

92. Adolf Siegltitz und Otto Horn: Eine neue Darstellungsweise für 1.3-Diketone aus Vinylacetat und Säurechloriden

(Unter Mitarbeit von U. Schwenk)

[Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Farbwerke Hoechst, vorm. Meister Lucius & Brüning, US-Administration, Frankfurt/M.-Höchst]

(Eingegangen am 6. April 1951)

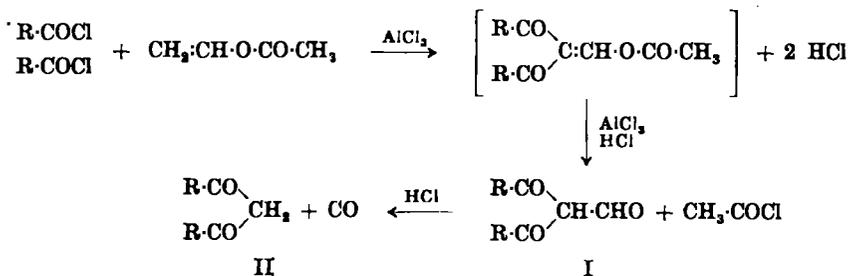
Es wird die Umsetzung von Säurechloriden mit Vinylacetat in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu symmetrischen 1.3-Diketonen beschrieben. Als Nebenprodukte entstehen Acylacetone. Die Anwendbarkeit der Reaktion auf verschiedene Säurechloride wurde untersucht.

Die klassische Darstellung der 1.3-Diketone erfolgt nach L. Claisen¹⁾ durch Einwirkung von Säureestern auf Ketone in Gegenwart von stark alkalischen Kondensationsmitteln. In einigen Fällen führt die Spaltung von Acylacetessigestern mit Wasser bei erhöhter Temperatur ebenfalls zu 1.3-Diketonen²⁾.

In jüngerer Zeit hat H. Meerwein³⁾ ein Verfahren angegeben, nach dem es gelingt, Säureanhydride mit Ketonen zu 1.3-Dioxo-Verbindungen mittels Bortrifluorids zu kondensieren. Besonders glatt reagiert Essigsäureanhydrid nach diesem Verfahren.

Schließlich sei als spezielle Bildungsweise für Acetylaceton noch eine Vorschrift von A. Combes⁴⁾ erwähnt, die dieses 1.3-Diketon aus Acetylchlorid und Aluminiumchlorid darzustellen ermöglicht.

Es wurde nun gefunden⁵⁾, daß man bei der Umsetzung von Vinylacetat mit Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach folgender Gleichung zu symmetrischen 1.3-Diketonen kommt:



Präparativ geht man dabei so vor, daß man als Verdünnungsmittel für die Reaktion Tetrachloräthan oder Schwefelkohlenstoff verwendet. Im allgemeinen kann man die Komponenten Säurechlorid, Verdünnungsmittel, Aluminiumchlorid und Vinylacetat unter

¹⁾ B. 22, 1009 [1889].

²⁾ Z. B. Acetylaceton: L. Bouveault, Bull. Soc. chim. France [3] 27, 1084 [1902]; Phenylacetylaceton: E. Fischer, B. 18, 2137 [1885]; Isovaleroylacetone: A. Bongert, Compt. rend. Acad. Sciences 133, 821 [1901].

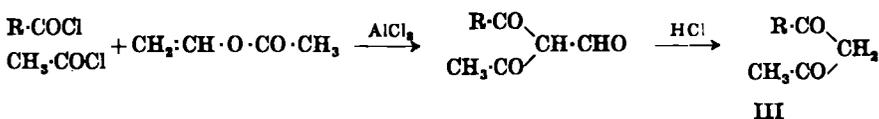
³⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 141, 123 [1934]. ⁴⁾ Ann. Chim. [6] 12, 207 [1887].

⁵⁾ Diese Darstellungsweise war bereits im Jahre 1944 gefunden worden und wurde unter der Nr. I. 77316 IVc/120 (I.G. Farbenindustrie A.G., Erfinder: A. Siegltitz u. O. Horn) am 21.4.44 zum Dtsch. Reichs-Patent angemeldet.

Kühlung direkt zusammenrühren und langsam auf Zimmertemperatur kommen lassen. In einigen Fällen muß man jedoch zunächst die Doppelverbindung aus Säurechlorid und Aluminiumchlorid bilden und dann bei Zimmertemperatur das Vinylacetat eintropfen, da sonst die Reaktion nicht in Gang kommt.

