

0.5 g Sbst. wurden mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid und einer Spur Chlorzink kurz aufgeköcht. Nach dem Eingießen in Eiswasser, Waschen und Trocknen wurde die Substanz in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt. Schmp. 120—121°.

0.1136 g Sbst.: 0.2052 g CO<sub>2</sub>, 0.0603 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (CO·CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (390.26). Ber. C 49.23, H 5.67. Gef. C 49.28, H 5.94.

$$[\alpha]_D^{20} = +1.02^{\circ} \times 5/0.0429 \times 1 = +118.9^{\circ} \text{ (Chloroform),}$$

$$[\alpha]_D^{20} = +1.26^{\circ} \times 5/0.0539 \times 1 = +116.8^{\circ} \text{ (Chloroform).}$$

#### Fraktionierte Fällung der $\gamma$ -Glucose.

Zu dem Zweck wurden 12 g Lävoglucosan verarbeitet und dabei 4.5 g  $\gamma$ -Glucose erhalten. Der Zucker wurde in 50 ccm Wasser gelöst und dazu zunächst 100 ccm gewöhnlicher Alkohol gegeben. Der Niederschlag wurde zentrifugiert und im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

1. Fraktion. Ausbeute 0.25 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.44^{\circ} \times 5/0.0417 \times 0.5 = +105.5^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Zu der Lösung wurden 50 ccm absol. Alkohol gegeben, der Niederschlag abzentrifugiert und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

2. Fraktion. Ausbeute 0.75 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.47^{\circ} \times 5/0.0442 \times 0.5 = +106.3^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Die zurückbleibende Lösung wurde mit 50 ccm absol. Alkohol versetzt, der Niederschlag zentrifugiert und getrocknet.

3. Fraktion. Ausbeute 1.5 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.47^{\circ} \times 5/0.0438 \times 0.5 = +107.3^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

Zuletzt wurden 100 ccm absol. Alkohol hinzugegeben.

4. Fraktion. Ausbeute 2 g.

$$[\alpha]_D^{20} = +0.43^{\circ} \times 5/0.0402 \times 0.5 = +106.9^{\circ} \text{ (Wasser).}$$

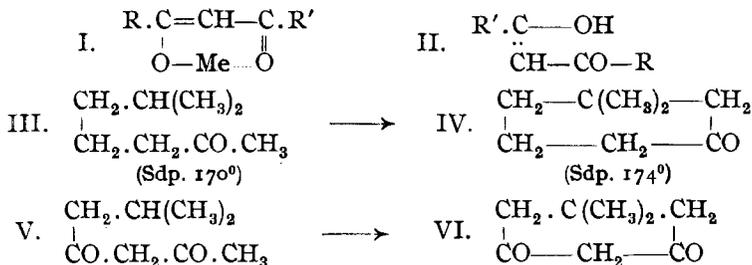
### 357. C. Weygand und H. Forkel: Beryllium- und Aluminium-Salz des 5.5-Dimethyl-cyclohexandions-(1.3). (I. Mitteilung über die Salzbildung von 1.3-Diketonen).

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. August 1926.)

Die Eigenschaften der Metallsalze von 1.3-Diketonen, im besonderen derjenigen mit Beryllium und Aluminium: niedriger Schmelzpunkt, Löslichkeit in indifferenten Mitteln, Destillierbarkeit, mangelnde Leitfähigkeit und schließlich ihr komplexchemisches Verhalten haben bekanntlich dazu geführt, sie als „innere Komplexsalze“ nach der allgemeinen Formel I aufzufassen (A. Werner, A. Hantzsch, Th. Ley). Die „Konjugation“ des Metall-Atoms setzt aber eine räumliche Nachbarschaft der beiden mit ihm in Beziehung tretenden Affinitätszentren voraus, weshalb man diese

Salze von der *cis*-Form (in Bezug auf die Sauerstoff-Atome) der zugrunde liegenden Keto-Enole (II) ableitet.



