

brei aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, den constanten Schmp. 148° zeigt. Kleine, derbe, farblose Krystalle, in heissem Alkohol und heissem Wasser leicht, in kaltem Alkohol ziemlich leicht löslich. Der Analyse nach ist der Körper Benzoylcarbaminsäure-Aethylol-ester und nicht -Aethylenester. Benzoylisocyanat reagirt demnach, mindestens unter den beobachteten Bedingungen, im Gegensatz zum Acetylisocyanat nur mit einer Hydroxylgruppe.

0.1430 g Sbst.: 0.3003 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.2893 g Sbst.: 17.75 ccm N (15.9°, 721.5 mm).

C₆H₅.CO.NH.CO₂.C₂H₄.OH. Ber. C 57.38, H 5.30, N 6.71.

(C₆H₅.CO.NH.CO₂)₂C₂H₄. » » 60.64, » 4.53, » 7.88.

Gef. » 57.31, » 5.44, » 6.87.

Benzoylisocyanat reagirt sehr heftig auf Phenylhydrazin unter Bildung eines bei 196° schmelzenden Körpers, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Nach den Verbrennungsergebnissen ist es jedoch sicherlich nicht das Benzoylphenylsemicarbazid. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Laboratorium der Akademie Neuchatel (Schweiz).

551. Franz Sachs und Wilhelm Wolff: Ueber Triketone. III.

[Aus dem I. chem. Institut der Universität Berlin.]

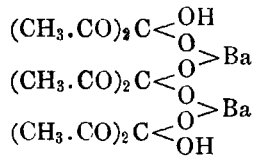
(Eingegangen am 8. August 1903.)

Wir geben im Folgenden die Resultate der weiteren Untersuchung der vor zwei Jahren von F. Sachs und H. Barschall¹⁾ aufgefundenen Triketone. Diese stellen bekanntlich in freiem Zustande rothgelbe Flüssigkeiten dar, die bei der Berührung mit Wasser ein Molekül Wasser aufnehmen und farblose Hydrate, z. B. CH₃.CO.C(OH)₂.CO. CH₃, bilden. Es war bisher nicht gelungen, von dieser Hydratform Salze zu gewinnen, da die Triketone eine überaus grosse Reduktionskraft besitzen und ja schon Kupfersulfat zu Metall reduciren. Wir haben jedoch jetzt wenigstens zwei Salze darstellen können, nachdem eine Reihe von Versuchen kein Resultat ergeben hatte. Die Alkalisalze liessen sich z. B. nicht erhalten, weil bei der Berührung mit Alkali die Triketone in Essigsäure und Formaldehyd, der dann weiter durch Alkali verändert werden kann, zerfallen:



¹⁾ Diese Berichte 34. 3047 [1901].

Auch Calciumhydroxyd und selbst Calciumcarbonat hatten die gleiche Wirkung: wenn man Triketopentan mit frisch gefälltem, kohlen-saurem Calcium kocht, erhält man nur essigsäures Calcium; da-gegen war Baryt in dieser Richtung nicht schädlich. Es gelang uns vielmehr, beim Kochen von Triketopentan mit einer wässrigen Sus-pension von Baryumcarbonat unter starker Kohlensäureentwicklung ein Salz zu erhalten, das noch die starke Reducionswirkung der Tri-ketone besass. Seine Zusammensetzung ist allerdings nicht die eines normalen Salzes; nach der Analyse kommt ihm vielmehr die Formel

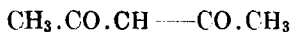


zu. Es ist also aus drei Molekülen Triketopentan und zwei Mole-külen Baryt zusammengesetzt. Eine entsprechende, gleich complicirt zusammengesetzte Verbindung konnte durch Kochen von Phenyltriketoto-butan, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{CO}.\text{CO}.\text{CH}_3$, mit Baryumcarbonat erhalten werden. Dagegen gelang es uns, ein normal zusammengesetztes Salz des Tri-ketopentans durch Kochen seiner wässrigen Lösung mit Bleicarbonat zu erhalten. Es hat, frisch dargestellt, die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5\text{Pb}$ und verliert beim Trocknen ein Molekül Wasser, um in das Salz $\text{CH}_3.\text{CO} > \text{C} < \text{O} > \text{Pb}$ überzugehen, das sich von der Hydratform des Pentantrions ableitet.

Wir versuchten dann ferner, an Stelle von Wasser andere Ver-bindungen an die eine Carbonylgruppe anzulagern. Es gelang uns jedoch nicht, aus Pentantrion und Chlorwasserstoff oder Cyanwasser-stoff einheitliche Verbindungen zu isoliren. Dagegen konnten wir die überraschende Thatsache feststellen, dass sich die sogenannten sauren Methylenverbindungen an die Triketone anlagern.

