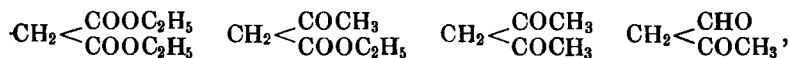


375. Franz Feist und Hans Belart: Beiträge zur Kenntniss des Diacetylacetons ¹⁾.

(Eingeg. am 2. Juli)

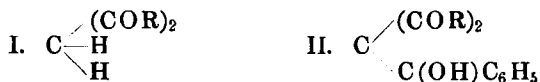
Das Studium der sogenannten 1-3-Diketone, mit der Gruppe: $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot$, ist in den letzten Jahren eifrig gepflegt worden. Die an erster Stelle zu erwähnenden Versuche von Claisen ²⁾, bezüglich v. Pechmann ³⁾, haben ergeben, dass in einer Anzahl von Umsetzungen jene Verbindungen nicht als echte Diketone, resp. Ketonaldehyde, sondern in ihrer tautomerer Hydroxylform $\text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \cdot \text{CO}$, resp. $\text{CHOH} : \text{CH} \cdot \text{CO}$, reagiren. Claisen besonders zeigte, dass die Neigung zur Umlagerung in die Hydroxylform um so mehr hervortritt, je negativer die mit dem (mittleren) Kohlenstoffatom verbundenen Acylreste sind, entsprechend folgender Reihe:



deren letztes Glied (die Formylketone) überhaupt nur in der umgelagerten Form (als Oxymethylenverbindungen) bekannt ist.

Ferner ergab sich, dass mit fortschreitender Häufung von Acylresten an einem Methankohlenstoff die gleiche Tendenz gefördert wird.

Während also die Salze des Acetylacetons (Diacetylmethans) gegenüber Benzoylchlorid im Sinne des Typus I reagiren, verhält sich das benzoylirte Product (Benzoyldiacetylmethan) beim gleichen Prozesse, dem Schema II:



gemäss, als Diketonalkohol. Ein gleiches Verhalten wird wohl auch vom bisher unbekanntem Triacetylmethan zu erwarten sein.

Es ist nun von Interesse, die jenen — wenn der Ausdruck erlaubt ist — »tertiären« β -Triketonen: $\text{CH}(\text{COR})_3$ isomeren normalen β -Triketone: $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, auf ihr Verhalten zu untersuchen. Sie müssen eine Mittelstellung zwischen den β -Diketonen und jenen tertiären Triketonen einnehmen, indem zwar nur zwei Acylreste an den Methankohlenstoff herangetreten sind, der eine derselben $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$ aber negativer als der einfache Rest $\text{CO} \cdot \text{R}$ ist und daher die Bildung der Hydroxylform gegenüber den Diketonen stärker begünstigen wird. Es fragt sich also: Reagiren

¹⁾ Kurzer Auszug aus H. Belart's Inaug.-Diss., Zürich 1895.

²⁾ Claisen, diese Berichte 25, 1763; Ann. d. Chem. 277, 162; 281, 306; Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu München XX, 445.

³⁾ v. Pechmann, diese Berichte 25, 1040.

diese Verbindungen als echte Triketone oder als Diketonalkohole, oder gar als Dioxyketone?

Als Repräsentant dieser sogenannten 1-3-5-Triketone wurde das Diacetylaceton: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zur Untersuchung benutzt, welches Feist ¹⁾ aus α - α -Dimethylpyron durch Umwandlung in dessen gelbes Xanthobaryumsalz und Zersetzen desselben mit Salzsäure zuerst dargestellt hatte.

Diese Verbindung war schon mehrfach, besonders in letzter Zeit, Gegenstand physikalischer Untersuchung, in der speciellen Absicht, die Bindungsverhältnisse der drei Sauerstoffatome zu ergründen.