Der eine von uns<sup>1)</sup> hatte vor längerer Zeit beobachtet, daß aus den wäßrig-alkalischen Lösungen des 5.5-Dimethyl-cyclohexandions-1.3 (Dimedons) (VI) beim Versetzen mit Beryllium- und Aluminiumsulfat nicht die erwarteten Enolate, sondern deren Hydrolysen-Produkte, Be- bzw. Al-Hydroxyd und Dimedon, sich ausscheiden. Wir vermuteten, daß dieses Verhalten des Dimedons in der Fixierung der beiden Carbonylgruppen im Cyclohexan-Ring begründet sein könnte.

Der Ringschluß drückt sich schon beim Dimedon selbst in auffällender Weise aus: während z. B. beim Übergang vom Methyl-*i*-hexyl-keton (III) zum 3.3-Dimethyl-cyclohexanon-1 (IV) Chemismus und Siedepunkt sich praktisch kaum verändern, wird beim Übergang vom *i*-Valeryl-aceton (V) zum Dimedon (VI) aus dem nur sehr schwach sauren, offenen Diketon eine Verbindung von der Stärke der Essigsäure, und der Schmelzpunkt des Dimedons (150°) liegt nur sehr wenig unter dem Siedepunkt des *i*-Valeryl-acetons (76° bei 19 mm, also etwa 170° bei Atmosphärendruck).

Wir haben nun die Be- und Al-Salze des Dimedons auf verschiedenen Wegen erhalten und einige ihrer Eigenschaften untersucht.

1. Beim Zusammenschmelzen von Aluminium- bzw. Beryllium-Acetessigester (der letztere ist von uns neu dargestellt worden; vergl. Versuchsteil) mit molekularen Mengen von Dimedon im Vakuum setzt bei etwa 110° eine lebhafte Reaktion ein, freier Acetessigester destilliert ab, und der anfänglich geschmolzene Kolbeninhalt erstarrt allmählich zu einer festen Masse. Werden die unverändert gebliebenen Ausgangsmaterialien mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert, so bleiben die gesuchten Be- bzw. Al-Verbindungen des Dimedons als fast farblose Pulver zurück, an denen sich keine Krystall-Struktur erkennen ließ.

2. Wird an Stelle von Aluminium-acetessigester Aluminiumäthylat verwendet, so geht eine analoge Umsetzung vor sich, anstatt Acetessigester entweicht dabei Alkohol.

3. Am bequemsten und in der besten Ausbeute erhält man das Aluminium-Dimedon durch Erwärmen von Al-Äthylat und Dimedon in Xylol, wobei sich das Al-Salz als feines, strukturloses Pulver absetzt.

Die Eigenschaften der beiden so gewonnenen Dimedon-Salze sind nun ganz andere, als die der von offenen aliphatischen Keto-Enolen sich ableitenden. Sie lösen sich nicht in indifferenten Mitteln, wie Benzol, Chloroform usw.; von Methyl- und Äthylalkohol werden sie zwar vorübergehend aufgenommen, aber alsbald solvolysiert, indem die Hydroxyde (evtl. die Äthylate) des Berylliums bzw. Aluminiums ausfallen, während Dimedon

<sup>1)</sup> C. Weygand, Dissertat., Leipzig 1921.

in Lösung bleibt. Nur in Acetessigester (bzw. auch in ähnlichen Stoffen) lösen sie sich klar auf, doch findet man in der Lösung nicht mehr die unveränderten Ausgangsmaterialien, sondern die Acetessigester-Enolate neben freiem Dimedon; die Bildungsreaktion wird also durch die Massenwirkung rückgängig gemacht. Die Schmelzpunkte liegen bei  $315^{\circ}$  (Be) und  $270^{\circ}$  (Al), die Substanzen zersetzen sich dabei vollständig; auch im Hochvakuum sind sie nicht destillierbar, sondern zersetzen sich in komplizierter Weise. Wegen ihrer Unlöslichkeit in geeigneten Mitteln konnten Molekulargewichts- und Leitfähigkeits-Bestimmungen nicht ausgeführt werden.

