24. L. Tschugaeff: Über eine neue Synthese der a-Diketone.

[Vorläufige Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der K. technischen Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 20. Dezember 1906.)

Durch meine Untersuchungen über komplexe Metallverbindungen der a-Dioxime (Dioximine) wurde ich veranlaßt, nach einer allgemeinen Darstellungsmethode der a-Diketone zu suchen.

Eine solche Reaktion habe ich auch tatsächlich auffinden können: und da ihre Ausarbeitung noch einige Zeit in Anspruch nehmen wird. erlaube ich mir über die vorläufig erhaltenen Resultate bereits jetzt in aller Kürze zu berichten. Die Reaktion stellt einen speziellen Fall der allbekannten Grignardschen Synthesen vor, und zwar habe ich zum Aufhau der a-Diketone den Oxalsäurerest .CO.CO. in der Form der von v. Pechmann entdeckten Verbindung

$$\begin{array}{c} {\rm CO\,.N\,.C_6\,H_5} \\ | > {\rm C:CH_2} \\ {\rm CO\,.N\,.C_6\,H_5} \end{array}$$

benntzt. Diese letztere, von ihrem Entdecker') als Vinylidenoxanilid bezeichnet, läßt sich bekanntlich sehr leicht durch 8-stündiges Kochen von 1 Teil Oxanilid mit 1 Teil essigsaurem Natrium und 10 Teilen Essigsäureanhydrid darstellen und stellt eine gut krystallisierende Substanz vor.

Mit den Grignardschen Verbindungen RMgX (letztere in ätherischer Lösung) zusammengebracht, reagiert das Vinylidenoxanilid unter Wärmeentwicklung und löst sich zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit auf. Nach Verarbeitung von 1 Mol. des Anilids auf etwasmehr als 2 Mol. der Magnesiumverbindung läßt man die halbflüssige Reaktionsmasse noch einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen und zersetzt dieselbe mit eiskaltem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Das hierbei gebildete Diketon wird, falls es flüchtig ist, njit Wasserdampf abgeblasen und so von den übrigen Reaktionsprodukten getrennt.

Ich habe die Synthese mit CH₃.MgJ und mit C₂H₅.MgBr durchgeführt und die entsprechenden Diketone: das Diacetyl und das Dipropionyl, erhalten. Letztere wurden in die entsprechenden Dioxime übergeführt und als solche durch Schmelzpunktbestimmung, Analyse, sowie auch durch charakteristische Reaktionen identifiziert. Bei dieser Gelegenheit wurde das noch nicht bekannte Nickeldiäthylglyoximin, Ni(D₂H₂), als schön orangerote, verfilzte Nadeln erhalten.

¹⁾ Diese Berichte 80, 2791 [1897].

Über die Einzelheiten des Reaktionsverlaufes, sowie auch über die Anwendung der Reaktion in verschiedenen Fällen werde ich in einer ausführlicheren Abhandlung berichten. Die Arbeit wird von mir in Verbindung mit einigen Mitarbeitern weiter fortgesetzt. Auch soll das Verhalten der Grignardschen Verbindungen gegen Oxalvtpiperidid und ähnliche substituierte Amide untersucht werden.

25. Carl Bülow und Max Deseniss: Zur Kenntnis des Benzyl-o-carbonsäure[acetylacetons] und seiner Kondensationsprodukte.

[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 5. Januar 1907.)

Phthalylacetessigester wurde von Bülow ') in eisessigsamer Lösung mittels Zinkstaub zum Benzyl-o-carbonsänre[acetessigester]:

und Phthalylbenzoylaceton von Bülow und B. Koch²) nach gleicher Methode zunächst zum Zwischenkörper:

$$\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_* & \begin{array}{c} \text{CO} \\ > \text{O} \\ \text{CH} - \text{CH} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{Cs} \text{H}_5 \end{array}, \end{array}$$

dem Phthalidylbenzoylaceton, und dieses weiterhin zum Ben-zyl-o-carbonsäure[benzoylaceton]:

$$COOH.C_6H_1.CH_2.CH < \begin{matrix} CO.CH_3\\ CO.C_6H_5 \end{matrix},$$

reduziert.

Dieselbe Methode wandten wir auf das von uns beschriebene Phthalylacetylaceton an und gelangten so zum Benzyl-o-carbonsäure[acetylaceton], einem methylenmonosubstituierten 1.3-Diketon:

$$C_{6}H_{4} = COOH.C_{6}H_{4}.CH_{2}.CH < CO.CH_{3} = COOH.C_{6}H_{4}.CH_$$

¹⁾ Bülow, Ann. d. Chem. 236, 292.

²⁾ Bülow und B. Koch, diese Berichte 37, 579 [1904].