W. H. Perkin ²⁾ fand, dass die magnetische Rotation sowie die Refractions- und Dispersionsconstanten bei steigender Versuchstemperatur sämmtlich sinken. Aus der Grösse der gefundenen Zahlen ist der Schluss zu ziehen, dass bei niedriger Temperatur das Diacetylaceton sich wie ein Trienol verhält und dass es bei höherer Temperatur mehr und mehr sich ketonisirt. Dieser Ansicht schliesst sich Brühl ³⁾ an. Auwers ⁴⁾ andererseits hat bei kryoskopischen Versuchen mit Benzollösungen des Diacetylacetons von sehr verschiedener Concentration (0.59—6.39) stets normales Moleculargewicht gefunden, was nach anderen analogen Beobachtungen nicht der Fall wäre, wenn »Enolisation« des Triketons zu Hydroxylformen stattgefunden hätte.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche ergaben nun, dass diese Verbindung bei ihren einfachen Umsetzungen als Diketonalkohol reagirt und demgemäss als Heptadienonol zu bezeichnen wäre. Nur bei Condensation mehrerer Moleküle Diacetylaceton untereinander und bei der Rückverwandlung des Diacetylacetons in's Dimethylpyron durch Abgabe von einem Molekül Wasser muss intermediär die Existenz der Dioxyketonform angenommen werden.

Die Untersuchungen mussten naturgemäss zerfallen in solche zur Constatirung von Carbonylgruppen und in solche zur Ermittlung von Hydroxylgruppen, zumal nach deren Zahl. Als recht erschwerende Momente stellten sich diesen Versuchen drei Eigenschaften des Diacetylacetons in den Weg: einmal die bereits oben erwähnte, leichte Anhydrisirung zu dem wenig reactionsfähigen Dimethylpyron ⁵⁾, wodurch häufig ein grosser Theil des Triketons der gewünschten Umsetzung entzogen und dadurch die Ausbeute stark herabgedrückt wird. Sodann ist es die Fähigkeit des Diacetylacetons, complicirte Condensationsproducte für sich oder mit anderen Molekülen zu bilden,

¹⁾ Feist, Ann. d. Chem. 257, 267, 276.

³⁾ Chem. Soc. 1892, 825, 858. ²⁾ Journ. für prakt. Chem. 50, 193.

⁴⁾ Journ. für phys. Chem. 15, 40, 47.

⁵⁾ Vergl. Victor Meyer und Jacobson, Lehrbuch I, S. 858.

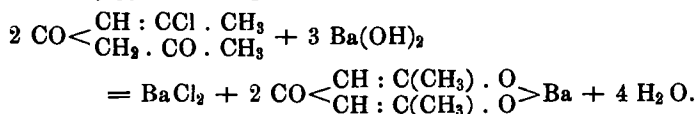
die häufig zu anderen und für die gewünschten Schlussfolgerungen nicht geeigneten Verbindungen führt ¹⁾.

Neben der Neigung zum Wasserverlust und zur Condensation ist der verhältnissmässig leichte Zerfall des Triketons in Aceton und Essigsäure bei Reactionen in alkalischen Lösungen ein Grund zur Herabsetzung an Ausbeute anderer erwünschter Producte.

Experimenteller Theil.

Das als Ausgangsmaterial benutzte Diacetylaceton wurde auf eine, gegenüber der von Fr. Feist zuerst angewandten, sehr vereinfachte Art gewonnen. Es ist nämlich unnöthig, vom fertigen Dimethylpyron auszugehen, dessen Gewinnung aus Dehydracetsäure mittels Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr mit Umständen verknüpft ist.

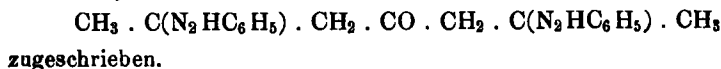
Wie Collie ²⁾ gefunden hat, verwandelt sich Dehydracetsäure beim Kochen mit Salzsäure unter Kohlensäureverlust in ein Hydrochlorid, $C_7H_9O_3Cl + 3H_2O$, das beim Eindampfen der salzsauren Lösung in glasglänzenden Krystallmassen zurückbleibt. Dies möglichst von Salzsäure befreite Product kann nun direct durch Kochen mit concentrirtem Barytwasser in das unlösliche Xanthobaryumsalz des Dimethylpyrons übergeführt werden:



In Form dieses feinpulverigen Baryumsalzes $C_7H_9O_3Ba$ bewahrt man das Diacetylaceton am besten auf und stellt daraus — falls nicht das Salz als solches zur Anwendung gelangen kann —, je nach Bedarf das freie Triketon durch Uebergiessen mit kalter, mässig concentrirter Salzsäure dar, wobei sich ein Theil desselben sogleich fest ausscheidet, der Rest der Lösung durch Aether entzogen wird.

a) Reactionen auf Carbonylgruppen.