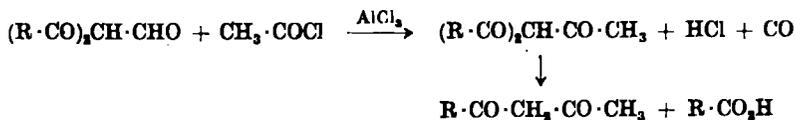
Während der Umsetzung spalten sich Kohlenoxyd und Salzsäure ab. Von den als Zwischenverbindungen angenommenen Formyl-Derivaten (I) wurden bei der Umsetzung von Benzoylchlorid und von Acetylchlorid Formyl-dibenzoyl-methan (I, $R=C_6H_5$) und Formyl-acetyl-aceton (I, $R=CH_3$) isoliert. Diese gehen beim Kochen mit Salzsäure in die entsprechenden Diketone, das Dibenzoylmethan (II, $R=C_6H_5$) und Acetylaceton (II, $R=CH_3$) über. Um also direkt die 1.3-Diketone zu synthetisieren, wurde die Aufarbeitung der Ansätze in Gegenwart von Salzsäure in der Siedehitze vorgenommen. Dibenzoylmethan ist z. B. unter den Bedingungen einer solchen Aufarbeitung vollkommen beständig.

Das intermediäre Auftreten von Acetylchlorid gibt sich indirekt im Entstehen von Acylacetonen als Nebenprodukten zu erkennen. Dabei kann man folgenden Reaktionsweg annehmen:



Am Beispiel des Benzoylchlorids konnte gezeigt werden, daß bei gleichzeitig mitumgesetztem Acetylchlorid die Ausbeute an Benzoylaceton (III, $R=C_6H_5$) zu erhöhen ist gegenüber einem Versuch mit Benzoylchlorid allein.

Die Reaktion, die zu den Nebenprodukten führt, ließe sich aber auch auf einem anderen Wege deuten:



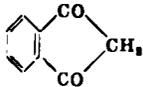
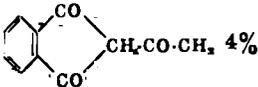
Bisher gelang es jedoch nicht, isoliertes Formyl-dibenzoyl-methan (I, $R=C_6H_5$) mit Acetylchlorid im Sinne obiger Gleichung zur Umsetzung zu bringen.

Bei der Einwirkung von Vinylacetat auf Benzol i. Ggw. von Aluminiumchlorid wurde Acetophenon erhalten. Diese Umsetzung zeigt, daß die Acetylgruppe des Esters mit Aluminiumchlorid durchaus im Sinne einer Friedel-Crafts-Reaktion eingeführt werden kann; für Äthylacetat ist etwas Ähnliches beschrieben⁶⁾. Mit Nitrobenzol entstehen unter denselben Bedingungen nicht definierbare Reaktionsprodukte. Die für Friedel-Crafts-Reaktionen so beliebten Verdünnungsmittel Benzol oder Nitrobenzol müssen deshalb fortfallen.

In der folgenden Tafel sind die Ergebnisse der Umsetzung verschiedener Säurechloride mit Vinylacetat zusammengestellt.

⁶⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 637384 (C. 1937 I, 1061).

Tafel. Umsetzung von Säurechloriden mit Vinylacetat

Angew. Säurechlorid	Hauptreaktionsprodukt	Ausbeute	Nebenprodukt
$C_6H_5 \cdot COCl$	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$	38%	$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ 5%
$CH_3 \cdot COCl$	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$	38%	
$ClCH_2 \cdot COCl$	$ClCH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2Cl$	15%	
$C_2H_5 \cdot COCl$	$[C_2H_5 \cdot CO]_2CH_2$	25%	$CH_3 \cdot [CH_2 \cdot CO]_2 \cdot CH_3$ *)
$C_3H_7 \cdot COCl$	$(CH_3 \cdot [CH_2]_2 \cdot CO)_2CH_2$	31%	nicht untersucht
$CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot COCl$	$(CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CO)_2CH_2$	20%	
$(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot COCl$	$[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO]_2CH_2$	6%	$(CH_3)_2CH \cdot [CH_2 \cdot CO]_2 \cdot CH_3$ 10%
$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COCl$	$[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO]_2CH_2$	1%	$C_6H_5 \cdot [CH_2 \cdot CO]_2 \cdot CH_3$ *)
$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$	$[NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2CH_2$	25%	$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ *)
$Cl^4 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$	$[Cl^4 \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2CH_2$	etwa 30%	$Cl^4 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ 4.5%
$CH_3O^4 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$	$[CH_3O^4 \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2CH_2$	20%	—
$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot COCl$	$[C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO]_2CH_2$	6%	—
		13%	 4%

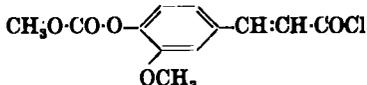
*) nachgewiesen

Die Ausbeuten beziehen sich auf das eingesetzte Säurechlorid.

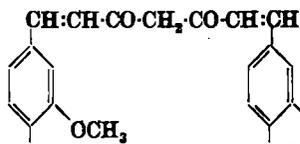
Es wurde bei der vorliegenden Untersuchung zunächst geprüft, wieweit sich die Reaktion anwenden läßt; dabei wurden die einzelnen Umsetzungen ausbeutemäßig nicht besonders durchgearbeitet.

