kann ich die Thiacetmethode, welche uns so viel Zeit, übeln Geruch und Unannehmlichkeiten ersparen kann, den Fachgenossen für ihre Unterrichtslaboratorien nicht warm genug empfehlen. Sollte der eine oder der andere der verehrten HHrn. Collegen es wünschen, das Verfahren zu probiren, so stelle ich demselben sehr gerne Proben der freien Säure oder des Thiacetreagens zur Verfügung.

Pisa. Mai 1895.

#### 243. Paul F. Schmidt: Reductionsproducte des Oxalyldiacetophenons.

(Eingegangen am 13. Mai.)

Die Reduction des Oxalyldiacetophenons,  $C_{13}H_{14}O_4$ , dem auf Grund seiner Bildungsweise die Constitution  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  zukommt, wurde in der Hoffnung unternommen, durch eine der Pinakonbildung bei der Reduction der Ketone analoge Vereinigung zweier Carbonylkohlenstoffatome der zwischen den Phenylgruppen befindlichen sechsgliedrigen Kohlenstoffkette unter Ringschliessung zu Hexamethylderivaten zu gelangen.

Das Oxalyldiacetophenon stellte ich zunächst nach der von E. Brömme und L. Claisen<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift dar, doch gelang es mir durch folgendes Verfahren schneller und in besserer Ausbeute, etwa 50 pCt. vom Gewicht des angewendeten Acetophenons an reinem Keton statt 30 pCt., das gewünschte Ausgangsmaterial zu gewinnen:

In 500 g absolutem Aether wurden 40 g (2 At.) Natrium in feinen Scheiben oder als Draht eingetragen und dann 40 ccm absoluter Alkohol zugetropft. Man lässt einige Stunden stehen, bis die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat, kühlt dann gut durch Einstellen in Eis-Kochsalzmischung, giebt zunächst 100 g (1 Mol.) Acetophenon zu und lässt hierauf ein Gemisch von 100 g (1 Mol.) Acetophenon mit 120 g (1 Mol.) Oxaläther langsam zutropfen. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung der Natriumverbindung des Ketons. Dann bleibt die Masse einige Tage unter zeitweiligem Umrühren unbedeckt stehen, bis der grösste Theil des Aethers verdunstet ist, worauf der aus einer gelben sandigen Masse bestehende Rückstand möglichst fein zerrieben und in Eiswasser suspendirt wird. Durch Zusatz von Salzsäure fällt man nun das Oxalyldiacetophenon aus und erwärmt einige

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, 1134.

Zeit auf dem Dampfbade, wobei sich der ausserordentlich fein vertheilte Niederschlag gut zusammenballt. Dann wird abgesaugt und mit heissem Wasser und etwas Alkohol und Aether nachgewaschen. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform oder Eisessig zeigt das Keton den richtigen Schmp. 179—180°.

Da das Oxalyldiacetophenon von allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ausser siedendem Eisessig nur in verschwindend geringer Menge aufgenommen wird, versuchte ich zunächst, das Keton durch Eintragen von Zinkstaub resp. Natriumamalgam in seine heisse Eisessiglösung zu reduciren. Durch Wasserzusatz liess sich dann ein graubrauner, völlig amorpher Körper abscheiden, der zwischen 120 und 140° schmolz und auf  $C_{18}H_{14}O_2$  stimmende Analysenwerthe lieferte.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_2$ .

Procente: C 82.44, H 5.34.

Gef. » » 82.36, » 5.51.