Feist ³⁾ hatte bereits durch Einwirkung essigsäuren Phenylhydrazins auf das Triketon ein Diphenylhydrazon dargestellt und ihm die symmetrische Formel



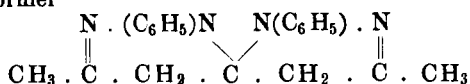
Dieselbe Verbindung entsteht aus der α -Dimethylpyron- β -Carbonsäure ³⁾ bei der Behandlung mit essigsäurem Phenylhydrazin neben dem einfachen Phenylhydrazinsalz der Säure und einer weissen, nicht

¹⁾ Vergl. Collie, Journ. für chem. Soc. 1893, 122, 329.

²⁾ Journ. f. chem. Soc. 1891 I, 617; s. a. Feist, diese Berichte 25, 1067.

³⁾ Ann. d. Chem. 257, 278, 292.

explosiven und gleichfalls alkaliunlöslichen Verbindung, die ein Anhydrid des Dihydrazons darstellt, und welcher von Feist¹⁾ die Constitutionsformel



beigelegt worden ist.

Es gelang nun, die beiden analogen Verbindungen des Triketons mit Hydroxylamin zu bereiten.

Diacetylaceton-dioxim.

Nachdem vergeblich versucht worden war, der Reihe nach 3, 2 und 1 Molekül Hydroxylamin als Chlorhydrat oder als freie Base unter den verschiedensten Bedingungen mit dem Triketon umzusetzen, wurden schliesslich bei directer Anwendung des gelben Baryumsalzes bessere Resultate erzielt.

Wird das Baryumsalz in wässriger Suspension, mit einer entsprechenden Menge Hydroxylaminchlorhydrat versetzt, einige Zeit sich selbst überlassen, so schwindet die gelbe Farbe des Baryumsalzes allmählich. Mit Aether lässt sich dann ein gelber Syrup ausziehen, in dem Stickstoff nachweisbar war. Aus seiner (absoluten) Aetherlösung fällt trockenes Salzsäuregas ein weisses Chlorhydrat aus, das bei 110° Spuren von Zersetzung zeigt und bei 132° auf einmal schmilzt. Eine vorläufige Salzsäurebestimmung durch Titration mit Soda ergab 17.16 pCt. Salzsäure (berechnet 18.80 pCt.).

In dem Syrup selbst zeigten sich nach wochenlangem Verbarren über Schwefelsäure im Vacuum und wiederholtem Umrühren mit dem Glasstab kleine Nadelchen, die sich in der Winterkälte mehrten. Das abgepresste, mit Aether und Ligroin gewaschene, weisse Product schmolz constant bei 68.5°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}(\text{NOH})_2$.

Procente: C 48.83, H 6.99, N 16.28.

Gef. » » 48.69, 48.65, » 7.17, 6.89, » 16.20.

Das Dioxim ist leicht löslich in Wasser, dagegen nur sehr schwer in Aether. Es reducirt Fehling'sche Lösung schnell und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Die Darstellungsmethode wurde in der Weise verbessert, dass das Diacetylacetonbaryum und festes pulveriges salzsaures Hydroxylamin in Aethersuspension unter öfterem Schütteln längere Zeit mit einander in Berührung gelassen wurden. Der von dem unlöslichen Salzgemisch abgesaugte Aether hinterlässt dann öliges Oxim, aus dem mit der Zeit das feste Product erhältlich ist. Aus der rückständigen Salzmasse zieht absoluter Alkohol ein weisses, vollkommen

¹⁾ Feist, Ann. d. Chem. 257, 292.

verbrennliches Salz aus, das nach dem Reinigen bei 132° schmelzende Nadeln bildet und sich als Chlorhydrat des Dioxims zu erkennen gab. Wird die alkoholische, concentrirte Lösung mit kaustischem Natron versetzt, so fällt eine orangegelbe Verbindung heraus.

Es ist das Anhydrid des Diacetylacetondioxims, $C_7H_{10}N_2O_2$.

Um dasselbe in grösseren Mengen darzustellen, wird Diacetylacetonbaryum und Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Suspension vier Tage stehen gelassen, dann der abfiltrirte Alkohol völlig eingedampft, das rückständige Oel in Salzsäure aufgenommen und mit Natronlauge gefällt. Weder die Salzsäure noch die Natronlauge dürfen zu concentrirt sein, sonst verharzt die Masse leicht.