Wir hatten beobachtet, dass bei der Darstellung des Triketopentans aus Acetylaceton und Nitrosodimethylanilin sich aus dem destillirten Tri-keton nach einiger Zeit Krystalle absetzen, wenn man das Zwischenpro-duct [das Dimethylamidoanil des Triketopentans $(\text{CH}_3.\text{CO})_2\text{C}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2$] nicht isolirt hatte. Diese Krystalle besaßen die Zusammen-setzung $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5$ und hatten die charakteristischen Eigenschaften des Triketons. Es zeigte sich, dass man die gleichen Krystalle erhält, wenn man reines Triketon mit der molekularen Menge Acetylaceton stehen lässt, sodass ihre Bildung bei der Darstellung des Triketons auf eine Verunreinigung durch das Ausgangsmaterial Acetylaceton

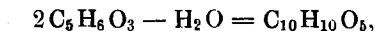
zurückzuführen ist. Dieser Verbindung wird vermuthlich die Constitution



zukommen — wenigstens reagirt sie in der Kälte nicht mehr mit *o*-Phenylendiamin, woraus man auf die Abwesenheit zweier benachbarter Carbonyle schliessen kann. Andererseits gelang uns der Nachweis einer Hydroxylgruppe nicht. Reactionen in alkalischer Lösung, wie Benzoylchlorid, waren von vornherein ausgeschlossen, da durch sie die Verbindung zerstört wird. Aber auch Essigsäureanhydrid, Phenylisocyanat u. dergl. lieferten keine Resultate; hierbei schien vielmehr Wasserabspaltung (unter Bildung von Tetraacetyläthylen?) einzutreten. Auch Diazomethan blieb wirkungslos. Ob die Hydroxylgruppe hier sterisch besonders behindert ist, oder ob andere Gründe vorliegen, wollen wir nicht entscheiden.

Ebenso wie Acetylaceton konnten an das Pentantrion auch andere Methylenverbindungen, zum Theil direct, zum Theil unter Zusatz von etwas Piperidin, angelagert werden, so Malonester und Nitrobenzylcyanid. Bei anderen — Acetessigester, Cyanessigester, Malonitril, Benzylcyanid — erfolgt zwar auch Addition — dies geht aus dem Verschwinden der rothgelben Farbe hervor —, doch konnten die Additionsproducte noch nicht in fester Form erhalten werden. Diese Addition von Methylderivaten an Carbonyle erinnert entfernt an die von Vorländer aufgefundene Anlagerung von Malonester und ähnlichen Verbindungen an die doppelte Bindung ungesättigter Ketone u. s. w.

In der zweiten Arbeit über Triketone von Sachs und Röhm¹⁾ wurde bereits kurz erwähnt, dass die Triketone sich unter dem condensirenden Einfluss von Piperidin in benzolischer Lösung polymerisiren. Wir haben diese, damals nur in kleiner Menge erhaltenen Verbindungen jetzt genauer untersucht und gefunden, dass aus dem Triketopentan sich nur eine Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})_x$ bildet, der nach der Molekulargewichtsbestimmung die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$ zukommt. Sie ist aus zwei Molekülen Triketon unter Austritt eines Moleküls Wasser,

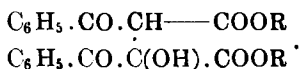


entstanden. Aus dem Phenyltriketobutan bildet sich die entsprechende Verbindung $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$, daneben aber noch eine um 34° höher schmelzende, welche nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung aus zwei Molekülen Phenyltriketobutan ohne Wasseraustritt hervorgegangen ist.

¹⁾ Diese Berichte 35, 3309 [1902].

Die Untersuchungen über die Constitution dieser drei Verbindungen haben bisher nur wenig Anhaltspunkte ergeben. Sie lösen sich alle drei in Alkali mit rother Farbe, während sie an und für sich farblos sind. Aus der alkalischen Lösung lassen sie sich durch Säuren wieder unverändert ausfällen. Auch in Ammoniak lösen sie sich mit gelber Farbe. Nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks liefert die Flüssigkeit mit Silberlösung einen rothen, gelatinösen Niederschlag, der bei der Analyse keine stimmenden Zahlen ergab. Von den fünf resp. sechs Sauerstoffatomen dieser drei Verbindungen reagirt mit Phenylhydrazin und Semicarbazid je nur ein einziges. Daraus kann man aber nicht schliessen, dass die anderen Sauerstoffatome nicht mehr in der Carbonylform erhalten sind, denn vom Triketopentan reagiren ja auch nur zwei, beim Phenyltriketobutan nur eins der drei Sauerstoffatome mit Amingruppen. Die polymeren Triketone werden wahrscheinlich ringförmige Gebilde sein, darauf deutet ihr hoher Schmelzpunkt, ihre Beständigkeit, das Ausbleiben einer Reaction mit *o*-Phenylendiamin, ihre Farblosigkeit u. a. Wir hoffen, bei grösseren Substanzmengen durch Oxydation die Constitution der Verbindungen aufklären zu können.

Anhangsweise werden noch einige von Hrn. Dr. Willy Kraft ausgeführte Versuche angegeben, welche die Darstellung von α , β -Diketocarbonsäureestern aus Acetessigester und Benzoylessigester mittels der Nitrosodimethylanilinmethode von Ehrlich und Sachs¹⁾ zum Zweck hatten. Die Ester vom Typus $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOR}$ konnten bisher jedoch noch nicht in reiner Form gewonnen werden, indessen wurden einige Reactionsproducte erhalten, welche darauf schliessen lassen, dass in unreiner Form die gewünschten Verbindungen vorgelegen hatten. So erhielten wir beim Benzoylessigester eine krystallisirte Verbindung, die demselben Typus anzugehören scheint, wie die oben besprochenen Anlagerungsproducte von Methylenverbindungen an Triketone; ihre Analyse ergab nämlich Zahlen, die auf ein Anlagerungsproduct von 1 Molekül Benzoylessigester an 1 Molekül des neuen, unbekanntem Phenyl- α , β -Diketopropionsäureesters stimmen; auch die für das Molekulargewicht gefundenen Werthe passen zu der Formel



Die Isolirung des freien Diketobuttersäureesters bietet insofern grosse Schwierigkeiten, als er sich scheinbar nicht unzersetzt destilliren lässt. Bei der Destillation wurde als krystallisirtes Product ein Körper erhalten, dessen Analyse und Molekulargewicht annähernd auf

¹⁾ Diese Berichte 32, 2342 [1899].