Da sich das Rohproduct weder durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln, noch durch fractionirte Fällung in den krystallinischen Zustand überführen liess und auch durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Hydroxylamin keine charakterisirbaren Derivate erhalten werden konnten, musste seine nähere Untersuchung aufgegeben werden. Wahrscheinlich liegt in ihm ein Gemenge von hochmolecularen Condensationsproducten vor.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich, folgende Reductionsmethode aufzufinden: Feingepulvertes Oxalyldiacetophenon wurde mit Aether oder Benzol und etwa 20procentiger Salzsäure übergossen und Zinkstaub unter fortwährendem Umschütteln in kleinen Portionen eingetragen, bis nach Verlauf von etwa einer Stunde vollständige Lösung des Ketons eintrat. Da beim Abdunsten auf dem Dampfbad ein brauner Syrup zurückblieb, der erst nach monatelangem Stehen kleine Kryställchen abschied, liess ich das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur an der Luft abdunsten und erhielt als Rückstand einen gelben, klebrigen Krystallkuchen, der sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, dagegen fast unlöslich in Petroläther war. Zunächst versuchte ich eine Reinigung durch fractionirte Fällung seiner Chloroformlösung mit Petroläther, musste aber dieses, sehr schnell schöne weisse Nadelchen vom constanten Schmelzpunkt 82° liefernde, Verfahren aufgeben, da die Krystalle chlorhaltig waren und das aufgenommene Chloroform durch Erwärmen nicht wieder entfernt werden konnte. Daher wurde der nach Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Krystallkuchen zunächst aus wenig heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, dann in Aether gelöst und durch allmählichen Zusatz von Petrol-

äther gefällt. Mehrfache Wiederholung des Verfahrens führte zu weissen, blättrigen, bei 79° schmelzenden Krystallen, denen die Formel  $C_{18}H_{16}O_4$  zukam.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}O_4$ .

Procente: C 72.97, H 5.40.  
Gef. » » 72.72, 72.77, » 5.61, 5.57.

Die Ausbeute an diesem, zwei Atome Wasserstoff mehr als das Oxalyldiacetophenon enthaltende Reductionsproduct war ziemlich gering, da es sehr leicht veränderlich ist. Beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig geht es in einen bei 142° schmelzenden Körper über und die sechshundertfache Menge kochenden Wassers nimmt es bis auf eine geringe Menge rothbraunes Harz auf, worauf sich beim Erkalten weisse bei 172—173° schmelzende Krystalle abscheiden. Beiden Körpern kommt, wie weiter unten gezeigt werden wird die Formel  $C_{18}H_{14}O_3$  zu. Die alkoholische Lösung von  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp. 79° giebt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelrothe Färbung und mit Kupferacetat eine Fällung von feinen blassgrünen Nadelchen einer Kupferverbindung, die bei 187° schmelzen und in der ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist.

Analyse: Ber. für  $(C_{18}H_{16}O_4)_2Cu$ .

Procente: C 66.11, H 4.60, Cu 9.68.  
Gef. » » 65.69, 65.62, » 4.52, 4.40, » 9.67, 9.79.

Die Kupferverbindung des Oxalyldiacetophenons dagegen,  $C_{18}H_{12}O_4Cu$ , in der also zwei Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind, wurde durch Schütteln der kaltgesättigten Lösung des Ketons in Chloroform mit wässrigem Kupferacetat dargestellt und bildet ein gelbgrünes amorphes Pulver, das bei 220° noch nicht schmolz.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{12}O_4Cu$ .

Procente: Cu 17.81.  
Gef. » » 16.42, 16.46.

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Reductionsproductes  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp. 79° mit salzsaurem Hydroxylamin und kohlen-saurem Natron entstand ein Gemenge von feinen weissen Nadeln, Schmp. 157—158° und kugligen Aggregaten, Schmp. 168—169°. Nur die ersteren konnten ausgelesen und umkrystallisirt werden, sie sind ein anhydri-sches Dioxim der Formel  $C_{18}H_{16}N_2O_3$ .

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 70.13, H 5.13, N 9.14.  
Gef. » » 70.27, » 4.96, » 9.39.

Trotzdem das Reductionsproduct ein Diketon ist, konnte eine Verbindung mit saurem schwefligsauren Natron nicht erhalten werden.