Der gelbe Körper ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt daraus in gelben Nadelchen. In Alkohol und Aether ist er ziemlich schwer löslich; von verdünnter Salzsäure wird er gelöst und ist daraus durch Alkali wieder fällbar. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine charakteristische Färbung. Gegen kochende Barytlösung ist die Verbindung beständig, ebenso beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 200°. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schmilzt der Körper bei 242.5° scharf unter explosionsartiger Zersetzung und ähnelt darin dem Diacetylacetondiphenylhydrazon.

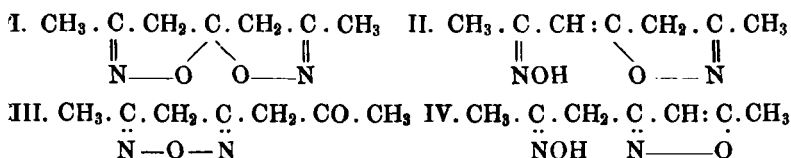
Analyse: Ber. für $C_7H_{10}N_2O_2$.

Procente: C 54.54, H 6.49, N 18.18.

Gef. » » 54.55, » 6.66, » 17.82, 18.43.

Das Anhydrid kann auch durch Erhitzen des festen Dioxims auf 120—125° bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhalten werden. Das abgespaltene Wasser condensirt sich in Tropfen an den kälteren Wandstellen des Reagensglases. (Es reagirt neutral.) Der Schmelzrückstand wird dann öfters aus Wasser umkrystallisirt.

Für das Anhydrid bleibt die Wahl zwischen den Formeln



Die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkali schliesst nun die Constitutionsformeln II und IV mit freien Oximidgruppen aus, und von den übrigen entspricht die erste weit besser dem explosiven Charakter der Verbindung und wird auch der Analogie in Bildung und Verhalten dieses Anhydrids mit dem Hydrazon gerechter. Schliesslich hat die Formel I noch den Vorzug der Symmetrie für sich.

Durch das Dioxim und das Dihydraxon sind also bisher zwei Carbonylsauerstoffatome im Diacetylaceton nachgewiesen; noch bleibt die Frage offen, ob das dritte Sauerstoffatom einer Hydroxylgruppe angehört oder einer Ketongruppe, deren Wirkungsfähigkeit aus irgendwelchen Gründen (dynamischen?) latent bleibt.

Es wurde deshalb nicht unterlassen, zu prüfen, ob sich aus dem zu diesem Zwecke nach Feist¹⁾ bereiteten Diacetylaceton-Diphenylhydrazon mittels Hydroxylamin ein Dihydraxon-Oxim gewinnen liesse, indessen ohne Resultat; ebensowenig gelang es, mit Acetylchlorid ein Acetylderivat des Oxims zu erhalten.

Verhalten des Triketons gegen Blausäure.

Die Erwartung, durch Anlagerung von drei oder zwei Molekülen Cyanwasserstoff an das Triketon und Verseifung des respectiven Cyanhydrins zu einer dreibasischen bezüglich zweibasischen Oxyssäure oder inneren Anhydriden derselben — die sich ja auf mannigfachste Weise bilden konnten — zu gelangen, wurde nicht erfüllt. Die Blausäure scheint lediglich condensirend zu wirken. Die erzielten Producte waren nur in geringen Mengen erhältlich und luden nicht zu weiterem Studium ein.

Als in eine Lösung von Diacetylaceton in Essigäther unter Zusatz weniger Tropfen Ammoniak Cyanwasserstoffgas eingeleitet wurde, schied sich nach und nach eine braune, amorphe, feste Substanz ab, die sich nach dem Trocknen leicht pulvern liess. Sie ist in Aether, Chloroform und Ligroin nicht, in Alkohol, Aceton und warmem Essigäther dagegen löslich. Aus der alkoholischen Lösung — die mit Eisenchlorid keine Farbenreaction giebt — wird die Verbindung von Aether in weisslichen Flocken gefällt, die auf der Thonplatte aber alsbald verharzen. Ebenso zersetzt sich die Verbindung beim Versuch, sie aus Wasser umzukrystallisiren, bei etwa 60°.

Es wurde deshalb, um einen Anhalt zu haben, das amorphe, sicherlich noch nicht einheitliche Product vacuumtrocken probeweise analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{23}N_5O_9$.

Procente: C 44.75, H 5.36, N 16.31.

Gef. » » 44.68, » 5.87, » 16.00, 16.35.