$C_4H_8O_3$ stimmt und der vielleicht nach folgender Gleichung aus dem Diketoprodukt entstanden ist:



Es müsste sich demnach der noch unbekannte Ester der Glyoxylsäure gebildet haben. Wir konnten aus Materialmangel jedoch nicht prüfen, ob diese Verbindung wirklich die angenommene Constitution besitzt.

Experimenteller Theil.

A. Salze der Triketone.

1. Baryumsalz des Triketopentans.

Frisch aufgeschlämmtes Baryumcarbonat wirkt in der Wärme unter lebhafter Kohlensäureentwicklung auf Triketopentan ein. Die Reaction beginnt, wenn die Temperatur etwa 60° erreicht hat. Die vorher fast farblose Flüssigkeit färbt sich dunkelgelb, und ein Theil des Baryumcarbonates geht in Lösung. Man erhitzt auf dem Wasserbade bis zum Ende der Gasentwicklung, filtrirt vom überschüssigen Baryumcarbonat ab und verdampft im Vacuum.

Der goldgelbe Rückstand wird zweimal mit absolutem Alkohol ausgekocht, zwecks Entfernung von etwa unverändertem Triketopentan, und sodann in möglichst wenig Wasser gelöst. Die tiefbraun gefärbte Lösung wird in eine reichliche Menge absoluten Alkohol gegossen, wobei sich das Salz als gelb gefärbter Niederschlag abscheidet. Durch nochmaliges Lösen und Fällen mit absolutem Alkohol erhält man es rein.

Das Salz bildet ein gelbgefärbtes, amorphes Pulver, welches sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unter Aufblähen zersetzt. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton etc.

Mit dem Triketopentan hat es die starke Reduktionskraft gemein. Es reducirt Kupfersulfat, wie Kupferacetat beim schwachen Erwärmen; ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte zu Metall reducirt. Dass das Salz nicht die normale Zusammensetzung besitzt, wurde bereits in der Einleitung erwähnt; indessen kann man durch Zerlegen mit Schwefelsäure aus ihm wieder Triketopentan erhalten.

Die Ausbeute beträgt etwa 75—80 pCt. vom Gewicht des angewandten Triketons.

0.1596 g Sbst.: 0.1552 g CO_2 , 0.0461 g H_2O . — 0.1726 g Sbst.: 0.1202 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{20}O_{12}Ba_2$. Ber. C 26.99, H 3.00, Ba 41.21.
Gef. » 26.52, » 3.21, » 41.02.

2. Baryumsalz des Phenyltriketobutans.

Dieses Triketon wirkt etwas schwieriger auf Baryumcarbonat ein. Wegen seiner Schwerlöslichkeit ist es nöthig, in grösserer Verdünnung zu arbeiten. Man löst 5 g des Triketons in etwas Alkohol und versetzt dann mit Baryumcarbonat, das in $\frac{1}{2}$ L Wasser aufgeschlämmt ist. Das Gemisch wird unter wiederholtem Umschütteln in lebhaftem Sieden erhalten, bis das Aufhören der Kohlensäureentwicklung das Ende der Reaction anzeigt. Man filtrirt vom überschüssigen Baryumcarbonat ab und kocht den Rückstand noch einmal aus. Die Filtrate vereinigt man und verdampft zuerst in einer Abdampfschale, später zweckmässig im Vacuum. Der Rückstand ist ein Gemenge des gesuchten Salzes mit benzoësaurem Baryum. Zur Trennung kocht man es mit verdünntem Alkohol, wobei das Baryumsalz des Triketons in Lösung geht, während das benzoësaure Salz zurückbleibt. Beim Erkalten des Alkohols scheidet sich das neue Salz in Flocken aus, die abfiltrirt und auf Thon gestrichen, verharzen. Zur weiteren Reinigung löst man in wenig verdünntem Alkohol und fällt mit Aether. Hierbei scheidet sich das Salz als schön gelb gefärbter Niederschlag aus.

Wie beim Triketopentan bildet auch hier das Baryumsalz ein gelbes, amorphes Pulver mit reducirenden Eigenschaften. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leichter in verdünntem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Beim Erhitzen zersetzt es sich, ohne zu schmelzen. Die Analyse ergab eine entsprechende Zusammensetzung, wie die des Baryumsalzes des Pentantrions.

Versuche, durch Umsetzung mit Kupfer- oder Silber-Sulfat zu den entsprechenden Salzen zu gelangen, scheiterten an der stark reducirenden Wirkung des Triketons auf diese Salze.

0.1396 g Sbst.: 0.2170 g CO₂, 0.0408 g H₂O. — 0.0930 g Sbst.: 0.0507 g BaSO₄.