Um festzustellen, ob ein Orthodiketon vorliegt, liess ich Orthophenylendiamin unter verschiedenen Bedingungen einwirken, konnte jedoch nur eine sehr geringe Menge gelber Nadelchen erhalten, deren

Eigenschaften und Löslichkeit die Annahme wahrscheinlich machte, dass hier ein Chinoxalinderivat vorlag. Auch aus dem Verhalten des Reductionsproductes gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid liessen sich bestimmte Schlüsse über das Vorhandensein von Hydroxylgruppen nicht ziehen.

Wie schon erwähnt, geht das Reductionsproduct  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp.  $79^{\circ}$ , beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig in einen bei  $142^{\circ}$  schmelzenden Körper über. Leichter kann derselbe dargestellt werden, wenn man die rohen Reductionslösungen mit wässriger Kupferacetatlösung anhaltend schüttelt und die abgeschiedene Kupferverbindung  $(C_{18}H_{15}O_4)_2Cu$  durch starke Salzsäure zersetzt. Es bildet sich ein feines weisses Pulver, das durch Auswaschen mit Aether, in dem es sehr schwer löslich ist, und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Benzol leicht gereinigt wird.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_3$ .

Procente: C 77.70, H 5.03,  
Gef. » » 77.48, 77.50, » 5.47, 5.49.

Mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda giebt die Verbindung ein Monoxim  $C_{18}H_{15}NO_3$  in Gestalt von feinen weissen Nadelchen, die bei  $185^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}NO_3$ .

Procente: N 4.78.  
Gef. » » 5.03.

Bei der Oxydation des Körpers  $C_{18}H_{14}O_3$  mit heisser Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.2 konnte nur die Bildung von Benzoëssäure nachgewiesen werden.

Das Moleculargewicht wurde nach der Beckmann'schen Siedemethode in Benzollösung bestimmt und die Werthe 336.9, 336.5 und 329.3 statt 278, was sich für die Formel  $C_{18}H_{14}O_3$  berechnet, gefunden.

Mit Eisenchlorid giebt der Körper keine Färbung, ebensowenig konnte eine Kupferverbindung oder ein Acetat dargestellt werden.

Die isomere Verbindung  $C_{18}H_{14}O_3$ , welche sich beim Kochen des Reductionsproductes  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp.  $79^{\circ}$  mit Wasser bildet, kann man auch in gleicher Weise aus dem durch Verdunsten des Lösungsmittels zurückbleibenden Krystallkuchen gewinnen. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigen die kleinen Prismen den Schmp.  $172-173^{\circ}$ . Sie geben keine Eisenchloridfärbung und keine Kupferverbindung.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{14}O_3$ .

Procente: C 77.70, H 5.03.  
Gef. » » 77.50, 77.62, » 5.06, 5.21.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin wurde ein Monoxim erhalten, das ein feinkrystallinisches Pulver vom Schmp.  $179-180^{\circ}$  bildete.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}NO_3$ .

Procente: C 73.72, H 5.12, N 4.78.

Gef. » » 73.65, » 5.42, » 5.01.

Eine Reihe von Versuchen, den Körper  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp.  $79^\circ$ , weiter zu reduciren, führte zu keinem Resultat, dagegen liess sich aus  $C_{18}H_{14}O_8$ , Schmp.  $142^\circ$ , ein Reductionsproduct gewinnen, indem seine siedende Eisessiglösung mit einem Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1.7 versetzt und kurz aufgeköcht wurde. Beim Eingiessen in eine stark verdünnte Natriumbisulfidlösung scheiden sich dann braungefärbte krystallinische Massen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzin vom Sdp.  $110-130^\circ$ , dem etwas Eisessig und Thierkohle zugesetzt war, Prismen vom Schmp.  $119-120^\circ$  lieferten. Die Ausbeute war sehr gering. Dass die Reaction nach der Gleichung  $C_{18}H_{14}O_3 + 2H = C_{18}H_{14}O_2 + H_2O$  verlaufen war, bestätigte die Analyse:

Ber. für  $C_{18}H_{14}O_2$ .