Bei längerem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler spaltet die Verbindung Essigsäure ab, beim Verseifen in alkoholischer Lösung im Rohr mit Natriumäthylat wird Ammoniak und Blausäure neben andern, nicht isolirbaren sauren Spaltungsproducten gebildet.

Anmerkung: Im Folgenden übergehe ich die vielfachen Versuche, Blausäure zu addiren, die gar nicht zu stickstoffhaltigen Körpern führten.

¹⁾ loc. cit.

b) Reactionen auf Hydroxylgruppen.

Die Studien Claisen's und Nef's haben gelehrt, dass 1.3-Diketone zweierlei Arten von Acylverbindungen zu liefern vermögen, solche, in welchen der Säurerest am Methylenkohlenstoff (C-Acylverbindungen), und solche, in welchen derselbe an Sauerstoff gebunden ist (O-Acylverbindungen). Diese beiden Esterreihen unterscheiden sich chemisch dadurch, dass die Verbindungen der ersten Kategorie in Soda löslich sind, also starken Säurecharakter besitzen, die andern dagegen nicht.

Das Diacetylaceton selbst ist bekanntlich in Soda löslich, was auf die Gruppierung zweier Methylengruppen zwischen drei Carbonylgruppen zurückzuführen ist.

Es wäre demnach nicht ausgeschlossen, Monoacylverbindungen zu erzielen, die, einerlei ob der eingeführte Säurerest an Kohlenstoff oder Sauerstoff gebunden wäre, in Soda löslich sein könnten. Es sind mir derartige Verbindungen indessen nicht in die Hände gelangt.

Verhalten gegen Phosphorpentachlorid.

In der Absicht, die Sauerstoffatome des Diacetylacetons durch Chlor zu substituieren, um aus der Zahl der eingetretenen Atome Chlor auf Hydroxyl- oder Ketongruppen zu schliessen, wurde das »Triketon« mit Phosphorpentachlorid behandelt. Die beiden Agentien wirken äusserst heftig, sogar unter theilweiser Verkohlung, auf einander, so dass mit Phosphoroxychlorid verdünnt werden muss. Das erzielte Product — farblose Krystalle vom Schmp. 132° — enthält indessen kein Chlor und erwies sich identisch mit Dimethylpyron. Es sublimirt in den charakteristischen Nadelchen; der Dampf besitzt den kratzenden Geruch; beim Kochen mit concentrirter Barythydratlösung entsteht das gelbe Xanthobaryumsalz, kurz, es hatte statt Chlorirung einfach Wasserabspaltung stattgefunden.

Acylirungsversuche.

Acetylverbindung. Durch Kochen des Diacetylacetons mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler wurde keine wesentliche Umsetzung erzielt.

Bei längerem Stehen des Triketons mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig bildet sich ein durch Wasser fällbares gelbes Product vom Schmelzpunkt 174°, das als Condensationsproduct des Diacetylacetons für sich anzusehen und aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit Collie's ¹⁾ Dimethylacetodinaphtol, für welches er den Schmelzpunkt 180° angiebt, ist.

¹⁾ loc. cit.

Durch Umsetzen des gelben Diacetylacetonbaryumsalzes mit etwas mehr als der 2 Molekülen entsprechenden Menge Acetylchlorid in der Kälte wurde endlich ein in weissen Blättchen krystallisirender, in Wasser ziemlich schwer löslicher Körper vom Schmelzpunkt 44° erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Gef. Procenta: C 57.87, 57.88, H 6.96, 7.14,

welche indessen nicht sicher entscheiden lassen, wie viel Acetylgruppen in das Triketon eingetreten sind, denn es berechnet sich für die

Monoacetylverbindung . . .	C	58.69 pCt.	H	6.52 pCt.
Diacetylverbindung . . .	»	58.40 »	»	6.19 »
Triacetylverbindung . . .	»	58.20 »	»	6.00 »
Unverändertes Triketon . .	»	59.15 »	»	7.04 »

Mehr Aufschluss war von der Benzoylirung zu erwarten. Benzoylchlorid direct wirkt auf Diacetylaceton weder in der Kälte noch in der Wärme in den verschiedensten zur Anwendung gebrachten Lösungsmitteln ein. Ebenso versagte die Schotten-Baumann'sche Methode, wie auch die Claisen'sche den Dienst, bis schliesslich Natriumalkoholat, am besten in Benzollösung angewandt, Condensation herbeiführte. Ein Gemenge von einem Molekül Diacetylaceton, zwei Molekülen ¹⁾ Benzoylchlorid und zwei Molekülen Natriumäthylat ²⁾ wurden 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, nach dem Erkalten die Lösung vom gebildeten, rein anorganischen Rückstand (NaCl) abgesaugt und von Benzol befreit. Der Rückstand, ein gelbes Oel, wurde in Aether aufgenommen und von ein wenig Benzoylchlorid durch Schütteln mit kleinen Mengen verdünnter Sodalösung befreit, von welcher sonst kein wesentliches Product aufgenommen wurde. Die abgetrennte Aetherlösung hinterliess beim Abdunsten gelbe Nadeln, welche nach der Reinigung bei 55° constant schmolzen.

