

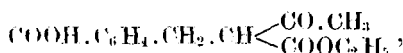
Über die Einzelheiten des Reaktionsverlaufes, sowie auch über die Anwendung der Reaktion in verschiedenen Fällen werde ich in einer ausführlicheren Abhandlung berichten. Die Arbeit wird von mir in Verbindung mit einigen Mitarbeitern weiter fortgesetzt. Auch soll das Verhalten der Grignardschen Verbindungen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

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

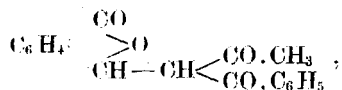
[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 5. Januar 1907.)

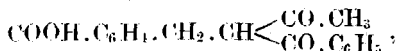
Phthalylacetessigester wurde von Bülow<sup>1)</sup> in eisessigsaurer Lösung mittels Zinkstaub zum Benzyl-*o*-carbonsäure[acetessigester]:



und Phthalylbenzoylaceton von Bülow und B. Koch<sup>2)</sup> nach gleicher Methode zunächst zum Zwischenkörper:

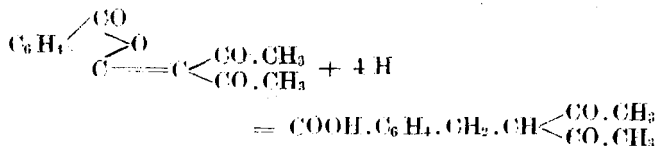


dem Phthalidylbenzoylaceton, und dieses weiterhin zum Benzyl-*o*-carbonsäure[benzoylaceton]:



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:



<sup>1)</sup> Bülow, Ann. d. Chem. **236**, 292.

<sup>2)</sup> Bülow und B. Koch, diese Berichte **37**, 579 [1904].

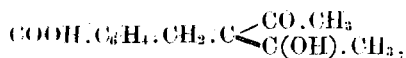
Kocht man diese Verbindung mit zehnprozentiger Kalilauge, so wird Essigsäure abgespalten und Benzylaceton-*o*-carbonsäure,



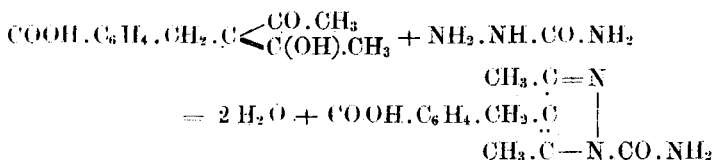
gebildet.

Alkoholisches Ammoniak zerlegt bei gewöhnlicher Temperatur das 1,3-Diketoderivat nicht; es bildet nur sein Ammoniumsalz, aus welchem schon beim Kochen seiner wäßrigen Lösung durch Hydrolyse Ammoniak ausgetrieben wird.

Während die nicht reduzierte Verbindung beim Zusammenlegen mit Ammoniak und Hydrazinen in allen untersuchten Fällen glatt Acetylaceton abspaltet und Phthalylderivate der angewandten Basen bildet, ist durch die Wasserstoffaddition die Natur der Verbindung so geändert, daß, da nunmehr die Atomverschiebung zur Ketoenolform:



vor sich zu gehen vermag, die Kondensation mit Hydroxylamin glatt zum Isoxazolone, mit Hydrazin zum Pyrazol, mit Phenylhydrazin zum 2-Phenylpyrazol führt. Dementsprechend sollte man erwarten, daß Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton] mit Semicarbazid im Sinne der Gleichung:

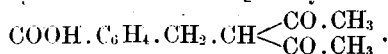


zu 3,5-Dimethyl-2-carbonsäureamid-4-benzyl-*o*-carbonsäure[pyrazol] führen würde. Tatsächlich entsteht auch ein Pyrazolderivat; da es aber identisch mit dem oben erwähnten Hydrazinkombinationsprodukt ist, so müssen sich während der Reaktion vom 2-Stickstoff des fünfgliedrigen Ringes Kohlensäure und Ammoniak abgespalten haben.

Die am Phenylrest hängende Carboxylgruppe ändert also im großen und ganzen die Neigung der methylen-substituierten 1,3-Diketone zur Ketoenolisierung nicht.

#### Experimenteller Teil.

Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton],



2 g Phthalylacetylaceton wurden mit 4 g Zinkstaub verrieben und das Gemenge fein verteilt im Becherglas mit 15 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser verrührt. Dabei erwärmt sich das Gemisch auf 50°.

Bei dieser Temperatur wird es dreiviertel Stunden lang erhalten, während man nach und nach weitere 5 cem Wasser zufließen läßt. Falls sich der Zinkstaub zu einer festeren Masse zusammenballen sollte, so ist er in geeigneter Weise sorgfältig zu zerdrücken. Nach Ablauf der genannten Zeit filtriert man heiß vom rückständigen Zink ab und wäscht alles mit 20 cem siedendem Wasser aus. Zum schwach rötlich gefärbten Filtrat gibt man 2 cem konzentrierte Salzsäure und läßt das Ganze einige Tage im Eisschrank stehen. Dabei krystallisiert das Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton] in zu Büscheln angeordneten Nadeln aus: 1.36 g. Um die Carbonsäure zu reinigen, nimmt man das Rohprodukt in verdünnter Natriumbicarbonatlösung auf, filtriert von etwa ungelöst gebliebenem Rückstand ab und fällt sie durch überschüssig zugesetzte Salzsäure aus. Die Abscheidung ist erst nach längerer Zeit vollendet, da die Säure nicht unlöslich in Wasser ist.