Dieses von dem der entsprechenden Acetyl-acetonate abweichende Verhalten ist nicht etwa auf Rechnung des höheren Molekulargewichts zu setzen. In einer folgenden Mitteilung wird der eine von uns zeigen, daß die Beryllium- und Aluminium-Enolate des Pivalyl-acetons  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , welches dem aus Dimedon durch Ringöffnung entstehenden *i*-Valeryl-aceton  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  isomer ist, in ihren Eigenschaften den Acetyl-acetonaten vollkommen entsprechen, da sie in indifferenten Mitteln leicht löslich sind, sich unzersetzt destillieren lassen und von siedendem Alkohol nicht verändert werden.

Man hat es in den Be- und Al-Salzen des Dimedons offensichtlich nicht mehr mit eigentlichen Enolaten vom Acetyl-acetonat-Typus zu tun: die bestimmte Indifferenz der echten Enolate ist verschwunden, Alkohol und Wasser bewirken schon in der Kälte Solvolyse, wie es sich für Salze aus schwacher Säure und schwacher Basis normalerweise erwarten läßt. Die eingangs ausgesprochene Vermutung gibt dafür eine einfache Erklärung: jener weitgehende Affinitäts-Ausgleich innerhalb des Moleküls, wie er durch die Konjugationsformel ausgedrückt wird, kann infolge der Festlegung der beiden Sauerstoff-Atome in 1.3-Stellung im Cyclohexan-Ring nicht mehr in gleicher Weise zustande kommen. Es dürfen daher die gewonnenen Resultate als eine neue Bestätigung der für die echten Enolate bewährten Konjugations- oder Komplex-Auffassung gelten.

Bemerkenswert ist es aber noch, daß überhaupt, nach Reaktion 1, aus dem Acetessigester-Enolat durch einfache Umsetzung mit Dimedon ein Stoff von grundsätzlich abweichendem Verhalten entsteht, so wie sich umgekehrt mit Acetessigester aus dem Dimedon-Salz das Enolat des Esters zurückbildet.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Aluminium-Dimedon.

a) Durch doppelte Umsetzung des Dimedons mit Al-Acetessigester: 5 g Al-Acetessigester und 5 g Dimedon, innig verrieben, wurden in einem im Paraffin-Bad befindlichen Vakuum-Kolben erhitzt. Bei ca.  $110^{\circ}$  schmolz das Gemisch, und unter Aufschäumen setzte eine lebhafte Gas-Entwicklung ein, nach deren Nachlassen die Temperatur auf  $180^{\circ}$  gesteigert wurde. Bei 12 mm und  $71^{\circ}$  ging eine farblose Flüssigkeit über, durch Geruch und Überführung in ihre Kupfer-Verbindung (Schmp.  $192-193^{\circ}$ ) als Acetessigester (53% d. Th.) identifiziert. Im Kolben verblieb nach beendeter Reaktion (ca. 45 Min.) eine schaumige, amorphe, schwach gelbe Masse, die zur Entfernung aller nicht umgesetzten Anteile öfters mit heißem Benzol ausgezogen wurde. Das benzol-unlösliche Pulver ist analysenrein. Ausbeute 67% der Theorie.

I. 0.1223 g Subst. (über  $P_2O_5$  getrocknet): 0.0138 g  $Al_2O_3$ . — II. 0.1091 g (aus einer 2. Präparation): 0.0124 g  $Al_2O_3$ .

$C_{24}H_{33}O_6Al$ . Ber. Al 6.09. Gef. Al 5.98, 6.02.

Schmp. ca.  $270^0$  unt. Zers. In indifferenten Mitteln (Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff) völlig unlöslich. Nicht krystallisierbar. In Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol bei geringem Erwärmen löslich, bald aber unter Hydrolyse bzw. Alkoholyse Abscheidung von  $Al(OH)_3$  bzw. Al-Äthylat; in der Lösung befindet sich freies Dimedon. In Acetessigester löslich unter Spaltung (s. unter II). Beim Erhitzen im Hochvakuum völlig zersetzlich in wenig Diketon, viel  $Al_2O_3$  und Kohle.