Claisen⁷⁾ erhielt 44% Acetylaceton aus Äthylacetat und Aceton und 50% Dibenzoylmethan aus Acetophenon und Äthylbenzoat.

Die relativ geringen Ausbeuten bei Phenacetylchlorid und Isovaleroylchlorid sind darauf zurückzuführen, daß die betreffenden Säurechloride mit Aluminiumchlorid bereits für sich reagieren, also die Umsetzung im gewünschten Sinne stark hintangedrängt wird. Diäthylelessigsäurechlorid gibt beispielsweise nur Spuren von 1.3-Diketonen. Benzolsulfochlorid dagegen spaltet mit Vinylacetat keine Salzsäure ab, während Carbomethoxyferulasäurechlorid (IV) nur 1% der theoretischen Menge an Salzsäure bei der Umsetzung entwickelte. Bei der Aufarbeitung erhält man zwar gefärbte Stoffe; es erwies sich jedoch keiner davon mit dem Naturfarbstoff Curcumin (V) identisch.



IV



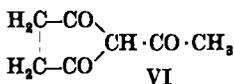
V

Es wurde ferner versucht, aus Bernsteinsäurechlorid das bisher noch nicht synthetisierte Cyclopentan-dion-(1.3) herzustellen⁸⁾. Es konnte jedoch nur in geringer Ausbeute ein Produkt wahrscheinlich der Konstitution VI erhalten werden.

⁷⁾ B. 88, 695 [1905].

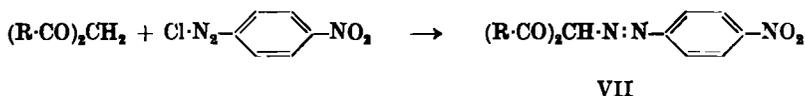
⁸⁾ Zusammenstellung der Syntheserversuche: Richter, Helv. chim. Acta 82, 1123 [1949].

Die Verbindung konnte bisher noch nicht eindeutig charakterisiert werden. Das Scheitern der Übertragung der beim Phthalylchlorid gegliederten Cyclisierungsreaktion auf das Succinylchlorid mag daran liegen, daß der Benzolkern die beiden COCl-Gruppen in eine



Ebene zwingt, während bei der Bernsteinsäure infolge der freien Drehbarkeit der C-Atome, die die Säurechlorid-Gruppen tragen, nicht die sterischen Voraussetzungen für einen Ringschluß vorliegen. Es gelang jedoch bisher nicht, Maleinsäurechlorid zur Reaktion mit Vinylacetat zu bringen.

Zur Charakterisierung wurden die dargestellten Diketone mit *p*-Nitranilin gekuppelt (VII). Hierbei empfiehlt sich die Verwendung des haltbaren Antidiazotates. Bei schwerlöslichen Diketonen bewährte es sich, in Pyridin zu kuppeln.



Die Löslichkeit der 1.3-Dicarbonyl-Verbindungen in Natronlauge und die Wiederausfällbarkeit mit Kohlendioxyd wurde mit Vorteil verwandt, um aus Gemischen die Diketone herauszuarbeiten. Mit Semicarbazid reagieren die meisten Diketone unter Bildung eines Zersetzungsproduktes des Semicarbazids, so daß von einer Charakterisierung über diesen Weg Abstand genommen werden mußte. Mit Hydroxylamin-hydrochlorid dagegen lassen sich leicht Isoxazole aus den 1.3-Diketonen gewinnen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß geradkettige aliphatische Carbonsäuren sowie Benzoesäure und deren Substitutionsprodukte in befriedigender Ausbeute nach dem neuen Verfahren in die entsprechenden Diacylmethane überzuführen sind.

Beschreibung der Versuche

Umsetzung von Benzoylchlorid mit Vinylacetat

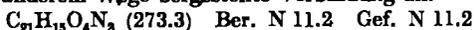
400 ccm Tetrachloräthan, 212 g (1.6 Mol) frisch sublimiertes Aluminiumchlorid und 200 ccm (1.6 Mol) Benzoylchlorid werden auf 45° erhitzt, bis sich unter Verschwinden des AlCl₃ die tiefbraune Doppelverbindung des Benzoylchlorids gebildet hat. Bei 20–30° werden dann unter Rühren in einer Stunde 72.8 ccm (0.8 Mol) Vinylacetat eingetropft. Man läßt über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Es haben sich dann, bez. auf Benzoylchlorid, 50% HCl gebildet. Es wird mit Eis und 300 ccm Salzsäure zersetzt und Wasserdampf eingeleitet. Der braune Rückstand wird mit Natriumcarbonat zur Entfernung der Benzoesäure auf dem Wasserbad behandelt und anschließend bei 5 Torr fraktioniert. Man erhält 13.5 g Benzoylacetone (III, R=C₆H₅) vom Schmp. 61°, entspr. einer Ausbeute von 5%, bez. auf Benzoylchlorid, und Sdp.₅ 110° (durch Misch-Schmelzpunkt mit einer synthet. Probe nachgewiesen) sowie 76.5 g Dibenzoylmethan (II, R=C₆H₅) vom Sdp. 180° (ident. mit nach Claisen⁹) hergestelltem Dibenzoylmethan); Schmp. 78°, Ansb. 37.5% d. Theorie.

