

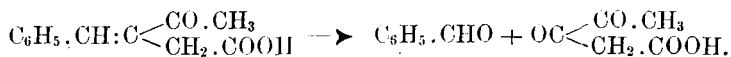
## 226. C. Harries und Karl Kircher: Über Diacetyl-carbonsäure.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 5. April 1907.)

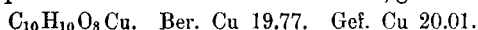
Die Diacetyl-carbonsäure,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , bildet das Zwischenglied vom Diacetyl,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , zu der Ketipinsäure,  $\text{COOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , bzw. zu deren Ester, der von Fittig und von W. Wislicenus beschrieben wurde. Vermutlich kann sie zu mancherlei synthetischen Zwecken Verwendung finden.

Zur Darstellung der Diacetylcarbonsäure gehen wir von der  $\beta$ -Benzal-lävulinsäure<sup>1)</sup> aus und behandeln sie in chloroformischer Lösung mit Ozon. Beim Verdunsten des Chloroforms im Vakuum hinterbleibt eine wachsartige Masse, anscheinend das Ozonid, welches sich mit Wasser zersetzen läßt. Zur Entfernung des bei der Spaltung entstandenen Benzaldehyds und der Benzoesäure wird die Reaktionsflüssigkeit mit Äther tüchtig ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum ein gelbliches, dickes Öl, welches ziemlich reine Diacetyl-carbonsäure ist. Die Reaktion verläuft also in folgender Weise:

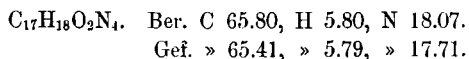


Diese Säure ist relativ beständig und wird auch bei längerem Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Aus 7.6 g  $\beta$ -Benzallävulinsäure wurden 3.6 g Diacetylcarbonsäure erhalten.

Zu ihrer Charakterisierung bereiteten wir zunächst das Kupfersalz, welches beim Zusammengeben von wäßrigen Lösungen der Säure und Kupferacetat sofort als schwer lösliches, grünes Pulver ausfällt.



Besonders charakteristisch ist das *Bis*-Phenylhydrazon, welches aus Alkohol in goldgelben Prismen vom Schmp. 175° krystallisiert.



Das *Bis*-Semicarbazon ist ein in Wasser schwer lösliches weißes Pulver und schmilzt bei ca. 240°. — Der Diacetylcarbonsäureäthylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , wird nach dem von v. Pechmann<sup>2)</sup> für die Veresterung der Acetondicarbonsäure angegebenen Verfahren aus der rohen Diacetylcarbonsäure leicht erhalten.

<sup>1)</sup> Nach der Methode von H. Erdmann gewonnen. Ann. d. Chem. **254**, 187 [1889].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **261**, 160 [1890].

Man gewinnt aus 9 g Rohsäure ca. 8 g Rohester. Eine unter 10 mm Druck bei 79—80.5° siedende Fraktion ergab folgende Analysenwerte:

C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 53.17, H 6.33.

Gef. » 53.09, » 6.73.

Sie bildete ein wasserhelles Öl,  $d^{20} = 1.0498$ , von an Acetessigester erinnerndem Geruch. Ein Phenylhydrazon des Esters krystallisierte aus verdünntem Alkohol in gelben Prismen vom Schmp. 115°.

Wolff<sup>3)</sup> hat früher eine isomere Säure aus Dibromlävulinsäure erhalten, für die er die Formel CHO.CO.CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.COOH aufstellt. Er beschreibt von ihr ein krystallinisches Oxim. Dieses konnten wir aus unserer Säure, deren Konstitution übrigens durch ihre Bildungsweise festgelegt ist, nicht gewinnen.

Eine eingehende Publikation über die Diacetylcarbonsäure und ihre Umwandlungsprodukte wird später an anderer Stelle erfolgen.

## 227. Alfred Burger: Cersesquioxyd.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 30. März 1907.)

Die Reduktion des Cerdioxyds mit metallischem Calcium führte nicht zu Cermetall, sondern zu einem Körper der sich durch die Analyse als Cersesquioxyd erwies. Da dieser Körper schon mehrfach das Ziel von Untersuchungen gewesen ist, es aber bis jetzt nicht glücken wollte, ihn darzustellen, so dürfte es wohl angebracht sein, einiges aus der Literatur anzuführen. In Abeggs Handbuch der anorgan. Chemie<sup>2)</sup> ist über Cersesquioxyd folgendes angegeben:

»Die Existenzfähigkeit dieses Oxydes ist bisher nicht bewiesen. Glüht man das Oxalat, Nitrat oder Sulfat, so bleibt stets Cerdioxyd zurück. Die Angaben, die sich in der Literatur über Bildung und Eigenschaften des Cersesquioxyses finden, sind sämtlich irrtümlich; Beringer<sup>3)</sup> will es durch Glühen des Dioxyds im Kohletiegel, Nordenskiöld<sup>4)</sup> durch Glühen mit Borax im krystallisiertem Zustand erhalten haben, hierbei geht jedoch das amorphe Dioxyd nur in den krystallinischen oder krystallisierten Zustand über.

Popp<sup>5)</sup> reduzierte Cerooxalat bei Luftabschluß, Rammelsberg<sup>6)</sup> Cerocarbonat im Wasserstoffstrom. Beide Autoren wollen auf diese Weise zum

1) Ann. d. Chem. **260**, 91 [1890]

2) Handbuch d. anorgan. Chem. **3**, 1, 198.

3) Ann. d. Chem. **42**, 138.

4) Pogg. Ann. **114**, 612; Journ. für prakt. Chem. [1] **85**, 431.

5) Ann. d. Chem. **131**, 359.

6) Pogg. Ann. **108**, 40.