C₃₀H₂₆O₁₂Ba₂. Ber. C 42.33, H 3.05, Ba 32.34.

Gef. » 42.58, » 3.24, » 32.04.

3. Bleisalz des Triketopentans.

Darstellung wie bei den beiden ersten Salzen. Beim Eingiessen in Alkohol enthält man eine flockige Masse und ein Oel, welches ebenfalls bleihaltig ist, aber nicht weiter gereinigt werden konnte. Der Niederschlag wird abfiltrirt. Er ist in Wasser schwer löslich, ebenso in den organischen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen zersetzt er sich. Die Reductionswirkungen sind dieselben, wie oben angegeben. Frisch dargestellt, ist das Salz von rein weisser Farbe und enthält ein Molekül Krystallwasser, das bei längerem Liegen und schneller beim Erhitzen auf 100° unter Gelbfärbung abgegeben wird.

0.1547 g Sbst. wurden bis zur Gewichtskonstanz auf 100° erhitzt und verloren dabei 0.0077 g.

$C_5H_6O_4Pb + H_2O$. Ber. H_2O 5.07. Gef. H_2O 4.97.

0.1320 g Sbst.: 0.0811 g CO_2 , 0.0287 g H_2O . — 0.0964 g Sbst.: 0.0824 g $PbSO_4$.

$C_5H_8O_5Pb$. Ber. C 16.90, H 2.26, Pb 58.31.
Gef. » 16.75, » 2.41, » 58.37.

B. Anlagerungsproducte an Triketone.

1. Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in mit Benzol verdünntes Triketopentan tritt Rothfärbung ein, doch konnte kein einheitliches Product erhalten werden.

Wird Triketopentan mit wasserfreier Blausäure übergossen, so findet nach kurzer Zeit Entfärbung statt. Ein fester Körper bildet sich jedoch hierbei nicht, auch durch Destillation lässt sich keine einheitliche Verbindung isoliren. Nach dem Verdampfen der überschüssigen Blausäure im Vacuum enthält der Rückstand 13.5 pCt. Stickstoff und giebt mit Metallsalzen folgende Fällungen: Kupfersulfat: weisser Niederschlag, bei Zusatz von Ammoniak: Reduction; Silbernitrat: graue, schwammige Masse, bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure: weisse Masse (Cyansilber); Quecksilberchlorid: weisse Trübung, die sich auf Zusatz von Ammoniak schwärzt. Kupferacetat: weisser Niederschlag.

2. Acetylaceton.

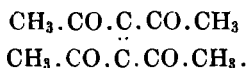
2 g Triketopentan werden mit 2.6 g Acetylaceton ohne Condensationsmittel unter Abschluss der Feuchtigkeit zwei Stunden auf 100° erhitzt. Die vorher rothgefärbte Flüssigkeit wird bald farblos und erstarrt nach dem Erhitzen zu einem dicken, krystallinischen Brei. Durch Pressen auf Thon befreit man das Product vom anhaftenden Oel und krystallisirt es dann aus Benzol um. Man erhält so farblose, rhombische Blättchen vom Schmp. 112°. Sie sind leicht löslich in Aceton, Eisessig, Aether, schwer in Benzol, Essigester, Chloroform und Wasser, sehr schwer in Petroläther.

Wie das Triketopentan besitzt diese Verbindung stark reducirende Eigenschaften; Kupferacetat und Kupfersulfat werden zu Metall reducirt, ammoniakalische Silberlösung desgleichen, concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte nicht, in der Wärme unter Zersetzung. Alkalien und Ammoniak spalten, wobei Ammoniak ein Oel mit dem charakteristischen, schon früher erwähnten Geruch nach frischem Brod erzeugt.

Mit Phenylhydrazin erhält man ein Oel, vermuthlich ein Gemisch verschiedener Hydrazone, mit *o*-Phenylendiamin in der Kälte keine

Reaction, beim Erwärmen das schon früher beschriebene Methyl-acetochinoxalin.

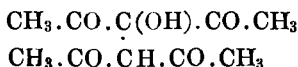
Eisenchlorid giebt keine Färbung. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid findet Rothfärbung statt, vielleicht unter Wasserabspaltung und Bildung von Tetraacetyläthylen:



Beim Erhitzen mit Phenylisocyanat scheint auch Wasserabspaltung zu erfolgen. Es konnte hier wenigstens nur Diphenylharnstoff isolirt werden. Diazomethan ist ohne Einwirkung.

Bei frisch vorbereitetem Triketopentan (nach der Vorschrift diese Berichte 35, 3310 [1902]) findet man nach einem Tage öfter Krystalle vom Schmp. 112°, welche mit dem aus dem Triketon und Acetylaceton erhaltenen identisch sind und die auf eine Verunreinigung des Triketons durch unangegriffenes Acetylaceton zurückzuführen sind.

Die Ausbeute bei der Darstellung der Verbindung aus den Componenten beträgt etwa 90 pCt., ihr dürfte die Constitution



znkommen.

0.2626 g Sbst.: 0.4140 g CO₂, 0.1175 g H₂O. — 0.1329 g Sbst.: 0.2716 g CO₂, 0.0767 g H₂O.