Wenn bei den Ansätzen 1 Mol. Aluminiumchlorid auf 2 Moll. Benzoylchlorid verwandt wurde, erreichte die Ausbeute an Dibenzoylmethan nur 20%. Bei einem Ansatz von 3 Moll. AlCl₃ : 2 Moll. Benzoylchlorid trat überhaupt keine Umsetzung ein.

p-Nitro-benzolazo-dibenzoyl-methan: 2 g Dibenzoylmethan werden in 200 ccm Pyridin gelöst und unter Kühlung über Nacht mit einer Lösung von diazotier-

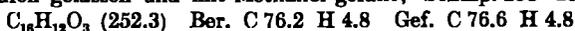
⁹) A. 251, 52 [1889].

tem *p*-Nitranilin stehen gelassen, die durch Auflösen von 2 g Natrium-*p*-nitrophenyl-*anti*-diazotat¹⁰⁾ in Wasser, Ansäuern unter Kühlung und Filtrieren erhalten wurde. Am anderen Morgen wird mit Wasser versetzt; die ausgeschiedenen gelben Kristalle von *p*-Nitro-benzolazo-dibenzoyl-methan werden aus Essigsäure und zweimal aus Chloroform + Methanol umkristallisiert. Schmp. 174°; Dimroth¹¹⁾ gibt den Schmp. 175° für die von ihm auf anderem Wege hergestellte Verbindung an.



Formyl-dibenzoyl-methan (I, R=C₆H₅): 50 g Benzoylchlorid, 50 g Aluminiumchlorid und 15 g Vinylacetat werden bei 0° zusammengegeben und dann langsam unter anfänglichem Rühren auf Zimmertemperatur gebracht. Nach 3 Stdn. hat die Chlorwasserstoff-Entwicklung aufgehört und der Ansatz wird mit Eis versetzt. Man läßt unter öfterem Schütteln bis zur Zersetzung des Benzoylchlorids stehen und saugt dann ab. Mit Natriumcarbonat-Lösung wird die Benzoesäure herausgewaschen; durch Lösen in Chloroform und Füllen mit Methanol gewinnt man dann das rohe Formyl-dibenzoyl-methan (5 g).

Zur Analyse wurde 3 mal aus Nitrobenzol (1 : 10), 1 mal aus Äthylhexanol (1 : 100) umkristallisiert und schließlich in Chloroform gelöst, die Lösung durch eine Säule von Aluminiumoxyd laufen gelassen und mit Methanol gefällt; Schmp. 298–299° (Block).



Das Formyl-dibenzoyl-methan geht bei viertelstündigem Kochen mit Salzsäure in Dibenzoylmethan über. Bei Ansätzen von Benzoylchlorid und Vinylacetat in Tetrachloräthan, bei denen keine Salzsäure bei der Aufarbeitung verwandt wurde, tritt in kleineren Mengen Formyl-dibenzoyl-methan auf, das durch seine Unlöslichkeit in Methanol isolierbar ist.

Umsetzung von Benzoylchlorid, Acetylchlorid und Vinylacetat

28.1 g Benzoylchlorid (0.2 Mol) und 15.7 g Acetylchlorid (0.2 Mol) wurden bei 20° in 53 g Aluminiumchlorid (0.4 Mol) und 100 ccm Tetrachloräthan einlaufen gelassen. Dabei fand bereits eine schwache Chlorwasserstoff-Entwicklung statt. Anschließend wurden 17.2 g Vinylacetat eingetropf (0.2 Mol). Die Salzsäure-Entwicklung betrug 0.26 Mol (65% d.Th.). Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte wie im vorstehenden Abschnitt beschrieben.

Es wurden 4 g Benzoylacetone (Sdp.₁₄ 130–140°, nach Umkristallisieren aus Petroläther Schmp. 61°) und 5 g Dibenzoylmethan isoliert. Auf Benzoylchlorid bezogen betrug die Umsetzung 22.5% Dibenzoylmethan und 12% Benzoylacetone.

Bei der Darstellung von Dibenzoylmethan aus Benzoylchlorid allein betrug die Ausbeute an Benzoylacetone 5%.