Die Substanz ist löslich in den gewöhnlichen organischen Solventien, unlöslich in Wasser, löslich in Alkali und langsam aber völlig löslich in Soda.

Analyse: Ber. für $C_7H_8O_3(COC_6H_5)_2 = C_{21}H_{18}O_5$.

Procenta: C 72.00, H 5.14.

Gef. » » 71.40, 71.71, 71.6, » 5.82, 6.08, 6.14.

Es liegt also Dibenzoyldiacetylaceton vor, und zwar als C-Substitutionsproduct, da die Verbindung in Soda löslich ist. Demnach ist auch anzunehmen, dass die oben beschriebene Acetylverbindung das

¹⁾ Nach orientirenden Versuchen mit 3 Molekülen Benzoylchlorid, wobei unangegriffene Mengen desselben zurückblieben.

²⁾ Das Natriumäthylat war nach Claisen's Vorschrift dargestellt und bei 200° im Wasserstoffstrom getrocknet.

Diacetylderivat des Diacetylacetons ist. Auffällig bleibt nur, dass bei beiden Diacylverbindungen der Wasserstoff stets gleichmässig zu hoch gefunden wurde.

Dass die Benzoylirung am Kohlenstoff stattgefunden hat, dafür spricht noch folgender Versuch:

Ehe es geglückt war, das Benzoylproduct in fester Form zu erhalten, wurde unter Anderem das rohe Reactionsproduct, nach der Trennung vom Kochsalz und dem Verjagen des Benzols, direct destillirt. Die beiden ersten aufgefangenen Fractionen ($105-135^{\circ}$ und $135-180^{\circ}$) blieben flüssig und enthielten hauptsächlich Essigsäure neben etwas Benzoësäureester und unverändertem Benzoylchlorid. Die nächsten Fractionen ($180-230^{\circ}$ und $230-270^{\circ}$) erstarrten, während bei höherer Temperatur nur braune Zersetzungsproducte übergingen.

Aus den festen Antheilen, welche in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol, Aether und Ligroïn waren, liessen sich zwei Verbindungen isoliren und durch ihre Löslichkeit in Soda trennen.

Die lösliche Verbindung war Benzoylacetone, das durch Schmelzpunkt ($60-61^{\circ}$), die Färbung mit Eisenchlorid — die von der des Diacetylacetons verschieden ist — durch Spaltung in Benzoësäure mittels Salzsäure und eine Moleculargewichtsbestimmung (in Aether) identificirt wurde.

Moleculargewicht: Gef. 142, Ber. 162.

Es verdankt seine Entstehung einer Spaltung zuvor gebildeten C-Dibenzoyldiacetylacetons in Benzoylacetone, Kohlensäure und Essigsäure.

Das zweite Product stellt weisse, in Wasser, Soda und Alkali unlösliche Nadelchen dar. Es ist löslich in concentrirter Schwefelsäure und wird von Wasser daraus unverändert gefällt. Die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung (Siedemethode in Benzol) zeigen, dass ein Condensationsproduct zweier Moleküle Diacetylacetone, unter Abspaltung von drei Molekülen Wasser, vorliegt, also ein Isomeres der von Collie bereiteten Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$, von deren weiterer Untersuchung abgesehen wurde.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}O_3$.

Procente: C 73.04, H 6.08.

Gef. » » 72.87, 72.68, 72.54, » 6.13, 6.47, 6.14.

Moleculargewicht: Ber. 230, Gef. (Mittel) 215.3.

Verhalten gegen Diazobenzolchlorid.

Die Untersuchungen von Japp und Klingemann¹⁾, von Pechmann²⁾ und von Bamberger und seinen Schülern³⁾ über die Formazyl-

¹⁾ Ann. d. Chem. 247, 190.