Molekulargewichtsbestimmung, Gefrierpunktmethode, Lösungsmittel: Eisessig: 0.1418 g Sbst. in 14.02 g. Depr. 0.166°. — 0.1730 g Sbst. in 14.02 g. Depr. 0.236°.

C ₁₀ H ₁₄ O ₅ .	Ber. C 55.81,	H 6.54,	Mol.-Gew. 214.
	Gef. » 55.73, 55.74, »	6.44, 6.41,	» 235, 199.

3. Malonsäurediäthylester.

2 g Triketopentan und 2.8 g Malonester werden im Kältegemisch mit 4 Tropfen Piperidin versetzt. Nach kurzem Stehen erstarrt die Masse zu einem krystallinischen Brei, der aus Benzol umkrystallisirt werden kann. Die Verbindung kommt hierbei zunächst als Oel heraus, das bald zu rechteckigen Blättchen erstarrt. Schmp. 53°, sehr leicht löslich in Aceton, Aether, Chloroform, Alkohol, Essigester, schwerer in Wasser. Eigenschaften wie bei der vorigen Verbindung. Ausbeute 80—90 pCt. vom Gewicht des Triketons.

0.1244 g Sbst.: 0.2393 g CO₂, 0.0749 g H₂O.

CH ₃ · CO · C(OH) · CO · CH ₃	Ber. C 52.56, H 6.57.
C ₂ H ₅ CO ₂ · CH · CO ₂ C ₂ H ₅	Gef. » 52.25, » 6.66.

4. *p*-Nitrobenzylecyanid.

3 g Triketopentan und 4.2 g *p*-Nitrobenzylecyanid werden innig gemischt und unter starkem Kühlen und stetem Umrühren mit 3 Tropfen Piperidin versetzt. Nur bei guter Kühlung findet fast vollständige Entfärbung statt, anderenfalls färbt sich die Masse dunkelviolett. Nach kurzer Zeit ist die Anlagerung vollzogen. Die feste Masse wird auf Thon gestrichen und aus einem Gemisch von 7 Theilen Benzol und 1 Theil Aceton umkrystallisirt. Das Product scheidet sich dabei in stäbchenförmigen, weissen Blättchen ab, die bei 161—162° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Essigester, schwerer in Benzol, Alkohol, Aether, nahezu unlöslich in Wasser und Petroläther. Die Eigenschaften entsprechen denen der bereits beschriebenen Additionsverbindungen. Mit Alkali und Ammoniak tritt die für Nitrobenzylecyanid charakteristische Violettfärbung ein.

0.1330 g Sbst.: 0.2751 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.0901 g Sbst.: 8 cem N (20°, 762 mm).

CH₃.CO.C(OH).CO.CH₃ Ber. C 56.52, H 4.38, N 10.15.

CN.CH.C₆H₄.NO₂ Gef. » 56.41, » 4.57, » 10.14.

5. Addition von Acetylaceton an Phenyltriketobutan.

Das Gemisch von 3 g Phenyltriketobutan und 1.7 g Acetylaceton erstarrt nach Zusatz von 5 Tropfen Piperidin nach öfterem Umrühren nach 24 Stunden. Man krystallisirt zunächst einmal aus Benzol um, löst dann in mässig warmem Eisessig, versetzt mit etwas Wasser und lässt 24 Stunden stehen. Das Product scheidet sich zunächst ölig ab, wird aber allmählich krystallinisch. Aus verdünnter Essigsäure erhält man Krystalle vom Schmp. 103°. Leicht löslich in Aceton, Essigester, Aether, Chloroform, Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. Beim Verdunsten der Lösungsmittel bleibt die Substanz meist als Oel zurück, das nur schwer wieder krystallisirt; in den Eigenschaften gleicht sie den Substanzen B. 2—4.

0.1207 g Sbst.: 0.2860 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1356 g Sbst.: 0.3254 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₆H₅.CO.C(OH).CO.CH₃ Ber. C 65.22, H 5.79.

CH₃.CO.CH.CO.CH₃ Gef. » 65.01, » 5.75.

Andere Anlagerungsproducte an das Phenyltriketobutan konnten bisher noch nicht in fester Form erhalten werden, ebensowenig die Additionsproducte von Benzoylessigester, Acetessigester, Malonitril etc. an Triketopentan.

C. Polymerisationsproducte der Triketone.

1. Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$ aus Triketopentan.

Unterwirft man den bei der Darstellung des Triketopentans bleibenden Rückstand einer weiteren Fractionirung, so geht zwischen 130—170° (20 mm Druck) ein hellroth gefärbtes Oel über, das in der Vorlage erstarrt. Man presst auf Thon und krystallisirt aus Benzol um. Man erhält dann ein weisses Product vom Schmp. 119°, das leicht in Aceton, Benzol, Aether, Chloroform, schwer in Wasser und sehr schwer in Petroläther löslich ist.

Zu demselben Körper gelangt man auch aus dem Triketopentan selbst auf folgendem Wege.

10 g Triketopentan werden unter Vermeidung jeglicher Erwärmung und unter gutem Umrühren mit 8 Tropfen Piperidin versetzt. Die Masse wird, wenn man mit der nöthigen Vorsicht verfährt, farblos. Unter öfterem Umrühren lässt man mehrere Tage stehen, am besten an einem kühlen Orte. Dann unterwirft man das Reactionsproduct der fractionirten Destillation im Vacuum, wobei zuerst grössere Mengen von Essigsäure übergehen. Dann steigt die Temperatur plötzlich, und bei 168° (20 mm) destillirt der oben erwähnte Körper über, der nach kurzer Zeit in der Vorlage krystallinisch erstarrt und in der beschriebenen Weise weiter behandelt wird.