Acetophenon aus Vinylacetat und Benzol

Zu 1 l Benzol und 500 g Aluminiumchlorid werden unter Rühren in 1½ Stdn. bei 30° 180 ccm Vinylacetat getropft. Dann wird bis zum Ende der Salzsäureentwicklung bei 70° weitergerührt. Die Aufarbeitung geschieht durch Zersetzen mit Wasser und Abdestillieren des Benzols mit Wasserdampf. Anschließend wird der Wasserdampfückstand mit dem übergangenen Benzol ausgeschüttelt und fraktioniert. Man erhält 56.5 g Acetophenon vom Sdp.₁₅ 80°, das im Eis-Kochsalz-Gemisch zum Erstarren zu bringen ist. Durch das Phenylhydrazon vom Schmp. und Misch-Schmp. 105° wurde die Identität gesichert.

Bei dieser Umsetzung wurden noch in geringer Menge verschiedene Nebenprodukte erhalten, die jedoch noch nicht untersucht wurden.

Umsetzung von Acetylchlorid mit Vinylacetat

500 ccm Schwefelkohlenstoff, 270 g Aluminiumchlorid und 157 g Acetylchlorid wurden bei Zimmertemperatur in 1½ Stdn. mit 86 g Vinylacetat unter Rühren versetzt.

¹⁰⁾ C. Schraube, B. 27, 518 [1894].

¹¹⁾ B. 40, 2409 [1907].

Es entstand eine zähe Masse, die noch 5 Stdn. auf der Siedetemperatur des Schwefelkohlenstoffs gehalten wurde. Am anderen Tage wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und Wasserdampf eingeleitet. Das Destillat wurde ausgeäthert und fraktioniert. Dabei erhielt man 38 g Acetylaceton (Sdp.₇₆₀ 135–141°); Ausb. 38% d.Th. (Claisen¹²); Sdp.₇₆₀ 139°; ein Ansatz nach Coimbes⁴) unter denselben Bedingungen, jedoch ohne Vinylacetat, lieferte 6 g Acetylaceton).

Formyl-acetyl-aceton (I, R=CH₃)

208 g Aluminiumchlorid und 400 cc Tetrachloräthan wurden bei 10° mit 124 g Acetylchlorid versetzt und in 45 Min. bei 20° unter Rühren 72.8 cc Vinylacetat eingetropf. Gegen Ende des Eintropfens wurde der Kolbeninhalt dickflüssig. Nach dem Stehenlassen über Nacht würde sehr vorsichtig mit Eis zersetzt. Die Tetrachloräthanschicht wurde 3mal mit je 80 cc kaltgesätt. Natriumcarbonat-Lösung ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden mit 150 cc Wasser verdünnt und vom ausgefallenen Aluminiumhydroxyd abfiltriert. Unter Kühlung wurde mit Schwefelsäure angesäuert; dabei fielen 12 g weiße Kristalle aus. Beim Ausschütteln der abfiltrierten Lösung mit Chloroform vermehrte sich die Ausbeute noch um 3 g.

Das Formyl-acetyl-aceton wurde bei 185–195° destilliert. Zur Analyse wurde 2mal aus wenig Methanol unter Tiefkühlung umkristallisiert und i. Vak. getrocknet (Schmp. 37–47°).

C₆H₁₀O₃ (128.1) Ber. C 56.2 H 6.3 Gef. C 56.2 H 6.4

Die Verbindung ist von Claisen¹²) (ohne Analyse) beschrieben (Schmp. 47°, Sdp.₇₆₀ 190–200°). Nach kurzem Stehen an der Luft geht sie in übelriechende Oxydationsprodukte über. Beim Kochen mit Wasser entsteht Acetylaceton.

Umsetzung von Propionylchlorid mit Vinylacetat

3.5-Diketo-heptan (Dipropionyl-methan) (II, R=C₂H₅): In eine Mischung von 104 g Aluminiumchlorid (⁸/₁₀ Mol) und 200 cc Schwefelkohlenstoff wurden bei 25° 74 g (71.5 cc) ⁸/₁₀ Mol Propionylchlorid unter Rühren getropft. Unter Bildung von 2 Schichten hatte sich dann alles AlCl₃ gelöst. Bei Zimmertemperatur wurden in 1 Stde. 34.4 g (⁴/₁₀ Mol) Vinylacetat eingetropf. Es entwickelte sich HCl und CO (5 : 1). Nach dem Eintropfen des Vinylacetats wurde der Ansatz dickflüssig. 69% der zu erwartenden Salzsäure wurden titrimetrisch festgestellt. Am anderen Morgen wurde mit 150 cc Salzsäure und Eis zersetzt und so lange Wasserdampf eingeleitet, bis das Destillat nicht mehr kuppelte (1.5 l). Das Destillat wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen und der Auszug eingedampft. Aus 22 g Rohprodukt wurden durch Fraktionieren 13 g vom Sdp. 170 bis 175° erhalten; 25.5% Ausbeute (H. Fischer¹⁴) gibt Sdp. 172–173° an).

p-Chlor-benzolazo-dipropionyl-methan: 3.1 g des Diketons wurden in 100 cc 2-proz. Natronlauge gelöst, dann mit 3 g diazotiertem *p*-Chlor-anilin versetzt. Das Produkt war zunächst flüssig und wurde dann fest. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol (1 : 15) und Sublimation bei 100°/1 Torr hatte das *p*-Chlor-benzolazo-dipropionyl-methan den Schmp. 75–77°.