Im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen erhitzt, sintert unsere neue Verbindung bei 80° zusammen und ist bei 97° geschmolzen. Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton] ist in den meisten der gebräuchlichen organischen Solvenzien löslich, krystallisiert aus ihnen nicht leicht heraus, am besten aus verdünnter Essigsäure oder aus schwachem Sprit.

0.1565 g Sbst.: 0.3808 g CO<sub>2</sub>, 0.0855 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.66, H 5.98.

Gef. » 66.36, » 6.12.

#### Spaltungsversuche des Benzyl-*o*-carbonsäure- [acetylacetons].

a) mit Kalilauge: Kocht man 2 g Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton] mit 20 cem zehnpromentiger Kalilauge wenige Minuten, läßt dann erkalten und übersättigt die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure, so entsteht ein dicker, weißer Niederschlag. Krystallisiert man ihn aus heißem Wasser um, so erhält man feine, lange, weiße Nadeln. Durch ihren bei 113—114° liegenden Schmelzpunkt, durch ihre sonstigen Eigenschaften und durch die Elementaranalyse charakterisiert sich die Verbindung als Benzylaceton-*o*-carbonsäure, COOH.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub>, die bereits von Bülow aus Benzyl-*o*-carbonsäure[acetessigester] erhalten und beschrieben worden ist.

0.1347 g Sbst.: 0.3388 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O.

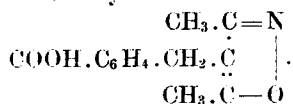
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.74, H 6.25.

Gef. » 68.60, » 6.18.

b) mit Ammoniak: In eine Lösung von Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton] in 20 cem absolutem Alkohol leitet man einen Strom getrockneten Ammoniakgases unter Kühlung bis zur Sättigung ein und läßt das Ganze einen Tag im Eisschrank stehen. Wäh-

rend dieser Zeit setzen sich feine Krystalle ab, die in Wasser leicht löslich sind und zwischen 140° und 150° schmelzen. In kaltem Alkohol sind sie unlöslich. Die Verbindung ist nichts anderes als das Ammoniumsalz obiger Säure und gibt als solches mit Silbernitrat einen weißen, sich am Licht schwärzenden Niederschlag und mit Kupfersulfat eine grüne Fällung. Versetzt man ihre wäßrige Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton] ab, wie durch den Schmelzpunkt erwiesen werden kann.

3.5-Dimethyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure[isoxazol],



1.2 g salzsaures Hydroxylamin wurden zusammen mit 1.5 g Natriumacetat in 3 ccm Wasser aufgelöst und zu einer Lösung von 4 g Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton] in 20 ccm Eisessig hinzugegeben. Zur Vollendung der Reaktion kochten wir das Gemisch noch einige Zeit am Rückflußkühler und versetzten es nach dem Erkalten mit 20 ccm Wasser. Alsbald beginnt die Abscheidung eines weißen, kristallinischen Körpers, dessen Ausscheidung nach eintägigem Stehenlassen im Eisschrank beendet ist. Ausbeute etwa 90 pCt. der Theorie.

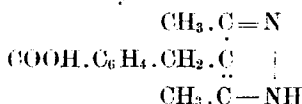
Das entstandene 3.5-Dimethyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure[isoxazon] ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und naturgemäß in verdünnter Sodalauge. Schmp. 117—118°.

0.1354 g Sbst.: 0.3367 g CO<sub>2</sub>, 0.0678 g H<sub>2</sub>O. — 0.2564 g Sbst.: 14.0 ccm N (16°, 738 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 67.63, H 5.62, N 6.06.

Gef. » 67.82, » 5.61, » 6.26.

3.5-Dimethyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure[pyrazol],



Zur Darstellung des Körpers löst man zunächst 1.41 g Semicarbazidchlorhydrat in sehr wenig Wasser, gibt eine Lösung von 1.25 g Kaliumacetat in 60 ccm absolutem Alkohol hinzu, kocht die Mischung 10 Minuten lang am Rückflußkühler, läßt erkalten und filtriert die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Chlorkalium ab. Das Filtrat erhitzt man mit einer Lösung von 3 g Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton] in 15 ccm Alkohol einige Zeit zum Sieden und versetzt dann das Reaktionsgemisch mit dem gleichen Volumen Wasser. Läßt man es mehrere Tage im Eisschrank stehen, so scheidet sich das Kondens-

sationsprodukt als weißer, fein krystallinischer Körper ab. Für die Analyse krystallisiert man ihn aus verdünnter Essigsäure oder aus verdünntem Alkohol um: Nadelchen, die im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, zunächst zwischen 100° und 110° Krystallwasser abgeben, um dann bei 180° zu schmelzen. Bei der Kombination haben sich, wie das auch schon anderweitig beobachtet wurde, Kohlensäure und Ammoniak abgespalten, so daß entstanden ist 3.5-Dimethyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure[pyrazol]. Es ist löslich in Aceton, Alkohol, Eisessig und Essigester, naturgemäß in verdünnten, ätzenden und kohlensauren Laugen, in Bicarbonatlösung und in Ammoniak, sehr schwer löslich in Wasser, nicht in Äther.