Unterdrückt man die bei dem Versetzen mit Piperidin entstehende starke Erwärmung nicht, so tritt Dunkelfärbung ein, unter Bildung des oben als Nebenproduct erwähnten Oeles, wodurch die Ausbeute erheblich beeinträchtigt wird.

Im Gegensatz zum Triketon besitzt der neue Körper keine reducirenden Eigenschaften. Mit Ammoniak versetzt, geht er unter intensiver Gelbfärbung in Lösung, aus der er durch Säuren wieder unverändert fällbar ist. Ein Ammoniumsalz konnte jedoch nicht gewonnen werden; selbst beim Concentriren im Vacuum fand Spaltung in die Componenten statt. Lässt man die ammoniakalische Lösung bis zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks im Vacuum stehen und versetzt dann mit Silbernitrat, so erstarrt das Ganze zu einer gallertartigen Masse, die sich schnell schwärzt, sodass das Silbersalz nicht analysenrein erhalten werden konnte.

Nach der Analyse kommt der Verbindung die Zusammensetzung $(C_2H_2O)_x$ zu, die auf Grund der Molekulargewichtsbestimmung zu verläuffachen ist.

0.0735 g Sbst.: 0.1526 g CO_2 , 0.0324 g H_2O . — 0.1063 g Sbst.: 0.2219 g CO_2 , 0.0444 g H_2O .

$(C_2H_2O)_5$. Ber. C 57.10, H 4.76.
Gef. » 56.62, 56.93, » 4.89, 4.87.

0.1974 g Sbst. erniedrigten den Gefrierpunkt von Benzol um 0,27° (19.53 g Benzol).

(C₂H₂O)₅. Mol.-Gewicht. Ber. 210. Gef. 215.

Bei der Darstellung des Triketopentans nach der oben citirten Vorschrift erhält man etwa 0.5—1 g dieser Verbindung aus 24 g Acetylaceton. Auch bei der Condensation von Triketopentan mittels Piperidin ist die Ausbeute gering; sie wird durch die Spaltung des Triketons durch Alkalien (in Essigsäure und Formaldehyd) beeinträchtigt und beträgt etwa 10—12 pCt. des angewandten Triketons.

Das bei der Fractionirung gleichzeitig mit übergehende Oel kann aus dem Thon, auf den man obige Verbindung zuerst gestrichen hat, durch Aether extrahirt werden; es ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und besitzt keine reducirenden Eigenschaften. Wir hatten bisher davon nur wenig Material zur Verfügung, das keinen constanten Siedepunkt zeigte und bei der Analyse 60.83 pCt. C und 6.87 pCt. H ergab.

Phenylhydrazon der Verbindung C₁₀H₁₀O₅.

Man löst die eben beschriebene Verbindung in Eisessig und versetzt mit überschüssigem Phenylhydrazin unter schwachem Erwärmen. Beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in glänzenden Krystallen ab, die aus Eisessig umkrystallisirt werden können.

Das Phenylhydrazon ist hellgelb, krystallisirt in rhombischen Blättchen vom Schmp. 249°, löst sich in Eisessig, Aceton, Benzol, Essigester, Chloroform, nicht in Wasser und Petroläther. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist intensiv gelb; in Ammoniak löst es sich nicht.

0.0749 g Sbst.: 0.1760 g CO₂, 0.0372 g H₂O. — 0.0497 g Sbst.: 9.6 ccm N (21.5°, 762 mm). — 0.1910 g Sbst.: 16 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₀H₁₀O₄:N.NH.C₆H₅. Ber. C 64.00, H 5.33, N 9.33.

Gef. » 64.08, » 5.52, » 9.58, 9.52.

Semicarbazon der Verbindung C₁₀H₁₀O₅.

Krystallisirt nach einiger Zeit aus der Lösung von 1 g Triketopentan, die mit 0.5 g Semicarbazidchlorhydrat + Natriumacetatlösung versetzt ist, aus. Aus Eisessig stäbchenförmige Blättchen vom Schmp. 256° (unter Zersetzung). Leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in Wasser, Alkohol, Aceton, Petroläther und Chloroform; in concentrirter Schwefelsäure ohne Färbung, in Alkali unter Gelbfärbung löslich.

0.1395 g Sbst.: 19.7 ccm N (19.5°, 750 mm).

C₁₀H₁₀O₄:N.NH.CO.NH₂. Ber. N 15.73. Gef. N 15.98.

2. Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ aus Phenyltriketobutan.

Diese Verbindung wurde schon in der zweiten Arbeit über Triketone flüchtig erwähnt. Sie wurde, wie dort angegeben, dargestellt, d. h. man verdünnt Phenyltriketobutan mit Benzol und versetzt in der Kälte mit Piperidin. Der nach etwa acht Tagen ausgefallene Niederschlag wird mit Alkohol ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisirt.