C₁₃H₁₅O₂N₂Cl (266.7) Ber. N 10.5 Gef. N 10.7

2.4-Diketo-hexan (III, R=C₂H₅): Der Vorlauf bei der Gewinnung von 3.5-Diketo-heptan nach obiger Vorschrift wurde an einer Drehbandkolonne i. Vak. destilliert (6 theoret. Böden). Dabei ließ sich eine Fraktion vom Sdp.₂₂ 55° erhalten, die sich als 2.4-Diketo-hexan identifizieren ließ.

Hierzu wurde in Pyridin mit *p*-Nitro-anilin gekuppelt und der gebildete Farbstoff nach dem Versetzen mit Wasser in Benzol aufgenommen, sauer ausgeschüttelt und die Benzollösung durch Aluminiumoxyd laufen gelassen. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde aus Alkohol, Eisessig und schließlich aus Benzol+Petroläther umkristalli-

¹²) A. 277, 170 [1893].

¹³) B. 26, 2729 [1893].

¹⁴) B. 45, 1983 [1912].

siert. Man erhielt das *p*-Nitro-benzolazo-2,4-diketo-hexan in gelben Nadeln vom Schmp. 144°.

$C_{12}H_{13}O_4N_3$ (263.3) Ber. N 16.0 Gef. N 16.0

2,4-Diketo-hexan ist bereits von Claisen¹⁵⁾ mit dem Sdp.₇₆₀ 158° beschrieben.

Umsetzung von Butyrylchlorid mit Vinylacetat

Dibutyrylmethan (II, R=C₃H₇): 213 g Butyrylchlorid wurden in 500 ccm Schwefelkohlenstoff auf 5° abgekühlt und unter Rühren 270 g Aluminiumchlorid eingetragen. Bei 10–20° ließ man in 8 Stdn. 86 g Vinylacetat zutropfen und zersetzte nach dem Stehen über Nacht mit Wasser. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert und Schwefelkohlenstoff und Äther abdestilliert. Aus 5 Ansätzen wurden die Rückstände zusammen fraktioniert. Bei Sdp.₁₅ 91° gingen 251 g eines farblosen, arom. riechenden Öles über (31%), das aus Dibutyrylmethan bestand.

$C_{16}H_{18}O_2$ (156.2) Ber. C 69.3 H 10.3 Gef. C 69.4 H 10.3 Mol.-Gew. 150 (in Benzol)

p-Nitro-benzolazo-dibutyryl-methan: Das Dibutyrylmethan wurde mit diazotiertem *p*-Nitranilin umgesetzt. Aus Essigsäure erhielt man gelbe Kristalle vom Schmp. 112°.

$C_{16}H_{18}O_4N_3$ (305.3) Ber. C 59.0 H 6.3 N 13.8 Gef. C 58.9 H 6.3 N 14.0

p-Chlor-benzolazo-dibutyryl-methan: Aus Dibutyrylmethan und diazotiertem *p*-Chlor-anilin in alkal. Lösung erhielt man gelbe Kristalle vom Schmp. 75–77°.

$C_{15}H_{16}O_4N_2Cl$ (294.9) Ber. N 9.5 Gef. N 9.5

Ferner wurden bei der fraktionierten Aufarbeitung 280 g eines bei 65–70°/15 Torr übergelenden Öles erhalten, das noch nicht näher untersucht wurde.

Wenn das Dibutyrylmethan in *n* Alkali über Nacht stehen bleibt und mit Kohlendioxyd wieder ausgefällt wird, sind nur 50% wieder zu gewinnen. Daher empfiehlt sich eine Aufarbeitung durch Ausschütteln mit Natronlauge nicht.

Umsetzung von Isovaleroylchlorid mit Vinylacetat

Diisovaleroylmethan (II, R=C₄H₉): 269 g Aluminiumchlorid, in 500 ccm Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt, werden bei 5° mit 241 g Isovaleroylchlorid versetzt. Dann werden 86 g Vinylacetat zutropft; man hält dabei die Temperatur um 10° und läßt dann bei Zimmertemperatur ausreagieren. Am anderen Morgen haben sich 90% der zu erwartenden Salzsäure neben 16% CO gebildet.

Das Reaktionsprodukt wird mit Eis und Salzsäure zersetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird mit dem übergegangenen Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt, dem Schwefelkohlenstoff mit 600 ccm 5-proz., dann mit 2 l 1-proz. Natronlauge das Diketon entzogen und durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt. Das abgeschiedene Öl wird destilliert. Bei 70–103°/13 Torr geht hauptsächlich Isovaleroylacetone (28.5 g = 10%) über, während bei 103–103.5° das Diisovaleroylmethan überdestilliert. Es wurden 9.5 g, entspr. einer Ausbeute von 5.6% d.Th., erhalten.