Al-Acetessigester wurde nach folgender, einfacher Methode dargestellt: 2.5 g Al-Triäthylat wurden zu 5 g käuflichem Acetessigester gefügt. Die bald einsetzende lebhaftere Reaktion, wobei das Äthylat in Lösung geht und  $C_2H_5.OH$  entweicht, wird auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Es bleibt eine zähe, gelbe, beim Erhitzen plötzlich zu einer weißen Masse erstarrende Flüssigkeit zurück, vom Schmelzpunkt des Al-Acetessigesters ( $76^0$ ). Ausbeute an reinem, aus Petroläther umkrystallisiertem Produkt: 5 g = 95 % der Theorie.

b) Durch doppelte Umsetzung von Dimedon mit Al-Triäthylat: 2 g Dimedon, mit 0.7 g Al-Triäthylat innig verrieben, wurden im Vakuum wie unter a behandelt. Weit unter den nahe beieinander liegenden Schmelzpunkten der beiden Verbindungen sublimierte der größte Teil des Dimedons weg. Im Kolben blieb, ohne daß ein Schmelzen beobachtet wurde, wenig Al-Dimedon, mit etwas  $Al_2O_3$  vermischt, zurück.

c) Durch doppelte Umsetzung von Dimedon mit Al-Triäthylat in Xylol: 2 g Dimedon und 0.7 g Al-Triäthylat wurden in 150 ccm Xylol kurze Zeit erhitzt. Aus der anfangs klaren Lösung schied sich bald ein als Al-Dimedon identifiziertes, feines, amorphes Pulver ab. Ausbeute 1.8 g = 95 % d. Th., bezogen auf angewandtes Äthylat.

0.1273 g Subst.: 0.0144 g  $Al_2O_3$ . —  $C_{24}H_{33}O_6Al$ . Ber. Al 6.09. Gef. Al 6.00.

## II. Spaltung des Al-Dimedons mit Acetessigester.

Aus einer heißen Lösung von 3 g Al-Dimedon in 20 ccm Acetessigester schieden sich beim Erkalten Krystalle vom Schmelzpunkt des Dimedons (ca.  $145^0$ ) ab. Aus der Mutterlauge trat nach dem Versetzen mit Petroläther erneute Abscheidung ein. Gesamtmenge: 1.5 g. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum ging bei  $200^0$  und 14 mm eine zähe, gelbliche Flüssigkeit über, die sofort erstarrte. Aus viel Petroläther krystallisierten farblose, keinen Glührückstand hinterlassende Nadeln vom Schmp.  $113-114^0$  aus, die jedoch nicht näher untersucht wurden. Beim Einengen der Mutterlauge erneute Krystallisation von farblosen Nadeln, durch Al-Gehalt und Schmp.  $75^0$  als Al-Acetessigester identifiziert.

## III. Darstellung von Beryllium-Dimedon.

Beryllium-acetessigester wurde nach der von M. Konrad<sup>2)</sup> für die Al-Verbindung angegebenen Methode neu dargestellt: Aus 10.1 g Berylliumsulfat wurde mit starker Kalilauge bei geringem Alkali-Überschuß eine Beryllat-Lösung bereitet und mit 17 g frisch destilliertem Acetessigester versetzt. Aus der anfangs klaren Lösung scheiden sich bald aus Petrol-

<sup>2)</sup> A. 188, 273.

äther umkrystallisierbare, farblose Blättchen vom Schmp.  $63^{\circ}$  ab. Ausbeute 3 g = 20% d. Th. Im Vakuum bei  $166^{\circ}$  und 13 mm glatt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol usw.

0.1198, 0.1238 g Sbst.: 0.0114, 0.0118 g BeO.

$C_{12}H_{18}O_6Be$ . Ber. Be 3.40. Gef. Be 3.45, 3.45.