²⁾ Diese Berichte 25, 3175.

³⁾ Bamberger und Wulst, diese Berichte 24, 2793; Bamberger und Wheelwright, diese Berichte 25, 3201; Bamberger und Lorenzen, diese Berichte 25, 3539; Bamberger und de Gruyter, diese Berichte 26, 2783.

leicht Verharzung eintritt. Die reine Verbindung bildet dunkelrothbraune Nadelchen vom Schmelzpunkt 152° .

Analyse: Ber. für $C_{31}H_{28}N_8O_3$.

Procente: C 66.66, H 4.65, N 20.07.

Gef. » » 66.37, 66.50, » 5.34, 4.84, » 20.12.

Eine eigenthümliche Beobachtung wurde bei dem Versuch, Diacetylaceton mit Acetessigester vermittelst festem Natriumäthylat zu condensiren, gemacht. Kocht man die in Benzol gelöste, respective suspendirte Substanzmenge einige Stunden am Rückflusskühler, versetzt dann mit Wasser und zieht die alkalische Lösung mit Aether aus, so nimmt dieser ausser dem Benzol mit Leichtigkeit eine kleine Menge eines gelben neutralen Körpers (a) auf, der beim Verdunsten des Lösungsmittels in gelben Nadelchen zurückbleibt. Mit Ligroin gewaschen und getrocknet schmilzt die reine Substanz bei 170° . Sie ist unlöslich in Wasser sowie in Soda und Alkali, schwer löslich in Alkohol, aber leicht in Aether. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{13}H_{14}O_3$.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{14}O_3$.

Procente: C 71.56, H 6.42.

Gef. » » 70.99, 71.61, » 6.00, 6.35.

In der alkalischen Flüssigkeit, aus welcher diese Verbindung extrahirt wurde, entstand gleichzeitig durch den Aetherzusatz eine gelbe Fällung (eines Natriumsalzes). Es wird nun, ohne erst abzufiltriren, mit Salzsäure angesäuert, wodurch eine gelbe Säure (b) gefällt wird. Man filtrirt sie ab und befreit sie durch Waschen mit kaltem Alkohol und Aether — worin sie so gut wie unlöslich ist — von geringen Harzmengen und krystallisirt aus siedendem absolutem Alkohol um, der sie ebenfalls ziemlich schwierig löst. Man erhält die Verbindung alsdann in glänzenden gelben Nadelchen vom Schmelzpunkt 197° . Eine beträchtliche Menge des angewandten Diacetylacetons konnte unverändert durch Aetherextraction des Filtrates der gelben Säure zurückerhalten werden. Spätere Versuche lehrten, dass dieselbe gelbe Säure, wenn auch in beträchtlich geringerer Menge, gebildet wird, wenn statt Acetessigester einfach Essigester angewandt wird.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{14}O_5$.

Procente: C 64.12, H 5.34.

Gef. » » 64.24, 63.96, 63.50, » 5.28, 5.25, 5.14.

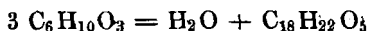
Demnach unterscheidet sich diese Verbindung (b) von der erst-erwähnten neutralen (a) durch einen Mehrgehalt von CO_2 ; sie ist die Monocarbonsäure der ersteren, und dieser Auffassung entspricht auch ihr Verhalten. Sie löst sich in Soda und Alkali mit tiefgelber Farbe und ist durch Säure wieder fällbar. Dabei lässt sich eine interessante Erscheinung beobachten. Eine genau neutrale Lösung

der Säure in Natronlauge (nicht Soda) ist schön violetroth gefärbt, ein einziger Tropfen Alkaliüberschuss bewirkt Umschlag der Farbe in gelb; ein Tropfen Säure zerstört ebenfalls das Violet und die Flüssigkeit trübt sich durch Ausscheidung der freien Säure.

Aus der neutralen Natriumsalzlösung fällt Baryumchlorid einen schwer löslichen weissen Niederschlag; Silbernitrat bewirkt ebenfalls eine weisse flockige Fällung, die in der Hitze reducirt wird.

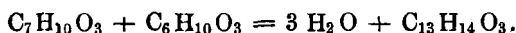
Die Erklärung der Bildung der Verbindungen $C_{14}H_{14}O_5$ und $C_{13}H_{14}O_3$ blieb lange räthselhaft. Schliesslich ergab sich, dass der Process analog dem der Bildung der sogen. Resacetsäure¹⁾ $C_{18}H_{22}O_3$ aufzufassen sein wird.