Procente: C 82.44, H 5.34.

Gef. » » 82.49, » 5.40.

Die alkoholische Lösung des Körpers giebt mit Eisenchlorid keine Färbung und mit Kupferacetat keine Fällung. Bei der Oxydation einer kleinen Menge mit kochender Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 liess sich nur die Bildung von Benzoësäure nachweisen.

Mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natriumbicarbonat in alkoholischer Lösung erwärmt, liefert die Verbindung ein Oxim der Formel  $C_{18}H_{15}NO_2$ , grosse Nadeln, die bei  $192^\circ$  unter Zersetzung schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{15}NO_2$ .

Procente: N 5.05.

Gef. » » 5.30.

Das Moleculargewicht ergab sich aus der Gefrierpunktsverminderung der Benzollösung zu 253 statt 262.

Um festzustellen, ob in den bisher aufgefundenen Reductionsproducten gesättigte oder ungesättigte Verbindungen vorliegen, wurden ihre Lösungen in kaltem Schwefelkohlenstoff mit Brom versetzt:  $C_{18}H_{16}O_4$ , Schmp.  $79^\circ$ , gab keine momentane Entfärbung, doch trat dieselbe ziemlich schnell unter Bromwasserstoffentwicklung ein.

Die beiden Isomeren  $C_{18}H_{14}O_3$  nehmen das Halogen nur langsam auf, während  $C_{18}H_{14}O_2$ , Schmp.  $120^\circ$  noch träger entfärbt.

Alle diese Körper enthalten somit keine Doppelbindungen.

Da die Ausbeute an Reductionsproduct  $C_{18}H_{14}O_2$ , Schmp.  $119-120^\circ$ , auf dem eingeschlagenen Wege sehr gering war, reducirte ich das Oxalyldiacetophenon in derselben Weise durch Kochen seiner Eisessiglösung mit Jodwasserstoffsäure. Die abgeschiedene krystallinische Masse wurde zunächst aus Schwefelkohlenstoff, dann aus Methylalkohol und

endlich aus hochsiedendem Benzin umkrystallisirt. Es bildeten sich farblose Prismen vom Schmp. 114—115°. Dass hier ein anderer Körper entstanden war, zeigte die Analyse, die auf  $C_{18}H_{16}O_3$  stimmende Werthe gab.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}O_3$ .

Procente: C 77.14, H 5.71.

Gef. » » 77.01, 77.01, » 5.65, 5.75.

Eisenchlorid gab in alkoholischer Lösung eine dunkelrothe Färbung. Die Verbindung reagirt mit Hydroxylamin unter Bildung eines bei 132° schmelzenden anhydrischen Dioxims.

Analyse: Ber. für  $C_{18}H_{16}N_2O_3$ .

Procente: C 73.97, H 5.48, N 9.59.

Gef. » » 73.75, » 5.77, » 9.72.

Das Moleculargewicht berechnet sich aus der Gefrierpunktsniedrigung der Benzollösung zu 247.9 und 250.2 statt 280.

Die Lösung des Körpers in kaltem Schwefelkohlenstoff entfärbt tropfenweise zugesetztes Brom so lange, bis 2 Atome Halogen verbraucht sind. Nach dem Abblasen im trocknen Luftstrome bleibt ein bräunlicher Krystallkuchen zurück, aus dem durch Umkrystallisiren aus Alkohol gelbliche Prismen erhalten werden konnten, die bei 127° unter Zersetzung schmolzen und auf  $C_{18}H_{16}O_3Br_2$  stimmende Analysenresultate geben.

Ber. für  $C_{18}H_{16}O_3Br_2$ .

Procente: C 49.09, H 3.63, Br 36.36.

Gef. » » 49.12, » 3.69, » 36.88.

