

### 84. Hermann Pauly: Ueber die Condensation von Aceton mit Acetessigester.

(Eingegangen am 4. März.)

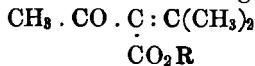
An Stelle der Aldehyde, wie sie Claisen mit Malonsäure und Acetessigsäure zur Darstellung ungesättigter Säuren condensirte, hat zuerst Massot<sup>1)</sup> das Aceton mit Erfolg verwandt. Indem er es mit Malonsäure und Essigsäureanhydrid kochte, erhielt er anstatt der zu erwartenden Isopropylidenmalonsäure durch Kohlensäureabspaltung Isopropylidenessigsäure oder Dimethylacrylsäure.

Dagegen ist bisher aus Aceton und Acetessigester ein Condensationsproduct, dessen Bildung in analoger Weise gedacht werden kann, wie die Entstehung des Aethylidenacetessigesters aus Aldehyd und Acetessigester, noch nicht erhalten worden. Ich habe es daher unternommen, Aceton und Acetessigester mittelst gasförmiger Salzsäure zu condensiren, und bin in der That zu dem erwarteten

Isopropylidenacetessigester,

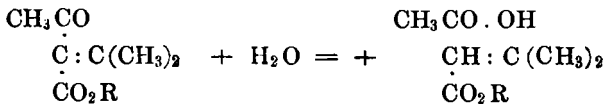
dem höheren Homologen des Aethylidenacetessigesters, gelangt.

Wenn dieser Ester die Zusammensetzung

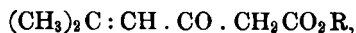


besitzt, so sollte er als Acetessigesterabkömmling spaltbar sein in Kohlensäure und Mesityloxyd, als dessen Carbonsäureester er aufgefasst werden kann. Indessen ist es mir nicht gelungen, denselben in Keton und  $\text{CO}_2$  zu spalten, sondern bei allen Versuchen, den Ester zu verseifen, erfolgte stets, und dies besonders glatt mit concentrirter Baryhydratlösung, die Säurespaltung. Hierbei traten als Bruchstücke Essigsäure und Dimethylacrylsäure auf.

Wenn nun auch kein Mesityloxyd durch Ketonspaltung erhalten werden konnte, so klärte doch die Säurespaltung, die sich offenbar im Sinne der Gleichung:



vollzogen hatte, die Constitution des Esters ebenfalls genügend auf. Denn ein Ester der denkbaren isomeren Formel:



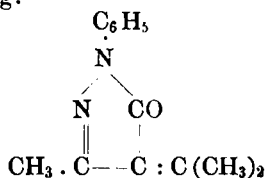
der bei der Säurespaltung ebenso in Essigsäure und Dimethylacrylsäure zerfallen konnte, kam wegen der bei ähnlichen Condensationen von Claisen beobachteten geringen Reactionsfähigkeit der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im Acetessigester im Vergleich zur  $\text{CH}_2$ -Gruppe kaum in Betracht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 1226.

Nichtsdestoweniger erachtete ich es doch für nöthig, für die Zusammensetzung des Esters noch einen anderen sicheren Nachweis zu erbringen. Dies gelang mit Hülfe des Phenylhydrazins. Wenn nämlich dem Isopropylidenacetessigester die oben angenommene Formel zukommt, so sollte er mit Phenylhydrazin das bereits von Knorr<sup>2)</sup> aus Aceton und Phenylmethylpyrazolon erhaltene

Isopropylidenphenylmethylpyrazolon

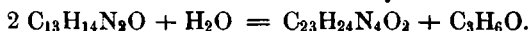
von der Zusammensetzung:



liefern, was in Wirklichkeit der Fall war.

Nebenher bildete sich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Isopropylidenacetessigester in wechselnden Mengen das ebenfalls von Knorr<sup>1)</sup> beschriebene Isopropylidenbisphenylmethylpyrazolon.