Die einbasische Resacetsäure entsteht in Form ihres Natriumsalzes beim Kochen von Acetessigester mit Natriumäthylat, ein Vorgang, der durch die Gleichung Isbert's



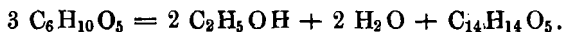
wohl nur höchst mangelhaft charakterisirt wird.

Wohl lässt sich die neutrale Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$ als einfaches Condensationsproduct von je einem Molekül Diacetylaceton und Acetessigester unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser betrachten.



Für die um CO_2 reichere Säure aber — die doch höchst wahrscheinlich in genetischem Zusammenhang mit jener ersteren Verbindung steht — lässt sich keine Formel eines Condensationsproductes von Triketon und Acetessigester mit solch relativ geringem Wasserstoffgehalt ableiten.

Die Verbindung $C_{14}H_{14}O_3$ unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von derjenigen der Resacetsäure durch einen Mindergehalt von C_4H_8 , d. h. zwei Aethylgruppen. Man kann sich die Entstehung des Körpers demnach so vorstellen, dass aus Acetessigester (oder Essigester) Wasser und Alkohol abgespalten wird, im Sinne der Gleichung:

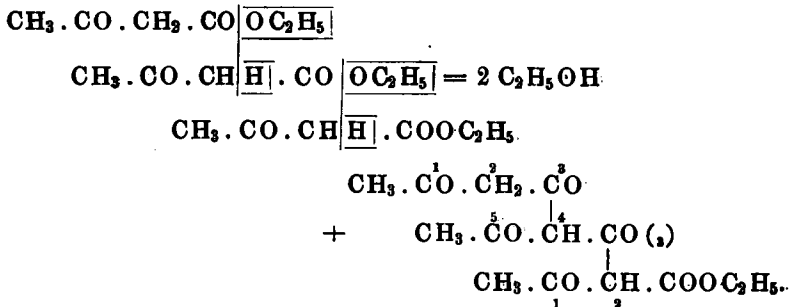


Neben $C_{14}H_{14}O_5$ entsteht dann in geringerer Menge durch Kohlensäureabspaltung die Verbindung $C_{13}H_{14}O_3$.

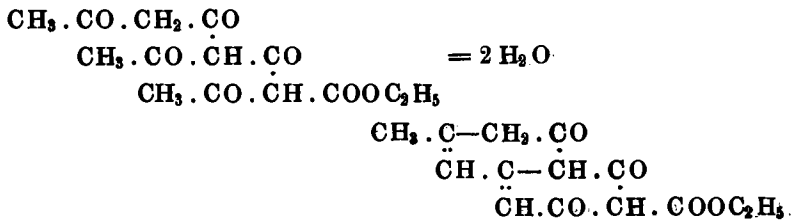
Dieser Condensation entsprechend, können verschiedene Constitutionsformeln für $C_{14}H_{14}O_5$ aufgestellt werden, unter welchen die Wahl durch ferneres Studium getroffen werden muss. Unter Vorbehalt möchte ich deshalb die folgende Erklärung der Reaction, die mir den grössten Grad von Wahrscheinlichkeit zu haben scheint, anführen.

¹⁾ Isbert, Ann, d. Chem. 234, 168.

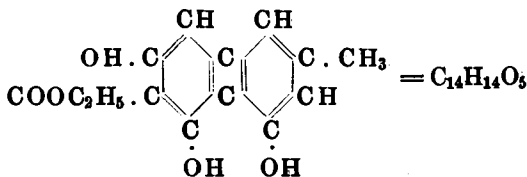
Es würden sich aus 3 Mol. Acetessigester zunächst 2 Mol. Alkohol in folgender Weise abspalten:



Es entsteht auf diese Weise ein doppeltes 1.5. Diketon. Nun hat Knoevenagel gezeigt, dass 1.5. Diketone mit endständigen Methylgruppen sehr leicht Wasser abspalten unter Mitleidenschaft einer Methylgruppe und Schliessung eines Sechsrings. Aus jenem Zwischenproduct würde diese Wasserabspaltung zweimal erfolgen unter Bildung eines Naphtalinderivates:



oder anders geschrieben:



und durch Verseifung und Aethylirung einer Hydroxylgruppe schliesslich $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$.

Zürich, Chem.-analyt. Labor. des Polytechnicums.