Die Verbindung krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser, welches sich verflüchtigt, wenn man die Substanz im Trockenschrank auf 105° erhitzt.

0.1358 g Sbst.: 0.3135 g CO<sub>2</sub>, 0.0790 g H<sub>2</sub>O. — 0.1375 g Sbst.: 13.5 ccm N (19°, 740 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. Ber. C 62.90, H 6.45, N 11.25.

Gef. » 62.96, » 6.52, » 11.22.

Krystallwasserbestimmung: I. 0.2673 g Sbst. erlitten nach zweistündigem Erhitzen auf 110° einen Gewichtsverlust von 0.021 g. — II. 0.2198 g Sbst. erlitten nach einstündigem Erhitzen auf 110° einen Gewichtsverlust von 0.017 g.

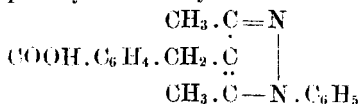
C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.3. Gef. I. H<sub>2</sub>O 7.9, II. 7.7.

Wenn die Reaktion zwischen Semicarbazid und Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton] so verläuft, daß 3.5-Dimethyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure[pyrazol] entsteht, so mußte derselbe Körper sich auch gewinnen lassen durch Zusammenlegung von Hydrazin mit Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton]. Zu dem Zweck wurden 2 g der Carbonsäure in 20 ccm Eisessig mit 2 g einer 50-prozentigen Hydrazinhydratlösung etwa 10 Minuten am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und das gebildete Kondensationsprodukt, wie oben angegeben, ausgeschieden und gereinigt. Es wurde identifiziert durch Schmelzpunkt- und Stickstoffbestimmung.

0.1695 g Sbst.: 16.8 ccm N (20.4°, 738 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. Ber. N 11.25. Gef. N 11.2.

3.5-Dimethyl-2-phenyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure[pyrazol],



Zu einer Lösung von 2 g Benzyl-*o*-carbonsäure[acetylaceton] in 20 ccm Eisessig gibt man 1 g Phenylhydrazin, erhitzt die Lösung zur Vollendung der Kondensation etwa 15 Minuten am

Rückflußkühler zum Sieden, läßt erkalten und fügt vorsichtig so viel Wasser hinzu, bis ein weiterer Zusatz Trübung hervorrufen würde. Es bildet sich ein schwach bräunlich gefärbter Niederschlag, den man aus siedendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert.

Das Kombinationsprodukt 3.5-Dimethyl-2-phenyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure[pyrazol] bildet schöne, glasklare Krystalle. Sein Schmelzpunkt liegt bei 217—218°. Es löst sich in Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, in verdünnten ätzenden und kohlen-sauren Laugen und in Ammoniak, schwierigst in siedendem Wasser und so gut wie gar nicht in Äther.

0.1421 g Sbst.: 11.4 ccm N (17.2°, 731 mm).

$C_{19}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 9.1. Gef. N 9.08.

## 26. J. D'Ans: Zwei neue Calcium-ammonium-sulfate.

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 31. Dezember 1906.)

In der kurzen Notiz über Ammoniumsungenit<sup>1)</sup> habe ich diesem Calciumammoniumsulfat die Zusammensetzung des Kaliumsalzes  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$  wieder zugeschrieben, im Gegensatz zur Auffassung von Bell und Faber<sup>2)</sup>, die eine Formel mit 2 Mol. Wasser annehmen.

Die weitgehende Analogie der Kalium- und Ammoniumsalze veranlaßte mich, nun auch ein dem Kaliumpentacalciumsulfat,  $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$ <sup>3)</sup>, analoges Ammoniumsalz zu suchen.

Die Zusammensetzung der Lösung, in welcher dieses Salz entstehen mußte, war von vornherein gegeben, ebenso mußte man, wie beim Kaliumsalz, zu seiner Darstellung möglichst hohe Temperaturen wählen.

Entsteht tatsächlich bei höheren Temperaturen eine Verbindung der Formel  $(NH_4)_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$ , so muß sich das Existenzgebiet dieses Salzes, bei der Bestimmung der Löslichkeit von Gips in Ammoniumsulfatlösungen, zwischen das  $(NH_4)_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ - und das Gips-Feld einschieben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 3326 [1906].

<sup>2)</sup> The Journ. of Phys. Chemistry **10**, 119—122 [1906]. Chem. Centralbl. **1906**, I, 1689.

<sup>3)</sup> van't Hoff, Sitzungsber. der preuß. Akad. der Wissensch. **1904**, 935.