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Isopropylidenacetessigester lässt sich ungezwungen nur so deuten, dass auf zunächst gebildetes Isopropylidenphenylmethylpyrazolon Wasser eingewirkt hat, wodurch sich unter Freiwerden eines Moleküls Aceton 2 Pyrazolonreste vereinigten:



In Uebereinstimmung mit dieser Annahme habe ich auch beobachtet, dass reines Isopropylidenphenylmethylpyrazolon unter nicht genauer festgestellten Bedingungen zuweilen in das Bispyrazolon übergeht, und dass merkwürdigerweise Letzteres durch einfache Reactionen hinwiederum in Ersteres umwandelbar ist.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Isopropylidenacetessigesters wurde ein Gemisch von 200 g Acetessigsäureäthylester und 100 g Aceton unter starker Kühlung mit gasförmiger Salzsäure gesättigt. Die Gewichtszunahme betrug 135 g. Nach 8-tägigem Stehen bei niedriger Temperatur wurde die dunkelgefärbte Flüssigkeit auf Eis gegossen und vorsichtig mit Kaliumcarbonat oder Soda neutralisirt. Von dem sich dabei abscheidenden Oele, dessen Gewicht nach dem Abheben und Trocknen 244 g betrug, wurde zunächst unter einem Druck von 8 mm ein Theil bis zum Siedepunkt von 80° abdestillirt. Dieses Destillat (87 g) bestand etwa zur Hälfte aus Mesityloxyd und zu einem Viertel

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 238, 180, 181.

aus unverändertem Acetessigester. Dann wurde der Rückstand mit 50 g Chinolinbase vermischt, die den Zweck hat, die entstandenen Chlorverbindungen zu zersetzen, und die Destillation fortgesetzt. Nun ging die Hauptmenge der Flüssigkeit bei 8 mm Druck zwischen 80° und 145° über; beim Abkühlen erstarrte das Destillat zu einem Brei, dessen feste Antheile aus salzsaurem Chinolin bestanden. Im Kolben verblieben 45 g Destillationsrückstand, woraus 25 g Chinolinbase zurückerhalten wurden. Das im Destillat befindliche Chinolin wurde durch Ausschütteln mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure entfernt, und nunmehr wurde das von der Base befreite Destillat zerlegt in die Fractionen:

I.	— 60°	1 g
II.	60°—125°	52 »
III.	125°—145°	5 »
IV.	145°—153°	30 ».

Von diesen zerfiel unter gewöhnlichem Druck das Destillat vom Sdp. 60°—125° in die Fractionen:

I.	110°—200°	13 g
II.	200°—212°	2 »
III.	212°—218°	30 »
IV.	218°—250°	3 ».

Fraction III besteht aus dem gesuchten Isopropylidenacetessigsäureäthylester.

Zur Analyse gelangte davon ein von 214°—216° (uncorr.) destillirender Antheil, der vollkommen chlorfrei war.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{14}O_3$ .

Procente:	C	63.53,	H	8.24.
Gef.	»	»	63.55,	» 8.50.

Der Isopropylidenacetessigsäureäthylester ist eine schwach gelbgefärbte, lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem, entfernt an Geraniol erinnerndem Geruche. Er erstarrt nicht bei  $-20^{\circ}$  und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Sein spec. Gewicht beträgt  $d_4^{20} = 1.001$ . Der Ester ist unlöslich in Wasser, löst sich dagegen, wie der Aethylidenacetessigester leicht in Salzsäure. Er entfärbt Brom; ein Bromid liess sich indessen nicht fassen.

Neben dem Isopropylidenacetessigester entsteht bei der Condensation von Aceton, ausser dem oben erwähnten Mesityloxyd, Isodehydracetsäureäthylester. Er fand sich in dem von 145°—153° unter 8 mm Druck destillirenden Antheile vor. Man kann diesen Ester vermöge seiner von mir bei dieser Gelegenheit beobachteten Eigenschaft, in der Kälte zu erstarren, sehr leicht reinigen. Von anhängendem Oele gut auf Thon abgepresst, zeigt der Isodehydracetsäureester den scharfen Schmp. 24°—25° und erstarrt auf 23° abgekühlt sofort wieder zu Büscheln langer Nadeln. Er besitzt eine ausgezeichnete Fähigkeit und

Neigung zu krystallisiren. Unter gewöhnlichem Drucke siedet er ganz unzersetzt zwischen  $290^{\circ}$  und  $294^{\circ}$  (uncorr.).

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{14}O_4$

Procente: C 61.22, H 6.12.

Gef. » » 60.97, 61.02, » 6.48, 6.28.

Zur sicheren Identificirung führte ich den Isodehydracetsäureester in das Carbäthoxyseudolitudostyryl vom Schmp.  $137^{\circ}$  über, welches nach Anschütz, Bendix und Kerp<sup>1)</sup> aus dem Ester durch Einleiten gasförmigen Ammoniaks in der Wärme entsteht.