Die Verbindung besitzt gleichfalls keine reducirenden Eigenschaften und ist im Uebrigen der oben beschriebenen Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$ ähnlich. In Alkali und Ammoniak löst sie sich mit intensiv gelber Farbe und ist durch Säuren wieder fällbar. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen rothen Niederschlag.

0.1248 g Sbst.: 0.3116 g CO_2 , 0.0517 g H_2O .

$(C_{10}H_8O_3)_2$. Ber. C 68.16, H 4.58.

Gef. » 68.09, » 4.61.

Molekulargewichtsbestimmung: Lösungsmittel Eisessig.

0.1096 g Sbst. in 16.75 g Eisessig: 0.077⁰ Erniedrigung. — 0.2372 g Sbst. in 16.75 g Eisessig: 0.163⁰ Erniedrigung.

$(C_{10}H_8O_3)_2$. Mol.-Gewicht. Ber. 352. Gef. 331, 339.

Phenylhydrazon der Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$.

Bildet sich aus den Componenten in Eisessiglösung bei schwachem Erwärmen. Gelbe Krystalle aus Eisessig, Schmp. 241⁰; löslich in Eisessig, Aceton, Essigester, schwer in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Lösung in concentrirter Schwefelsäure roth. In Alkali unlöslich.

0.1033 g Sbst.: 0.2668 g CO_2 , 0.0481 g H_2O . — 0.1325 g Sbst.: 7.8 ccm N (20⁰, 760 mm).

$C_{20}H_{16}O_5:N.NH.C_6H_5$. Ber. C 70.58, H 4.97, N 6.33.

Gef. » 70.44, » 5.18, » 6.58.

Semicarbazon der Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$.

Die polymere Verbindung wird in Eisessig gelöst und mit einer essigsauren Semicarbazidlösung versetzt. Der ausfallende Körper wird aus Eisessig umkrystallisirt. Er ist leicht löslich in diesem Lösungsmittel, sonst schwer, schwärzt sich beim Erhitzen und schmilzt bei 265⁰ unter Zersetzung. Löslich in Alkali mit gelber Farbe.

0.1052 g Sbst.: 9.6 ccm N (22⁰, 766 mm).

$C_{20}H_{16}O_5:N.NH.CO.NH_2$. Ber. N 10.27. Gef. N 10.41.

3. Verbindung $C_{20}H_{14}O_5$ aus Phenyltriketobutan.

Diese Verbindung, die um ein Molekül Wasser ärmer ist als die eben beschriebene, bildet sich neben dieser bei der Behandlung von Phenyltriketobutan mit Piperidin und findet sich in dem alkoholischen

Auszuge, welcher die Verbindung $C_{20}H_{16}O_6$ nicht löst. Sie setzt sich aus ihm beim Erkalten in gelben Blättchen ab, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol eine schwach gelbe Farbe behalten. Sie schmilzt bei 168° , ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Essigester, schwer in Wasser und Petroläther. In ihren sonstigen Eigenschaften gleicht sie den eben beschriebenen beiden Polymeren.

0.0696 g Sbst.: 0.1828 g CO_2 , 0.0294 g H_2O . — 0.1556 g Sbst.: 0.4098 g CO_2 , 0.0605 g H_2O . — 0.2092 g Sbst. in 18.84 g Benzol: eine Gefrierpunktsniedrigung von 0.166° .

$C_{20}H_{14}O_5$. Ber. C 71.86, H 4.19, Mol.-Gew. 334.
Gef. » 71.63, 71.82, » 4.37, 4.32, » 327.

Phenylhydrazon der Verbindung $C_{20}H_{14}O_5$.

Aus den Componenten in Eisessig. Leicht löslich in heissem Eisessig, schwerer in Benzol, Essigester, Aceton, Chloroform, unlöslich in Wasser und Petroläther; hat Neigung zu verharzen. Schmp. 232° . Schwefelsäure löst mit tiefrother Farbe.

0.1135 g Sbst.: 0.3159 g CO_2 , 0.0491 g H_2O . — 0.1254 g Sbst.: 7.3 ccm N (24° , 763 mm).

$C_{20}H_{14}O_4:N.NH.C_6H_5$. Ber. C 75.94, H 4.72, N 6.60.
Gef. » 75.90, » 4.81, » 6.56.

Semicarbazon der Verbindung $C_{20}H_{14}O_5$.

Weisse Krystalle aus Eisessig, die sich an der Luft bräunen. Schmilzt bei 239° , ist löslich in Eisessig, sonst schwer löslich, resp. unlöslich.

0.1491 g Sbst.: 14.2 ccm N (22° , 763 mm).

$C_{20}H_{14}O_4:N.NH.CO.NH_2$ Ber. N 10.74 Gef. N 10.83.

D. Anhang.

Versuche zur Darstellung von α,β -Diketonsäureestern.

(Bearbeitet von Hrn. Willy Kraft.)

1. α -p-Dimethylamidoanil des α,β -Diketobuttersäureäthylesters, $CH_3.CO.C[:N.C_6H_4.N(CH_3)_2].CO_2C_2H_5$.