Zur Analyse wurde das Diisovaleroylmethan (Sdp.₁ 72°) über sein Kupfersalz gereinigt.

$C_{11}H_{20}O_2$ (184.3) Ber. C 71.7 H 10.9 Gef. C 71.8 H 10.9

Das Kupfersalz wurde aus Alkohol, dann aus Petroläther umkristallisiert und i. Vak. sublimiert; Schmp. 156.5°.

$C_{22}H_{38}O_4Cu$ (430.0) Ber. C 61.4 H 8.9 Cu 14.8 Gef. C 61.2 H 8.5 Cu 14.9

Da bei der alkal. Aufarbeitung die Ausbeute an Diisovaleroylmethan u. U. leiden kann, wurde bei einem zweiten Ansatz nach der Wasserdampfdestillation sofort fraktioniert, jedoch ein viel unreineres Produkt in gleicher Menge erhalten.

p-Nitro-benzolazo-diisovaleroyl-methan: Mit *p*-Nitranilin ließ sich das Diisovaleroyl-methan in Pyridin kuppeln. Die Pyridinlösung wurde mit Benzol ausgeschüttelt, dann das Benzol mit Schwefelsäure gewaschen und durch eine Säule von

¹⁵⁾ B. 22, 1014 [1889].

Aluminiumoxyd laufen gelassen. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde das *p*-Nitrobenzolazo-diisovaleroyl-methan zweimal aus Methanol umkristallisiert und getrocknet; gelbe Nadeln vom Schmp. 75–76.5°.

$C_{17}H_{23}O_4N_3$ (333.4) Ber. N 12.6 Gef. N 12.6

Isovaleroylacetone (III, $R=C_4H_9$): Der bei obigem Ansatz gewonnene Vorlauf wurde nochmals an einer Drehbandkolonne (6 theoret. Böden) destilliert und siedete dann bei 82°/25 Torr; er bestand aus reinem Isovaleroylacetone.

$C_8H_{14}O_2$ (142.2) Ber. C 67.6 H 9.9 Gef. C 67.5 H 9.8

Die Verbindung ist von Bongert²⁾ bereits beschrieben.

Es wurde das Kupfersalz (Schmp. 142°) analysiert, welches man durch Schütteln der Lösung von Isovaleroylacetone in Petroläther mit wäßrigem Kupferacetat, Umkristallisieren in Methanol (10 : 1), Petroläther (50 : 1) und Sublimation i. Vak. erhält.

$C_{16}H_{26}O_4Cu$ (349.9) Ber. C 55.5 H 7.6 Cu 18.4 Gef. C 55.4 H 7.7 Cu 19.4

Das *p*-Nitrobenzolazo-isovaleroyl-acetone wurde, wie oben für das Diisovaleroyl-methan beschrieben, dargestellt (Schmp. 84–94°).

$C_{14}H_{17}O_4N_3$ (291.3) Ber. C 57.7 H 5.9 N 14.4 Gef. C 58.0 H 5.9 N 14.4

Bei der Spaltung des Isovaleroylacetone mit *n*-NaOH entsteht Isobutylmethylketone vom Sdp.₇₄₅ 115.5°, das durch das Semicarbazone vom Schmp. 129–130° charakterisiert wurde¹⁶⁾.

$C_7H_{15}ON_3$ (157.2) Ber. C 53.5 H 9.6 N 26.7 Gef. C 53.6 H 8.8 N 26.4

Umsetzung von Laurinsäurechlorid mit Vinylacetat

Dilaurinoyl-methan (II, $R=CH_2\cdot[CH_2]_{10}$): 53 g Aluminiumchlorid wurden unter Rühren in 200 ccm Tetrachloräthan aufgeschlämmt und mit 87.4 g Laurinsäurechlorid bei 5° versetzt. Bei 5° wurden in 1¼ Stdn. 17.2 g Vinylacetat eingetropfelt und dann bei Zimmertemperatur weitergerührt. Nach dem Stehenlassen über Nacht hatten sich 74% der zu erwartenden Salzsäure gebildet. Es wurde mit 100 ccm konz. Salzsäure und Eis zersetzt, zur Zersetzung der Formyl-Verbindung das Tetrachloräthan mit Wasserdampf abgetrieben und anschließend das schmierige Produkt wieder in Tetrachloräthan aufgenommen und fraktioniert.

Man erhielt 18 g festwerdendes, rohes Dilaurinoyl-methan. Das rohe Diketone wurde aus Methanol (1 : 15) umkristallisiert; erhalten wurden 12 g vom Schmp. 50°.

Kupfersalz: Die methanol. Lösung des Dilaurinoyl-methane wird mit methanol. Kupferacetat-Lösung versetzt. Das ausgefallene Kupfersalz wird in Benzol (1 : 10) umgelöst; Schmp. 102–104°.