#### Spaltung des Isopropylidenacetessigsäureäthylesters.

Während ich mich vergeblich bemühte, durch Kochen des Isopropylidenacetessigesters mit verdünnten Säuren, Alkalien oder Wasser Mesityloxyd zu erhalten, konnte ich ihn mit concentrirter Barythydratlösung leicht in Essigsäure und Dimethylacrylsäure spalten. Zu dem Ende wurden 5 g des Esters mit 100 ccm concentrirter Barytlösung 20 Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, unveränderter Ester durch Wasserdampf abgetrieben, die Barytlösung angesäuert und 4–5 mal ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Oel von stechendem Geruche mit allen Eigenschaften der Essigsäure zurück und daneben eine prachtvoll krystallisirende Säure. Letztere entfärbte Brom und stimmte im Schmelzpunkt ( $69^{\circ}$ ) und ihren übrigen Eigenschaften mit den in der Literatur sich findenden Angaben über die Dimethylacrylsäure überein.

Analyse: Ber. für  $C_6H_8O_2$ .

Procente: C 60.00, H 8.00.

Gef. » » 60.09, » 8.24.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin.

5 g Ester und 3.2 g Phenylhydrazin wurden unter Zusatz von 10 g Eisessig eine Viertelstunde lang am Rückflusskühler gekocht. Dann wurde die Flüssigkeit mit Sodalösung durchgeschüttelt, und das sich abscheidende Oel mit Aether aufgenommen. Derselbe hinterliess beim raschen Verdunsten einen allmählich erstarrenden Körper, der aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $116^{\circ}$  krystallisirte.

Er war das Isopropylidenphenylmethylpyrazolon Knorr's<sup>2)</sup>.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{14}N_2O$ .

Procente: N 13.08.

Gef. » » 13.26.

Knorr giebt den Schmelzpunkt zu  $117^{\circ}$  an.

Lässt man dagegen die ursprüngliche ätherische Lösung mehrere Tage stehen, so krystallisirt langsam das schwer lösliche Isopropylidenbisphenylmethylpyrazolon vom Schmelzp.  $136^{\circ}$  (Knorr  $137^{\circ}$ ) aus.

<sup>1)</sup> Ann. 259, 164.

<sup>2)</sup> loc. cit.

Analyse: Ber. für  $C_{23}H_{24}N_4O_2$

Procente: C 71.1, H 6.2, N 14.4.

Gef. » » 71.0, » 6.5, » 14.7.

Andrerseits geht dieses durch Erhitzen zum Schmelzpunkt oder durch Kochen mit Eisessig und Fällen mit Wasser wieder in das Isopropylidenphenylmethylpyrazolon über.

Beide Körper wurden auch auf dem Knorr'schen Wege dargestellt und erwiesen sich als vollkommen identisch mit den aus dem Isopropylidenacetessigester erhaltenen.

Hrn. Prof. E. Fischer sage ich an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen bei Ausführung der Arbeit verbindlichen Dank.

### 85. A. Ladenburg: Ueber Racemie und Wärmetönungen beim Vermischen von Flüssigkeiten.

[2. Mittheilung.]

(Eingegangen am 26. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von  
Hrn. P. Jacobson.)

Meiner Ansicht, dass das inactive Coniin eine racemische Verbindung sei, ist durch Hrn. E. Fischer widersprochen worden, indem er die dafür angeführten Gründe zu widerlegen resp. abzuschwächen suchte. So hatte ich u. A. angegeben, dass beim Vermischen von *d*- und *l*-Coniin eine wesentliche Temperaturerniedrigung entsteht, und diese negative Wärmetönung habe ich einer chemischen Reaction, eben der Bildung der racemischen Verbindung zugeschrieben.

Um diesen Standpunkt zu rechtfertigen und zu vertheidigen, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt und veröffentlicht, (I. c.) aus denen hervorgeht, dass beim Vermischen von Flüssigkeiten von gleicher Temperatur und gleichem resp. annähernd gleichem spec. Gewicht eine Wärmetönung nicht stattfindet, oder wenigstens nur eine ganz minimale Wärmetönung beobachtet wird, falls keine chemische Reaction eintritt, und keine oder nur eine minimale Veränderung des spec. Gewichts constatirt werden kann. Bei den Coniinen war nun die Gleichheit der spec. Gewichte vorhanden, und ich

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ber. 28, 1991. Dort heisst durch einen sinnentstellenden Druckfehler der Titel: Racemie und Wärmestörungen beim Vermischen von Flüssigkeiten.