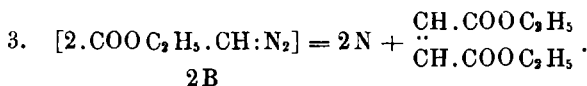
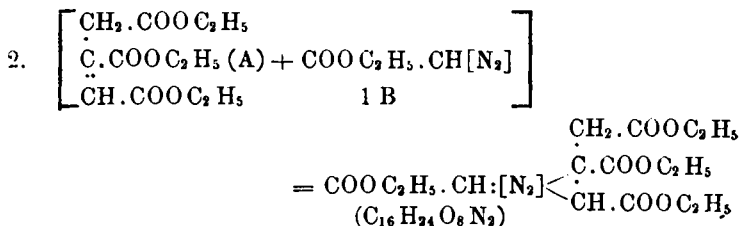
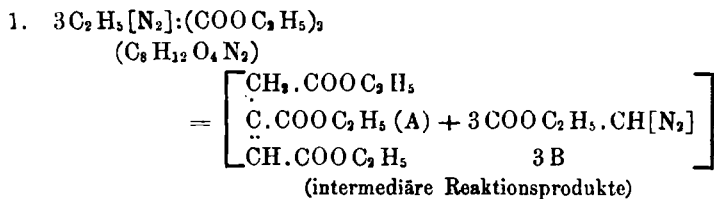
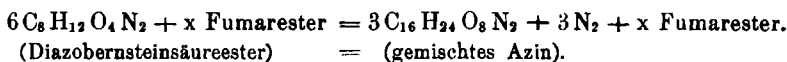


Umsetzung vollzieht sich mit Rücksicht auf die Bildung des Azines nach der Formulierung:



Wird aber der »Schmelze« von vornherein Fumarester in größerer Menge zugesetzt, so wird seine Bildung naturgemäß zurückgedrängt, und der Prozeß verläuft nach dem Schema:



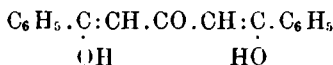
Auf die weiteren sachlichen und persönlichen Bemerkungen Darapskys einzugehen, halte ich für überflüssig.

444. D. Vorländer und G. A. Meyer: Überführung des Dibenzal-acetons in α, α -Diphenyl-pyron.

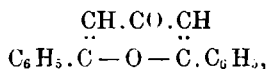
[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 19. November 1912.)

Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Dibenzal-aceton-tetrabromid entsteht ein sehr zähes, im Vakuum nicht unzersetzt destillierbares Öl, welches wahrscheinlich den Diäthylester eines Ketodienols,



enthält¹⁾. Erhitzt man dieses Öl mit Salzsäure, so bilden sich Chloräthyl und α, α' -Diphenyl-pyron,



unter Wassererspaltung aus dem Ketodienol. Die Ausbeute ist zwar nicht besonders günstig, weil die Hauptmenge des Öles in harzige Produkte übergeht, aber kleinere Mengen Diphenylpyron sind auf dem beschriebenen Wege leicht darzustellen. Es ist identisch mit dem von Feist²⁾ aus Dehydro-benzoylessigsäure dargestellten und eingehend beschriebenen Diphenylpyron.

Durch die Überführung des Dibenzal-acetons in das Pyronderivat läßt sich der Einfluß der Pyron-Ringschließung auf die Funktionen der Kette $\cdot\text{C}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}:\text{C}$. veranschaulichen. Dibenzal-aceton ist gelblich, in konzentrierter Schwefelsäure mit oranger Farbe löslich ohne Fluorescenz, α, α' -Diphenyl-pyron ist weiß, in konzentrierter Schwefelsäure farblos, doch mit lebhaft violetter Fluorescenz löslich. Die Addukte des Diphenylpyrons mit Säuren sind weit unbeständiger und der Addenden-Dissoziation leichter zugänglich als die Addukte aus α, α' -Dimethylpyron. Das ungesättigte Phenyl beeinflusst hier wie in so vielen Fällen den ungesättigten Charakter der übrigen Gruppen und schwächt die aminischen Eigenschaften des Moleküls.

Dibenzal-aceton-tetrabromid und alkoholische Kalilauge.

Das Tetrabromid wurde nach den Angaben Claisens dargestellt durch Anlagerung von Brom an das in Chloroform gelöste Keton³⁾. Es scheidet sich während des Bromzusatzes in weißen Nadelchen ab, da es in Chloroform wenig löslich ist. Nach dem Auskochen und Waschen mit Äther diente es für die folgenden Versuche.

Man erhitzt die Suspension von 55 g Tetrabromid in 500 ccu Alkohol am Kühler zum Sieden und läßt nach und nach soviel einer konzentrierten, titrierten alkoholischen Kalilauge zufließen, daß die Menge 4 Mol. Kaliumhydroxyd entspricht. Das Tetrabromid geht während des Kochens in Lösung, die neutral reagierende Flüssigkeit färbt sich allmählich rot, und Bromkalium scheidet sich ab.

Nach Zusatz der berechneten Menge Kalilauge fügt man noch einige Tropfen davon bis zur bleibenden alkalischen Reaktion hinzu und erhitzt die Mischung eine Stunde unter Rückfluß. Sodann wird

¹⁾ Literatur: J. Wislicenus, A. 308, 219, 241 [1899]; Vorländer, B. 30, 2268 [1897]; Ruhemann, Soc. 85, 456; P. Ch. S. 20, 48; Groebel, B. 36, 1498 [1903]; Mühlhausen, B. 39, 4146 [1906].

