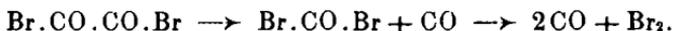


Brom. Die Reaktion erfolgt schon in der Kälte und in verdünnter Lösung. Das Bromphosgen, das man als Zwischenprodukt erwarten sollte, ließ sich auch unter diesen Bedingungen nicht fassen, da es, wie auch andere Versuche zeigten, sehr leicht in Kohlenoxyd und Brom zerfällt:



Um die Menge des abgespaltenen Kohlenoxyds zu bestimmen, wurde ein Kügelchen mit 0.2636 g Oxalylbromid in ein Reagenrohr mit Ansatz gegeben, in dem sich ca. 1 g Aluminiumbromid befand, und das mit einem Azotometer zum Messen des abgespaltenen Kohlenoxyds verbunden war. Nachdem die Luft durch Durchleiten von Kohlensäure verdrängt war, wurde das Kügelchen durch das Gaseinleitungsrohr zerdrückt, worauf sofort starke Kohlenoxyd-Entwicklung eintrat. Zum Schluß wurde noch kurze Zeit auf 50° erwärmt. Menge des abgespaltenen Kohlenoxyds 51.0 ccm bei 0° und 760 mm. Berechnet für 2 Mol. Kohlenoxyd 53.5 ccm.

Im Hinblick auf diesen leichten Zerfall des Oxalylbromids erwartete ich, daß bei seiner Einwirkung auf Benzol entweder Benzophenon oder event. sogar Bromsubstitutionsprodukte des Benzols entstehen würden. Tatsächlich wurden als Reaktionsprodukte aber Benzil und Benzophenon erhalten.

Zu einer Lösung von 2.1 g Oxalylbromid in 20 ccm Benzol und 35 ccm Schwefelkohlenstoff wird unter Kühlen mit Kältemischung langsam 5 g Aluminiumbromid eingetragen und nach mehrstündigem Stehen ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Eintragen des Reaktionsproduktes in Eiswasser wurde es kurze Zeit mit Wasserdampf behandelt, dann der Rückstand aus Petroläther fraktioniert umkrystallisiert und so das schwer lösliche Benzil von dem leicht löslichen Benzophenon getrennt. Menge des Benzils ca. 0.5 g, des Benzophenons ca. 1 g.

Die Bildung des Benzils läßt sich so verstehen, daß sich das Oxalylbromid infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit schneller mit dem Benzol kondensiert, als es durch das Aluminiumbromid zersetzt wird. Das leicht zugängliche Oxalylbromid wird sich daher zur Darstellung von *o*-Diketonen besser eignen als das Oxalylchlorid.

## 208. William J. Hale: Das Verhalten des Acetonyl-acetons gegen $\beta$ -Dialdehyde.

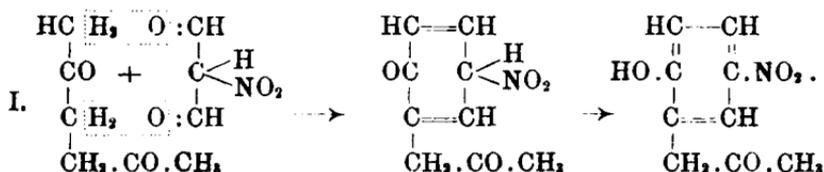
(Eingegangen am 20. April 1912.)

In früheren Arbeiten über Aceton und über einige seiner Monosubstitutionsderivate<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß sie bei der Kondensation mit Nitro-malonaldehyd die korrespondierenden substituierten Nitrophenole liefern. Die Ausdehnung dieser Untersuchung auf ein Derivat

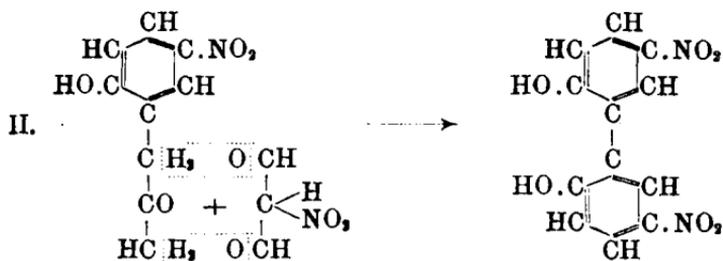
<sup>1)</sup> Am. 22, 89 [1899]; 24, 1 [1900].

des Acetons, welches nur eine einzige Acetylgruppe als Substituenten enthält, nämlich auf das Acetyl-aceton selbst, war durch Hale und Robertson<sup>1)</sup> ausgeführt worden.

Sie fanden, daß in Gegenwart von sehr kleinen Mengen Natriumhydroxyd, ca.  $\frac{1}{8}$  Molekül in  $\frac{1}{10}$ -Konzentration, der Nitro-malonaldehyd sich mit einem der Acetonkerne kondensierte und das erwartete *p*-Nitrophenol lieferte, welches die Acetylgruppe als *ortho*-Substituenten enthielt; zur Vollendung der Reaktion waren etwa 36—48 Stdn. erforderlich. Der Vorgang der Kondensation unter Bildung des 2-Acetyl-4-nitrophenols (I) kann folgendermaßen gedeutet werden:



Es wurde jedoch gefunden, daß dieses Acetyl-nitrophenol nur einen kleinen Teil des gesamten erhaltenen Kondensations-Produktes bildete. Selbst unter den besten Bedingungen betrug die Menge des Phenols nicht mehr als ein Fünftel des gesamten Produktes. Das gewöhnliche Verhältnis zwischen Phenol und dem zweiten Produkt war 1:4. Eine sehr wahrscheinliche Erklärung für die Bildung dieser zweiten Verbindung lag in der Annahme, daß die Acetylgruppe als Substituent im bereits vorhandenen Nitrophenol sich weiter mit einem anderen Molekül Nitro-malonaldehyd in der bereits angedeuteten Weise zu kondensieren vermag, so daß man zu einem Biphenol gelangen würde. Diese Verbindung wäre 2,2'-Dioxy-5,5'-dinitro-biphenyl (II):

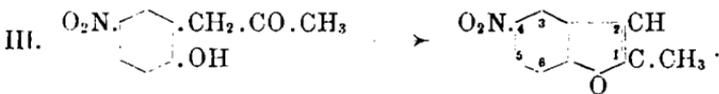


Diese Kondensation wurde von Hale und Robertson<sup>2)</sup> beim Studium des 2-Acetyl-4-nitrophenols untersucht; dabei wurde gefunden, daß, wenn dieses Acetyl-nitrophenol in wäßriger Lösung mit Nitro-malonaldehyd in Gegenwart von überschüssigem Natriumhydroxyd als Kondensationsmittel zusammengebracht wurde, eine Re-

<sup>1)</sup> Am. 39, 680 [1908].    <sup>2)</sup> l. c.

aktion leicht vor sich geht. Die Anwendung von Alkali in solcher Verdünnung, wie sie zur Herbeiführung der ersten Kondensation des Nitro-malonaldehyds mit Acetyl-aceton genügt, ist dagegen noch nicht genügend zur zweiten Kondensation und zur Bildung des Biphenylderivats. Versuche mit Piperidin als Kondensationsmittel zeigten ebenfalls die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung; nur in Gegenwart einer größeren Menge von Kondensationsmittel kann Dioxynitro-biphenyl in beträchtlicher Menge im Reaktionsgemisch erhalten werden. In Gegenwart von kleineren Mengen Alkali kann selbst bei längerem Stehen (mehrere Wochen) nur eine geringe Kondensation erzielt werden. Aus diesen Betrachtungen, sowie aus der Natur der fraglichen Verbindung, und ganz besonders aus der Tatsache, daß die neue Substanz durch Kondensation von je einem Molekül Aldehyd und Acetyl-aceton gebildet wird, war es unwahrscheinlich, daß das Hauptprodukt ein Biphenylderivat ist.

Eine zweite Erklärung wäre gegeben durch die Möglichkeit, daß das Acetyl-nitrophenol sich selbst durch die Einwirkung des Natriumhydroxyds in ein Cumaronderivat verwandelt hätte. Die außerordentliche Verdünnung des Alkalis, die zur Herbeiführung der Kondensation genügt, machten diese Annahme allerdings unwahrscheinlich, zumal da weder durch Alkali, noch auf andere Weise Acetyl-nitrophenol in die neue Verbindung umgewandelt werden konnte. Die Überführung des Acetyl-nitrophenols in ein Cumaronderivat gelingt jedoch mit Leichtigkeit durch Erhitzen des Phenols mit Zinkchlorid. Es bildet sich sofort ein Destillat, welches zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarrt; sie schmilzt bei  $97^{\circ}$  und ergab bei der Analyse Zahlen, die auf die Zusammensetzung eines 1-Methyl-4-nitro-cumarons (III) stimmten. In der gleichen Weise wurde aus 2-Acetyl-4.6-dinitrophenol von Hale und Robertson das entsprechende 1-Methyl-4.6-dinitro-cumaron erhalten.



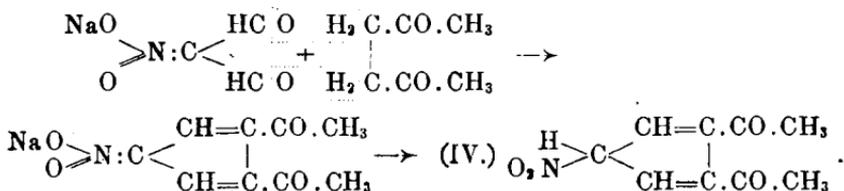
Stoermers Versuch<sup>1)</sup>, die Nitro-cumarone durch Einwirkung von Kondensationsmitteln auf Nitrophenoxyl-aceton zu erhalten, gab kein befriedigendes Resultat. Dies war ohne Zweifel dem stark negativen Charakter des Benzolringes zuzuschreiben und dessen ersichtlicher Abneigung gegen die Abgabe eines Atomes Wasserstoff an ein Hydroxyl der Seitenkette zur Bildung eines Ringes. Bei Anwendung von Acetyl-nitrophenol ist diese direkte Verbindung zwischen dem

<sup>1)</sup> B. 30, 1634 [1897]; A. 312, 331 [1900].

Benzolring und der Kohlenstoffkette, welche teilweise den Furfuran-Ring bildet, bereits vorhanden, und es bleibt daher bloß die Anhydridbildung zwischen dem Hydroxyl in der Seitenkette und dem Hydroxyl im Benzolring übrig. Diese Kondensation bewirkt Schwefelsäure, wie die tiefrote Farbe andeutet, die auftritt, wenn das Acetonyl-nitrophenol unter gelindem Erwärmen in dieser Säure aufgelöst wird. Als noch vorteilhafter erwies sich jedoch das Chlorzink. Nitro-methyl-cumaron gibt eine tiefe, blutrote Farbe beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Diese Farbe geht allmählich in violett über, eine charakteristische Eigenschaft der Cumaronderivate. Diese neue Synthese der Cumarone ist wertvoll in Anbetracht der großen Ausbeute (über 90 %). Die Schwierigkeit liegt jedoch gegenwärtig in der Gewinnung des Acetonylphenols. Es sind daher weitere Arbeiten in der Gruppe der letztgenannten Verbindungen beabsichtigt.

Von dem ersten Kondensationsprodukt, dem Acetonyl-nitrophenol, wurde das zweite durch Fällung aus der alkalischen Lösung mittels Kohlensäure getrennt. Die Mutterlauge wurde alsdann mit Salzsäure angesäuert, worauf die neue Verbindung in Form eines leichten, fleischfarbenen Niederschlags ausfiel.

Wie bereits angedeutet, findet die Kondensation zwischen dem Nitromalonaldehyd und dem Acetonylaceton in äquimolekularen Mengen statt. Es bleibt daher für die Deutung der Reaktion nur eine Erklärung, nämlich: die beiden Aldehydgruppen des Natrium-Nitromalonaldehyds kondensieren sich gleichzeitig mit je einer der zwei Methylengruppen des Acetonylacetons. Hierbei resultiert 5-Nitro-2.3-diacetyl-cyclopentadien (IV):



Diese Verbindung besitzt entschieden sauren Charakter, was schon aus der Tatsache, daß Kohlensäure aus der alkalischen Lösung keine Fällung bewirkt, deutlich hervorgeht: sie ist also stärker sauer, als Nitrophenol. Die Konstitution des Natriumsalzes ist wohl durch obige Formel richtig wiedergegeben.

Daß dieses Cyclopentadien in solch großer Menge im Vergleich zum Acetonyl-nitrophenol bei der Reaktion entsteht, war nach früheren Arbeiten über die Leichtigkeit der Kondensation der Acetonylgruppe mit Nitro-malonaldehyd nicht zu erwarten. Eine Änderung des Ausbeuteverhältnisses der beiden Substanzen konnte nicht gefunden werden.

Jede Vermehrung des Alkaligehaltes oder Erhöhung der Temperatur bewirkte Verringerung der Ausbeute an Acetonyl-nitrophenol, jedoch auch auf Kosten des Cyclopentadiens; durch die sekundäre Reaktion wurde vielmehr Bildung des Biphenyl-Derivats herbeigeführt. Da das Cyclopentadien und das Acetonyl-nitrophenol dasselbe Molekulargewicht besitzen, ergibt ein Vergleich der betreffenden Gewichte die prozentuale Ausbeute. Auf das Gewicht des Natrium-Nitro-malonaldehyds (mit 1 Mol. Wasser) bezogen, ergaben 8 g Aldehyd 92 % der theoretischen Ausbeute, 10 g.

5-Nitro-2.3-diacetyl-cyclopentadien kann fast farblos oder mit schwach citronengelber Farbe gewonnen werden. Obwohl es zwei ungesättigte Bindungen besitzt, liefert es keine Additionsprodukte mit Halogenen oder deren Säuren. Es entfärbt Permanganat-Lösung sehr leicht, und die Oxydationsprodukte beweisen klar die angegebene Konstitution. Die zwei Acetylgruppen wurden nachgewiesen durch die Anwesenheit zweier Moleküle Essigsäure in diesem Oxydationsgemisch.

Eine Untersuchung der Kondensationen, die mittels des Nitro-malonaldehyds zur Bildung von Nitro-cyclopentadien-Derivaten führen, wird demnächst veröffentlicht werden.

#### Experimentelles.

Ein Mol.-Gew. (8 g) Natrium-Nitro-malonaldehyd<sup>1)</sup> wurde in 250 ccm Wasser gelöst und dann  $\frac{1}{8}$  Mol.-Gew. (6.8 g) Acetonylaceton gleichzeitig mit  $\frac{1}{8}$  Mol.-Gew. (0.24 g) NaOH zugesetzt. Hierbei entsteht eine  $\frac{1}{40}$ -Lösung von Alkali. Nach 2-tägigem Stehen in verschlossenem Gefäß wurde in die tiefrote Lösung ein Strom von CO<sub>2</sub> eingeleitet. Nach kurzer Zeit war das gesamte Acetonyl-nitrophenol als gelber krystallinischer Niederschlag auf dem Boden des Gefäßes niedergeschlagen. Das Gewicht (1.7 g) entsprach 17 % der Theorie. Die Mutterlauge von diesem Acetonyl-nitrophenol wurde sodann mit Salzsäure angesäuert und der neue flockige Niederschlag des Cyclopentadiens abfiltriert. Dieses Präparat wog 7.5 g, d. h. 75 % der Theorie. Schon durch die geringe Menge von freiem Alkali wird die Abscheidung des Cyclopentadiens aus der Lösung seines Natriumsalzes verhindert, das erst aus neutraler Lösung durch CO<sub>2</sub> ausgefällt wird.

1-Methyl-4-nitro-cumaron, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O(NO<sub>2</sub>).CH<sub>3</sub>. Wird eine Mischung von Acetonyl-nitrophenol mit dem zehnfachen Gewicht von Zinkchlorid für einige Minuten bis zum Schmelzen erhitzt, so erscheint

<sup>1)</sup> Am. 22, 25 [1899].

im Halse des Kolbens ein farbloses, krystallinisches Sublimat. Die Ausbeute ist jedoch infolge teilweiser Verkohlung gering. Da nach Stoermer<sup>1)</sup> Cumaron-Kondensation mit Leichtigkeit durch Chlorzink in Eisessig-Lösung erzielt wird, wurden 1.4 g des 1-Acetyl-4-nitrophenol im 15—20-fachen Gewicht von Eisessig mit einem Gehalte von 30 % Chlorzink durch Erwärmen gelöst. Der mit einem Steigrohr versehene Kolben, der die Lösung enthielt, wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt bis zum Entstehen einer braunen Färbung. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Nitro-methyl-cumaron als eine feste krystallinische Schicht auf der Oberfläche ab. Der gesamte Inhalt des Kolbens wurde dann mit Wasser versetzt, wobei das Nitro-methyl-cumaron völlig ausgeschieden wurde; kleine Spuren von unverändertem Acetyl-nitrophenol können daraus durch verdünntes Alkali entfernt werden. Die Kondensation verlief quantitativ; das Produkt wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die erhaltenen kurzen, nadelförmigen Krystalle zeigten den Schmp. 97°. Das Gewicht des gereinigten Cumarons betrug 1.15 g, d. h. 90 % der Theorie. Die Ausbeute ist daher vortrefflich und übertrifft bei weitem die Ausbeuten, die bei der Synthese von Cumaronen aus Phenoxy-aceton-Derivaten erhalten wurden. Das 1-Methyl-4-nitro-cumaron ist leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton oder Essigester, ferner in heißem Alkohol, Ligroin oder Essigsäure, es krystallisiert gut aus jedem der drei letzteren Lösungsmittel. In heißem Wasser ist das Cumaron ziemlich löslich; es kann mit Dampf abdestilliert werden. Warme konzentrierte Schwefelsäure löst es mit einer tiefroten Farbe.

0.1104 g Sbst.: 0.2478 g CO<sub>2</sub>, 0.0424 g H<sub>2</sub>O. — 0.1966 g Sbst.: 14.6 ccm N (23.4°, 739.6 mm, über H<sub>2</sub>O).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 61.00, H 3.98, N 7.91.

Gef. » 61.24, » 4.29, » 8.08.

1-Methyl-4.6-dinitro-cumaron, C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>). Auch das 2-Acetyl-4.6-dinitro-phenol von Hale und Robertson<sup>2)</sup> wurde mit ZnCl<sub>2</sub> in der oben geschilderten Weise behandelt. Das Reaktionsgemisch ergab nach Verdünnen mit Wasser eine 90-proz. Ausbeute an Methyl-dinitro-cumaron. Diese Verbindung besitzt die charakteristischen Eigenschaften des Methyl-mononitro-cumarons. Mit konzentrierter Schwefelsäure entstand beim Erwärmen die charakteristische blutrote Farbe. Es ist unlöslich in Ligroin oder Wasser und nur schwer löslich in Äther oder Schwefelkohlenstoff, jedoch leicht in

<sup>1)</sup> A. 312, 241 [1900].

<sup>2)</sup> Am. 39, 688 [1908].

Aceton, Chloroform, Benzol oder Essigester, ziemlich löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig oder Alkohol und krystallisiert aus jedem der drei letzteren Lösungsmittel in kleinen farblosen Nadeln. Eine einmalige Krystallisation ist zur Reinigung genügend. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°.

Da das Acetyl-dinitro-phenol durch Einwirkung von Salpetersäure auf das in Eisessig gelöste Acetyl-mononitro-phenol mit Leichtigkeit gewonnen wurde, so versuchten wir das Methyl-nitro-cumaron selbst in gleicher Weise zu nitrieren. Es war zu diesem Zwecke bloß nötig, die Mischung, die das Mononitro-cumaron enthielt, einige Minuten zu erwärmen. Nach Verdünnen mit Wasser erschienen die farblosen Krystalle des Methyl-dinitro-cumarons, die nach Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt von 165° besaßen. Die Ausbeute war jedoch nur mäßig.

0.1236 g Sbst.: 0.2210 g CO<sub>2</sub>, 0.0843 g H<sub>2</sub>O. — 0.1170 g Sbst.: 13.6 ccm N (21.6°, 741.5 mm über H<sub>2</sub>O).

C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 48.63, H 2.72, N 12.62.

Gef. » 48.77, » 3.10, » 12.80.

5-Nitro-2.3-diacetyl-cyclopentadien, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)(CO.CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (vergl. S. 1599). Wie bereits erwähnt, bildet diese Substanz den größten Teil des aus Acetylaceton und Nitro-malonaldehyd erhaltenen Kondensationsproduktes. Man braucht zu ihrer Gewinnung nur die Mutterlauge anzusäuern; die Substanz wird gereinigt durch Auflösen in Essigester und darauffolgendes kurzes Kochen mit Knochenkohle. Nach Abkühlung scheidet das klare, gelbe Filtrat sofort das Cyclopentadien aus. Durch wiederholtes Kochen mit Knochenkohle wurde das Produkt zwar nicht ganz farblos, wohl aber nur ganz schwach gelblich erhalten. Es ist in Alkohol oder Aceton löslich und kann aus beiden durch Zugabe von Ligroin in feinen Nadeln krystallisiert werden. Es ist nur wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Wasser oder Essigsäure selbst beim Erwärmen und so gut wie ganz unlöslich in Ligroin. Es ist ziemlich löslich in Alkohol, Benzol oder Essigester und krystallisiert aus jedem dieser Lösungsmittel, am besten jedoch aus Essigester, in schönen, glitzernden Nadeln. Diese Nitro-diacetyl-cyclopentadien schmilzt unter Zersetzung bei 195°.

0.1262 g Sbst.: 0.2554 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O. — 0.2776 g Sbst.: 18.2 ccm N (21°, 742.1 mm, über H<sub>2</sub>O).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 55.37, H 4.65, N 7.18.

Gef. » 55.20, » 5.03, » 7.25.

Die Molekulargewichts-Bestimmung ergab den angenommenen theoretischen Wert.

0.1257 g Subst. in 12.95 g Benzol: Temperaturerhöhung 0.128° (korr.).

$C_9H_9O_4N$ . Ber. 195. Gef. 201.6.

Das Nitro-diacetyl-cyclopentadien entfärbt mit Leichtigkeit Permanganat-Lösung und wird durch konzentrierte Salpetersäure leicht angegriffen. Es bildet gut definierte Salze mit den meisten Metallen und kann aus diesen durch Säuren mit Leichtigkeit in Freiheit gesetzt werden. Die Untersuchung einer Reihe seiner Derivate ist gegenwärtig in Angriff genommen.

Ann Arbor, Michigan.

### 209. Ossian Aschan: Über die Zerlegung einiger höherer Säuren der Oxalsäure-Reihe durch die Hitze.

(Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.)

(Eingegangen am 17. Mai 1912.)

Bei den vier ersten normalen Gliedern der Oxalsäure-Reihe bewirkt bekanntlich eine Erhöhung der Temperatur hauptsächlich in zwei Richtungen Veränderungen. Entweder tritt Kohlendioxydentwicklung ein, wie bei der Oxalsäure und Malonsäure, oder Wasserabspaltung, wie bei den beiden folgenden, anhydrisierbaren Säuren. Dagegen ist bisher über das Verhalten der übrigen Säuren, von der Adipinsäure an, in dieser Hinsicht fast gar nichts bekannt. Ich selbst habe schon vor etwa zehn Jahren vorläufige Versuche mit der Adipinsäure gemacht. Eine unvollständige Notiz darüber ist auch gelegentlich in die Literatur übergegangen<sup>1)</sup>. Als ich dann vor etwa einem Jahre die Einwirkung erhöhter Temperatur auf die Camphensäure, die sich als eine cyclisch gebaute Adipinsäure erwiesen hat, studierte<sup>2)</sup>, wurden auch die früheren Beobachtungen ergänzt und auf Korksäure bzw. Sebacinsäure erweitert.

Auch bei den höheren Gliedern der Oxalsäurereihe ist die Kohlen säure- und Wasserabspaltung bei erhöhter Temperatur vorherrschend, jedoch verlaufen beide Reaktionen neben einander.

Bei der Adipinsäure nimmt die Neigung zur Abspaltung von Wasser folgenden Verlauf. Das eine Hydroxyl tritt mit einem «-

<sup>1)</sup> Aschan, Chemie der alicycl. Verb., S. 488 [1905]. Die Arbeiten von Crossley und Perkin (Soc. 73, 27 [1898]), sowie von Blanc (C. r. 144, 1356 [1907]) gehören nicht hierher; die genannten Autoren haben nämlich ihr Material vor dem Erhitzen in die Anhydride verwandelt und dabei anscheinend keine einbasischen Säuren erhalten.

<sup>2)</sup> A. 383, 58 [1911].