1.5 g Be-Acetessigester, mit 1.6 g Dimedon innig verrieben, werden wie unter Ia angegeben behandelt. Die Reaktion verläuft wie beim Al-Salz. Im Destillat 62% d. Th. an Acetessigester. Ausbeute an Be-Dimedon 1.2 g = 70% d. Th. Schmp.  $315-355^{\circ}$  unter völliger Zersetzung. Löslichkeits-Verhältnisse wie beim Al-Salz.

0.1399 g Sbst.: 0.0124 g BeO. —  $C_{16}H_{22}O_4Be$ . Ber. Be 3.16. Gef. Be 3.20.

### 358. C. Weygand und A. Matthes: Über die Isomerie-Verhältnisse in der Chalkon-Reihe, III. Mittellung<sup>1)</sup>: Über die Anlagerung von Brom und Anilin an substituierte Chalkone.

[Aus d. Laborat. für angewandt. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 14. August 1926.)

Vor einiger Zeit berichtete der eine von uns<sup>1)</sup> über die Existenz zweier isomerer *p'*-Methyl-chalkone; wir<sup>1)</sup> haben dann an anderer Stelle mitgeteilt, daß die Verbindung  $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.CH_3(p)$  nicht nur in zwei, sondern sogar in drei verschiedenen Formen mit den Schmelzpunkten:  $\alpha = 74.8-75.4^{\circ}$ ,  $\beta = 55.0-56.0^{\circ}$  und  $\gamma = 44.5^{\circ}$  auftritt, und daß die hier vorliegenden Verhältnisse ein vollkommenes Analogon zu der Isomerie der drei *cis*-Zimtsäuren darstellen. Über einige im Anschluß an diese Arbeit ausgeführte Additionen an die Äthylen-Bindung des *p'*-Methyl-chalkons und seiner nächsten Homologen soll hier ergänzend berichtet werden.

1. Bei der Anlagerung von Brom an *p'*-Methyl-chalkon erhält man in einer Ausbeute von ca. 95% das schon beschriebene Dibromid vom Schmp.  $175-176^{\circ}$ . Verarbeitet man die Mutterlauge nach den Angaben von Pond, York und Moore<sup>2)</sup> über die beiden stereoisomeren Chalkon-Dibromide, so gelingt es, ein zweites *p'*-Methyl-chalkon-Dibromid,  $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.C_6H_4.CH_3(p)$  vom Schmp.  $140-141^{\circ}$  zu isolieren. Die Ausbeute beträgt weniger als 2% der Gesamtmenge; das niedrigschmelzende Dibromid ist in Alkohol und Äther erheblich löslicher als das hochschmelzende; beide Verbindungen entsprechen also vollkommen den beiden bekannten Chalkon-Dibromiden vom Schmp.  $157^{\circ}$  einerseits und  $108.5^{\circ}$  (Pond<sup>3)</sup> bzw.  $122-123^{\circ}$  (Abell<sup>4)</sup>) andererseits.

2. Bei der Anlagerung von Anilin an das *p'*-Methyl-chalkon erhielten wir<sup>5)</sup>, wie schon berichtet, ein Produkt vom Schmp.  $141^{\circ}$ , dessen Struktur dadurch eindeutig erwiesen wurde, daß es auch aus Benzyliden-anilin und *p*-Methyl-acetophenon entstand, wonach ihm nur die Formel  $C_6H_5$ .

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: C. Weygand, Über isomere *p'*-Methyl-chalkone, B. 57, 413 [1924]; 2. Mitteilung: C. Weygand und A. Matthes, Das *p'*-Methyl-chalkon, ein Beitrag zur Isomerie der *cis*-Zimtsäuren, A. 449, 29 [1926].

<sup>2)</sup> Am. Soc. 23, 790 [1901]. <sup>3)</sup> Am. Soc. 23, 790 [1901].

<sup>4)</sup> Soc. 101, 998 [1912]. <sup>5)</sup> B. 57, 414 [1924].