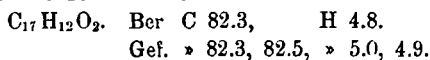
²⁾ B. 28, 3731, 3735 [1890]. ³⁾ B. 14, 2461 [1881].

die Lösung vom Bromkalium filtriert, nötigenfalls mit etwas Essigsäure neutralisiert und im Wasserbade, zuletzt im Kochsalz-Bade eingedampft. Das zurückbleibende Öl ist nach dem Aufnehmen in Äther, Waschen mit Wasser, Trocknen im Vakuum, rotbraun bis dunkelrot, nach mehrwöchigem Stehen im Vakuum sehr zähe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blutrot, die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid allmählich braunschwarz (Gegenwart eines Ketoenols).

Anwendung von Natriumalkoholat-Lösung in absolutem Alkohol an Stelle der alkoholischen Kalilauge führt ebenfalls zu dem beschriebenen Öl. Bei Gegenwart von weniger als 4 Mol. Alkali bleibt ein Teil des Tetrabromids unverändert.

Spaltung des Reaktionsproduktes mit Säuren.

Die Spaltung erfolgte anfangs mit rauchender Salzsäure im Einschlußrohr, um das Chloräthyl nachzuweisen. Zur Gewinnung des Diphenyl-pyrons ist es einfacher, je 3 g des oben erhaltenen Öles mit 200 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1.1 etwa 4 Stunden unter Rückfluß zu kochen und zur Vermeidung des Siedeverzuges Bimssteinstückchen u. a. zuzusetzen oder zu schütteln. Man gießt die warme, salzsaure Flüssigkeit mit den Flocken ausgeschiedenen Diphenylpyrons vom Harz ab und läßt erkalten; bei wiederholtem Auskochen des Harzes mit Salzsäure kann noch eine kleine Menge ziemlich reinen, aber noch gelblichen Diphenylpyrons gewonnen werden; Gesamtmenge 0.7—0.9 g. Zur Reinigung und Entfärbung löst man das Pyron in wenig warmem Alkohol und bringt es durch Zusatz von viel Wasser wieder zur Ausscheidung, wobei es zunächst in feiner Verteilung, dann in der Eiskälte in vollkommen weißen Nadeln auskrystallisiert; Schmp. 139—140°. Aus der violett fluorescierenden, farblosen Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure, die auch beim Erwärmen die Fluorescenz bewahrt, scheidet sich beim Stehen an feuchter Luft unverändertes Diphenylpyron in größeren Krystallen aus.



Mol.-Gew. in Benzollösung: Ber. 248. Gef. 239, 242.

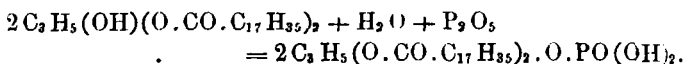
Versuche, die Bildung des Harzes einzuschränken, gaben kein Resultat. Bei 5-stündigem Erhitzen von 10 g ketoenolhaltigem Öl mit 300 ccm einer Mischung von konzentrierter und mit dem halben Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade erhält man zwar durch Abscheidung mit Wasser ca. 3 g Diphenyl-pyron in grauen Flocken; dieses ist aber schwieriger durch Umkrystallisieren zu reinigen als das bei der Spaltung mit Salzsäure erhaltene Produkt.

Wir haben schließlich zum Vergleich das α, α' -Diphenyl-pyron nach den Angaben von Perkin¹⁾ und von Feist²⁾ aus Chlor-dehydro-benzoylessigsäure und auch durch direkte Spaltung der Dehydro-benzoyl-essigsäure dargestellt. Unterschiede zwischen diesen und unseren Präparaten aus Dibenzal-aceton haben sich bei dem Vergleich nicht ergeben. Die von Feist beschriebene Schmelzpunkts-Anomalie (Sintern bei 128°, Schmelzen bei 139°) beruht nach unseren mikroskopischen Beobachtungen auf Verunreinigungen, die sich durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser zum Verschwinden bringen lassen, so daß der Schmelzpunkt scharf wird.

445. Ad. Grün und F. Kade:
Zur Kenntnis der Diglycerid-phosphorsäuren.

(Eingegangen am 13. November 1912.)

Für Versuche zur Synthese von Phosphatiden benötigten wir größere Mengen von Phosphorsäureestern der Diglyceride. Wir suchten die primären Ester der Ortho-phosphorsäure nach der Methode von Hundeshagen³⁾ aus Distearinen (α, α' - und α, β -Verbindung) und Phosphorpentoxyd darzustellen, sowie nach der Modifizierung dieses Verfahrens von Ulzer und Batik⁴⁾ durch Einwirkung äquimolekularer Mengen von Phosphorpentoxyd und Wasser auf die Diglyceride im Sinne der Gleichung:



Wir erhielten anfänglich sehr wechselnde Resultate, meistens Substanzen von niedrigerem Phosphorgehalt als dem für die primären Ester berechneten. Nach vielen Versuchen gelang es uns erst durch genaueste Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen und sehr schnelles Aufarbeiten der Produkte die primären Ortho-phosphorsäureester nahezu quantitativ darzustellen; wir konstatierten, daß die Methode an sich vollkommen zuverlässig ist und primär immer die gesuchten Verbindungen entstehen, diese jedoch eminent labil sind und sehr schnell eine Reihe von intramolekularen Reaktionen erfolgt, deren Produkte wir bei unseren ersten Versuchen in Händen gehabt hatten. Wurden die Präparate vom primären Ester nach kurzem Stehen umkrystallisiert oder auch nur sofort nach der Darstellung mit heißen Lösungsmitteln behandelt, so schlug sich freie Phosphorsäure

¹⁾ Soc. 47, 278, 292.

²⁾ a. a. O.

³⁾ J. pr. [2] 28, 219 [1883].

⁴⁾ D. R.-P. 193189, Kl. 120; C. 1908, I, 997.