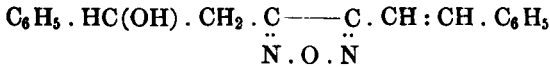
Die Oxydation des Körpers  $C_{18}H_{16}O_3$ , Sdp. 114—115° mit Chromsäure lieferte keine fassbaren Reactionsproducte; bei der Anwendung von heisser Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 liess sich nur die Bildung von Benzoësäure nachweisen.

Trotz mehrfacher Versuche gelang es mir nicht, diesen Körper weiter zu reduciren, da stets harzige oder ölige Reactionsproducte entstanden, bei denen alle Reinigungsversuche erfolglos waren.

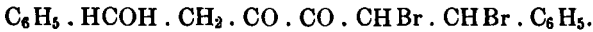
Zur Beurtheilung der Constitution des Reductionsproductes  $C_{18}H_{16}O_3$  Schmp. 114—115° sind folgende Versuchsergebnisse wichtig: Die Verbindung enthält zwei Carbonylgruppen, wahrscheinlich in Orthostellung zu einander, da ein anhydrisches Dioxim erhalten wurde, also scheint der ursprünglich vorhandene Oxalylrest erhalten geblieben zu sein. Ferner enthält er eine Doppelbindung, da er zwei Atome Brom addirt, und endlich weist die Bildung von Benzoësäure bei der Oxydation darauf hin, dass die Phenylgruppen bei der Reaction nicht verändert worden sind. Diese Thatsachen lassen sich durch folgende Constitutionsformel zum Ausdruck bringen:



Das Dioxim hätte dann die Formel:

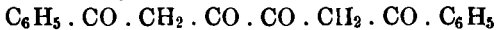


und das Dibromid wäre:



Der Reactionsverlauf würde dann in folgender Weise zu formuliren sein:

Das Oxalyldiacetophenon,



nimmt vier Wasserstoffatome auf und giebt



woraus durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser



entsteht.

Die anderen dargestellten Reductionsproducte zeigen folgenden genetischen Zusammenhang:

Das Oxalyldiacetophenon bildet durch Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff den Körper  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$  Schmp.  $79^\circ$ , aus dem durch Abspaltung von je 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  die beiden Isomeren  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  Schmp.  $142^\circ$  und  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  Schmp.  $172-173^\circ$  entstehen, wovon das erstgenannte durch Aufnahme von 2 H und Austritt von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  Schmp.  $119-120^\circ$  übergeht. Alle diese Verbindungen sind vollständig gesättigte Körper, da sie Brom nicht direct addiren. Die Phenylgruppen scheinen in allen unverändert zu sein, da bei der Oxydation nur Benzoësäure entsteht.

In dem Körper  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  Schmp.  $119-120^\circ$  sind also mit einer Kette von 6 Kohlenstoffatomen 2 Phenylreste, 4 Wasserstoffatome und 2 Sauerstoffatome verbunden. Nimmt man an, dass letztere beide als Ketonsauerstoff vorhanden sind, so ergiebt dies insgesamt 10 Valenzen, während zur völligen Sättigung einer offenen 6gliedrigen Kohlenstoffkette deren 14 nöthig sind. Es müssen daher noch 4 Kohlenstoffvalenzen unter einander vereinigt sein, und zwar, da keine Doppelbindungen vorhanden sind, unter Ringschliessung. In welcher Weise dieselbe stattgefunden hat, lässt sich auf Grund des vorliegenden Materials nicht bestimmt feststellen. Ich hoffe jedoch, dass die Untersuchung der Reductionsproducte des einfacheren, aber sonst analogen Oxalyldiacetons,



die ich in Angriff genommen habe, Aufklärung darüber geben wird. Möglicher Weise lässt sich auch durch Ersatz der so sehr reactionsfähigen, zwischen den Carbonylgruppen gelegenen Wasserstoffatome des Oxalyldiacetophenons durch Methyl ein glatterer Reactionsverlauf erzielen.

Leipzig, I. chemisches Universitäts-Laboratorium.