Nach vielen Versuchen erwies sich folgende Darstellungsweise als die beste:

30 g Nitrosodimethylanilin werden in 375 ccm 95-procentigen Alkohols unter Zusatz von 20 g krystallisirter Soda bei einer Temperatur von ca. 45° in Lösung gebracht und hierzu 43 g Acetessigester gegeben. Die Condensation wird vorgenommen durch $1\frac{1}{2}$ -stündiges Erhitzen der Lösung auf 45° ; gleichzeitig wird durch Rühren mit einer Turbine eine innige Berührung der Ausgangsmaterialien mit

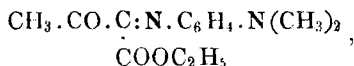
der Soda herbeizuführen gesucht. Nach beendigter Condensation filtrirt man nach Zugabe des ungefähr gleichen Volumen Aethers von der Soda ab und fügt zu der in einem Scheidetrichter befindlichen Lösung überschüssige, gesättigte Chlorcalciumlösung. Die Behandlung mit Letzterer hat vor dem Ausschütteln mit Aether und Wasser den Vorzug, dass im ersteren Falle die beiden Lösungen sich sehr schnell absetzen und durch ein einmaliges Ausäthern das Condensationsproduct der Lösung vollständig entzogen wird, während beim Schütteln mit Wasser und Aether das Ausäthern fünf bis sechs Mal vorgenommen werden muss. Aus der mit Chlorcalcium getrockneten ätherischen Lösung wird der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. Es ist hierbei darauf zu achten, dass die Flüssigkeit sofort nach dem Verdampfen des Aethers vom Wasserbade entfernt wird, da sonst in Folge der steigenden Temperatur das Product nur schwer auskrystallisirt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird nun mehrere Stunden über Schwefelsäure im Vacuum-Exsiccator stehen gelassen, wo sie zu einem Krystallbrei erstarrt, welcher nach dem Abpressen auf Thon eine hellbraune Krystallmasse bildet; dieselbe ist leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Petroläther löslich. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus vielem heissen Petroläther erhält man die Verbindung analysenrein; sie bildet radial gestellte, prachtvoll braunrothe, vierseitige Prismen vom Schmp. 63.5° ; die Aubeute bei der Condensation beträgt nur 20 pCt. der Theorie.

0.2022 g Sbst.: 0.4773 g CO_2 , 0.1273 g H_2O . — 0.2043 g Sbst.: 18.8 ccm N (16° , 758 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$. Ber. C 64.12, H 6.87, N 10.69.
Gef. » 64.38, » 7.04, » 10.73.

2. Säurespaltung: Verbindung $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$
(Glyoxylsäureäthylester?), $\text{CHO} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ (?).

Das frisch dargestellte, aus dem Azomethin,



durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure und Extraction mit Aether erhaltene Oel geht bei der Destillation im Vacuum als gelbe Flüssigkeit über; dieselbe zeigt keinen einheitlichen Siedepunkt, sondern destillirt durch ca. 40 Grade (von etwa $50-90^{\circ}$). Nach einiger Zeit erstarrt dieselbe zu einem weissen Krystallbrei. Auf Thon gepresst und aus Ligroin umkrystallisirt, zeigt die feste Verbindung, welche in dreiseitigen Prismen krystallisirt, einen Schmelzpunkt von 88° ; sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol und Aether. Als bemerkenswerthe Eigenschaft ist die Reductionswirkung gegen am-

moniakalische Silberlösung zu erwähnen, welche jedoch erst beim Erhitzen eintritt.

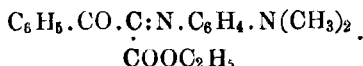
0.1644 g Sbst.: 0.2852 g CO₂, 0.0882 g H₂O.
C₄H₆O₃. Ber. C 47.06, H 5.88.
Gef. » 47.31, » 6.00.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.1042 g Sbst., in 9.593 g H₂O gel.: Gefrierpunktserniedrigung von 0.142°. — 0.1042 g Sbst., in 19.593 g H₂O gel.: Gefrierpunktserniedrigung von 0.071°.

C₄H₆O₃. Ber. M 102. Gef. M 139, 141.

3. Darstellung und Spaltung des Azomethins



50 g Nitrosodimethylanilin, in 375 ccm Alkohol gelöst, werden in der oben beschriebenen Weise mit 64 g Benzoylessigester unter Zusatz von 20 g Soda bei 45° condensirt; die alkoholische Lösung wird durch Schütteln mit Aether und Chlorcalciumlösung extrahirt. Zu dem Aetherextract wird so viel verdünnte Salzsäure gegeben, bis die ätherische Schicht fast farblos geworden ist. Nach ca. zehnmaligem Ausäthern der mineralsauren Lösung bleibt als Rückstand ein gelbrothes Oel, welches man nach dem Erstarren abpresst. Die Verbindung krystallisirt in vierseitigen Prismen und schmilzt bei 91.5°; sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Petroläther, welcher zur Reinigung der Verbindung geeignet ist.

0.2809 g Sbst.: 0.6798 g CO₂, 0.1432 g H₂O.
C₂₂H₂₂O₇. Ber. C 66.33, H 5.53.
Gef. » 66.00, » 5.70.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.2227 g Sbst., in 12.364 g Benzol gel.: Gefrierpunktserniedrigung von 0.241°.

C₂₂H₂₂O₇. Ber. M 398. Gef. M 374.

Wahrscheinlich liegt in diesem Spaltungsproduct eine Additionsverbindung von Benzoylessigester an den noch unbekanntem, zugehörigen Diketocarbonsäureester vor:

