

zu sprechen. Auch hier gelang es bei den Spaltungsversuchen nur, Amido-dimethylanilin neben Benzoesäure nachzuweisen. Dimethyl-amido-phenylhydrazin dürfte nur unter ausnahmsweise günstigen Bedingungen zu fassen sein.

Meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. Karl Krauch, sage ich auch an dieser Stelle für die besonders eifrige und geschickte Unterstützung besten Dank.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität.

### 350. W. Dieckmann: Über die Alkylierung des Benzoyl-acetons und die Desmotropie des Methyl- und Äthyl-benzoyl-acetons.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Bei dem Versuch, Benzoyl-aceton nach der Conrad-Limpach-schen Methode durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natriumbenzoyl-aceton in alkoholischer Lösung zu äthyliren, haben Claisen und Lowman<sup>1)</sup> vor längerer Zeit anstelle des Äthyl-benzoyl-acetons nur dessen Spaltungsprodukte (Essigester und Propyl-phenyl-keton) erhalten. Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung von Auwers<sup>2)</sup> soll die analoge Spaltung auch bei der Methylierung des Benzoyl-acetons eintreten, selbst wenn nach dem Verfahren von Japp und Klingemann ein Überschuß an Alkali während der Reaktion vermieden wird.

Diesen Angaben gegenüber machten die von mir<sup>3)</sup> früher mitgeteilten Erfahrungen über die Spaltung von 1.3-Dicarbonylverbindungen durch Natriumalkoholat wahrscheinlich, daß sich die Spaltung auch bei der Alkylierung des Benzoylacetons verhüten läßt, wenn jeder Überschuß an Natriumalkoholat ausgeschlossen wird. Es hat sich gezeigt, daß sich unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse die normale Alkylierung des Benzoyl-acetons ohne Schwierigkeit durchführen läßt.

Um sicher jede Spaltung durch überschüssiges Alkali zu verhüten, habe ich zunächst das Benzoyl-aceton in wesentlichem Überschuß gegenüber dem in Reaktion gebrachten Natrium angewandt und aus dem Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit der entsprechenden Menge verdünnter Alkalilösung entfernt. Wie weitere Versuche zeigten, bedarf

<sup>1)</sup> B. 21, 1151 [1888].    <sup>2)</sup> B. 45, 997 [1912].    <sup>3)</sup> B. 33, 2679 [1900].

es dieser Vorsichtsmaßregel kaum, es genügt vielmehr — besonders bei Anwendung überschüssigen Jodalkyls — jeden Überschuß an Natrium zu vermeiden.

Die auf diesem Wege erhaltenen Alkylderivate — Methyl-benzoyl-aceton und Äthyl-benzoyl-aceton — sind fast farblose Öle, die mit Eisenchlorid eine sich allmählich vertiefende, blaue Eisenchlorid-Färbung geben und mit Kupferacetat nur langsam unter Bildung von Kupfersalzen reagieren; sie erweisen sich dadurch als Keto-Enol-Gemische mit vorwiegender Ketoform.

Quantitativ konnte der Gehalt an Enol festgestellt werden durch Titration mit Brom in stark gekühlter, verdünnter-alkoholischer Lösung nach der schönen Methode von K. H. Meyer<sup>1)</sup>. So ergab sich, daß Methyl-benzoyl-aceton in freier Form nur etwa 6% Enol, Äthyl-benzoyl-aceton nur etwa 2–3% Enol enthält, und daß sich der Enolgehalt auch in verdünnten Lösungen nur wenig erhöht. Gegenüber dem Benzoyl-aceton selbst, dessen Enolgehalt in verdünnter alkoholischer Lösung etwa 95% beträgt, erweist sich das Gleichgewicht durch Einführung der Alkylgruppe demnach sehr bedeutend zu gunsten der Ketoform verschoben.

Methyl- und Äthyl-benzoyl-aceton lösen sich in alkoholischem Natriumalkoholat (1 Mol.) unter Bildung der Natriumsalze mit gelber Farbe und scheiden sich beim Eingießen dieser Lösungen in überschüssige, stark gekühlte, verdünnte Mineralsäure in Form ihrer farblosen, krystallisierten Enole ab. Diese in isoliertem Zustand ziemlich haltbaren Enole verflüssigen sich beim Aufbewahren allmählich unter Ketisierung und schließlicher Rückbildung des ursprünglichen Keto-Enol-Gleichgewichts und gehen auch in Lösung allmählich in den Keto-Enol-Gleichgewichtszustand über. Die in reinen Lösungsmitteln sehr kleine Geschwindigkeit dieser Umlagerung wird durch alkalische Agenzien außerordentlich erhöht. Über diese Erscheinung, die sich auch in andern Fällen desmotroper Umlagerungen wiederfindet, soll demnächst näher berichtet werden.

Die Enole reagieren mit Kupferacetatlösung momentan unter Abscheidung der Kupfersalze und sind mit Brom nach der Meyerschen Methode quantitativ titrierbar.

#### Experimentelles.

Methyl-benzoyl-aceton,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ .

Benzoyl-aceton wurde mit 1 Mol. Natriummethylat (oder etwas weniger) in Methylalkohol unter Erwärmen als Natriumsalz gelöst und

<sup>1)</sup> A. 380, 212.

nach Zusatz von überschüssigem Jodmethyl (ca.  $1\frac{1}{4}$  Mol.) bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion (1—2 Stdn.) oder länger am Rückflußkühler gekocht. Das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt, dem eventuell überschüssig angewandtes Benzoyl-aceton durch Ausziehen mit der äquivalenten Menge verdünnter Natronlauge entzogen war, siedete bei 20 mm Druck ohne Vorlauf bei 150—152° und erwies sich als reines Methyl-benzoyl-aceton.

0.2513 g Sbst.: 0.6914 g CO<sub>2</sub>, 0.1538 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 6.82.

Gef. » 75.04, » 6.85.

Fast farblose Flüssigkeit, die auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine blaue Färbung, die sich beim Stehen vertieft.

Bei der Titration mit Brom in frisch bereiteter alkoholischer Lösung nach K. H. Meyer<sup>1)</sup> verbrauchten 0.4920 g 3,6 ccm  $n_{10}$ -Bromlösung, enthielten also 6.4% Enol.

Eine 1-prozentige Lösung in Alkohol zeigte nach Eintritt des Gleichgewichts einen Gehalt von ca. 9% Enol, eine 1-prozentige Lösung in Hexan einen Gehalt von ca. 11% Enol.

Eine Lösung des Methyl-benzoyl-acetons in Alkohol bleibt auf Zusatz von überschüssiger wässriger Kupferacetatlösung zunächst klar und scheidet erst allmählich das Kupfersalz als grünen, krystallinen Niederschlag ab, dessen Bildung nach etwa einem Tag beendet ist. Das durch Umkrystallisieren aus Benzol als graugrünes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver erhaltene Kupfersalz schmilzt bei 230°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol, leicht in Chloroform.

0.2404 g Sbst. gaben 0.0466 g CuO.

(C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu. Ber. Cu 15.45. Gef. Cu 15.51.

Enolform des Methyl-benzoyl-acetons (3-Benzoyl-buten-(2)-ol-(2) oder 2-Methyl-1-phenyl-1-oxobuten-(2)-ol-(3),



Die durch Lösen von Methyl-benzoyl-aceton in etwas mehr als 1 Mol. methylalkoholischem Natriummethylat erhaltene, intensiv gelbe Lösung des Natriumsalzes wurde unter gutem Rühren langsam in überschüssige, stark gekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen.

<sup>1)</sup> A. 380, 212. Das bei der Bromierung entstehende Bromderivat setzt sich so schwer mit Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod um, daß die modifizierte Titrationsmethode K. H. Meyers (B. 44, 2718 [1911]) in diesem Fall nicht anwendbar ist.

Das zunächst ölig ausfallende Enol erstarrt beim Reiben zu farblosen Krystallen, die schnell abgesaugt, mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden. Farblose Krystalle, die bei 45—50° schmelzen. Zeigt momentan intensiv blaue Eisenchlorid-Reaktion und bildet mit Kupferacetat sofort Kupfersalz.

Das Enol wird auch erhalten bei Zerlegung des Kupfersalzes durch Schütteln mit Salzsäure und Ligroin. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, wenig in Wasser. Hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösung in Äther oder Hexan in eisblumenartigen Krystallen.

Nach der Titration mit Brom nach K. H. Meyer erhielt die frisch bereitete Lösung ca. 97% Enol: 0.1354 g verbrauchten 15 ccm  $\frac{1}{10}$ -Bromlösung statt ber. 15.4 ccm.

Die Krystalle des Enols zerfließen beim Aufbewahren allmählich im Verlauf einiger Stunden oder Tage unter Abnahme des Enolgehalts und schließlichem Übergang in den Keto-Enol-Gleichgewichtszustand, wobei die Geschwindigkeit von katalytischen Einflüssen abhängig ist. In Lösung ist die Umlagerungsgeschwindigkeit bei Ausschluß aller alkalischen Agenzien sehr gering, wird aber durch Zusatz von Spuren alkalischer Agenzien wie Piperidin usw. ganz außerordentlich erhöht, wie demnächst im Zusammenhang mit ähnlichen Beobachtungen ausführlich mitgeteilt werden soll.

Äthyl-benzoyl-aceton,  $C_6H_5.CO.CH(C_2H_5).CO.CH_3$ ,

wurde durch Einwirkung von Jodäthyl auf Natrium-Benzoyl-aceton in alkoholischer Lösung ganz analog dem Methyl-benzoyl-aceton gewonnen, wobei sich zeigte, daß die Umsetzung viel längere Zeit erfordert und erst nach 6—8-stündigem Kochen des Reaktionsgemisches (in der Regel wurde etwa 12 Stdn. am Rückflußkühler gekocht) beendet ist. Farbloses Öl vom Sdp. 20 mm = 155—157°. Erweist sich in jeder Beziehung als völliges Analogon des Methyl-benzoyl-acetons.

0.2434 g Sbst.: 0.6754 g  $CO_2$ , 0.1604 g  $H_2O$ .

$C_{12}H_{14}O_2$ . Ber. C 75.79, H 7.37.

Gef. » 75.68, » 7.37.

Nach der Titration mit Brom enthält das freie Äthyl-benzoyl-aceton in ungelöstem Zustand nur ca. 3% Enol, die 1-prozentige Lösung in absolutem Alkohol ca. 7% und die 1-prozentige Lösung in Hexan ca. 9% Enol — also etwas weniger als Methyl-benzoyl-aceton.

Das Kupfersalz, ein graugrünes, mikrokristallinisches Pulver (aus Benzol), schmilzt bei 220°.

0.2502 g Sbst.: 0.0454 g CuO.

$(C_{12}H_{13}O_2)_2Cu$ . Ber. Cu 14.51. Gef. Cu 14.48.

Die Enolform,  $C_6H_5.CO.C(C_2H_5):C(OH).CH_3$  [3-Benzoyl-penten-(2)-ol-(2)], wurde in farblosen Krystallen vom Schmp. 32° erhalten. Gleicht in

Verhalten, Umlagerungsgeschwindigkeit usw. völlig der Enolform des Methylbenzoyl-acetons.

0.2168 g Subst.: 0.6030 g CO<sub>2</sub>, 0.1446 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.79, H 7.37.

Gef. » 75.86, » 7.46.

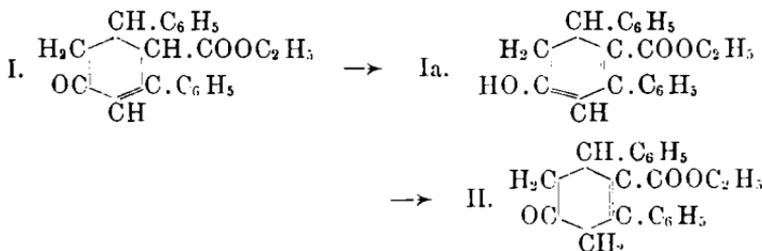
Hrn. A. Süßer danke ich bestens für seine eifrige und geschickte Mitwirkung bei diesen Versuchen.

### 351. W. Dieckmann: Zur Kenntnis des Hagemannschen Esters und seiner Analogen.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 14. August 1912.)

Der 3.5-Diphenyl-cyclohexen-(2)-on-(1)-carbonsäureester-(4) (I.) bildet, wie vor einiger Zeit mitgeteilt wurde<sup>1)</sup>, mit Natriumalkoholat das Natriumsalz der Enolform Ia, die in freiem Zustand wenig beständig ist und sich zum isomeren Ketoester II [3.5-Diphenyl-cyclohexen-(3)-on-(1)-carbonsäureester-(4)] ketisiert. Dieser Ketoester II wird unter verschiedenen Bedingungen zum stabilen Ketoester I isomerisiert, wobei sich ein Gleichgewicht mit weitaus überwiegendem Gehalt an Ketoester I einstellt:



Weiterer Einblick in diese Isomerieverhältnisse konnte gewonnen werden, als sich zeigte, daß die Ketoester in gekühlter, verdünnter, alkoholischer Lösung kein Brom addieren, während der Enolester unter den gleichen Bedingungen Brom aufnimmt und sich nach der schönen Methode von K. H. Meyer<sup>2)</sup> mit Brom titrieren läßt. Der Erwartung gemäß, erwies sich der aus dem Natriumsalz abgeschiedene Ester als Gemisch von Keto- und Enolester, dessen Enolgehalt in frisch gefälltem Zustand etwa 20—25% beträgt und beim Aufbewahren allmählich abnimmt.

<sup>1)</sup> B. 44, 975 [1911].    <sup>2)</sup> A. 380, 212; B. 44, 2718 [1911].