$C_{50}H_{94}O_4Cu$ (822.8) Ber. C 73.0 H 11.5 Cu 7.7 Gef. C 73.3 H 11.4 Cu 7.4

Zur Analyse wurde das Dilaurinoyl-methan aus dem Kupfersalz durch Schütteln mit Schwefelsäure und Benzol in Freiheit gesetzt, aus Methanol umkristallisiert und sublimiert (Sdp. 55–60°).

$C_{25}H_{48}O_2$ (380.7) Ber. C 78.9 H 12.7 Gef. C 78.5 H 12.6

3.5-Bisundecyl-isoxazol: 1 g Dilaurinoyl-methan in 25 ccm Äthanol mit 300 mg Hydroxylaminhydrochlorid 1 Stde. gekocht ergab weiße Kristalle von 3.5-Bisundecylisoxazol, die zur Analyse zweimal aus Methanol umkristallisiert, dann i. Vak. sublimiert wurden; Schmp. 33°.

$C_{25}H_{47}ON$ (377.7) Ber. C 79.5 H 12.5 N 3.7 Gef. C 79.5 H 12.4 N 3.8

Umsetzung von *p*-Nitrobenzoylchlorid mit Vinylacetat

Bis-*[p*-nitrobenzoyl]-methan (II, $R=NO_2\cdot C_6H_4$): 100 g Tetrachloräthan, 54 g Aluminiumchlorid und 70 g *p*-Nitrobenzoylchlorid wurden bis zur Lösung des $AlCl_3$ auf 40° erhitzt und bei 20° 17 g Vinylacetat unter Rühren eingetropfelt. Die Salzsäurebildung entsprach 42% Umsetzung. Die Aufarbeitung erfolgte mit Eis und Salzsäure; anschließend wurde das Tetrachloräthan mit Wasserdampf abdestilliert und der

¹⁶⁾ G. G. Henderson, J. A. R. Henderson u. I. M. Heilbron, B. 47, 887 [1914].

festen Rückstand aus Eisessig (1:100) umkristallisiert. Man erhielt gelbe Nadeln von Bis-[*p*-nitro-benzoyl]-methan in 29-proz. Rohausbeute; Schmp. 241–242°.

Zur Analyse wurde aus Pyridin (1:10) und dann Dioxan (1:50) umkristallisiert.

$C_{15}H_{10}O_4N_2$ (314.3) Ber. C 57.3 H 3.2 N 8.9 Gef. C 57.3 H 3.4 N 8.8

p-Nitro-benzolazo-bis-[*p*-nitro-benzoyl]-methan: 1 g des Diketons in $\frac{1}{2}$ l Pyridin wurde mit der ber. Menge an diazotiertem *p*-Nitro-anilin in Salzsäure unter Kühlung versetzt. Nach dem Stehenlassen über Nacht wurde mit Wasser gefällt.

Zur Analyse wurde das *p*-Nitro-benzolazo-bis-[*p*-nitro-benzoyl]-methan aus Nitrobenzol (1:10), Pyridin (1:30) und Diäthylketon (1:100) umkristallisiert; Schmp. 282°. Es wurde bei 100°/1 Torr getrocknet.

$C_{21}H_{13}O_8N_5$ (463.3) Ber. C 54.5 H 2.9 N 15.1 Gef. C 54.4 H 3.4 N 14.8

p-Nitro-benzoyl-aceton (III, R=NO₂⁴-C₆H₄): Bei einer Wiederholung des obigen Ansatzes wurde der Wasserdampf-Rückstand mit Natriumcarbonat ausgekocht, um die *p*-Nitro-benzoesäure zu entfernen und dann aus 300 ccm Tetrachloräthan umkristallisiert. Die Mutterlauge wurde mit 50 ccm 2*n* NaOH geschüttelt und in die alkal. Lösung Kohlendioxyd eingeleitet. Die ausgefallene Substanz wurde aus Alkohol umkristallisiert und bei 110° i. Vak. sublimiert (Schmp. 111–113°); die Ausbeute betrug 200 mg. Das *p*-Nitro-benzoyl-aceton ist bereits von Burgess¹⁷⁾ beschrieben (Schmp. 112–113°).

$C_{10}H_9O_4N$ (207.2) Ber. N 6.8 Gef. N 6.8

Es zeigte sich, daß die Substanz in heißem Wasser löslich ist, also bei der Aufarbeitung nicht quantitativ erfaßt wurde.

Umsetzung von *p*-Chlor-benzoylchlorid mit Vinylacetat

70 g *p*-Chlor-benzoylchlorid, 53 g Aluminiumchlorid und 200 g Tetrachloräthan wurden 10 Min. auf 50° erwärmt, bis alles AlCl₃ gelöst war, dann bei 20° mit 17.2 g Vinylacetat versetzt und auf 32° erwärmt. Nach 1 Stde. wurde kurz auf 50° geheizt. Die Chlorwasserstoff-Entwicklung betrug 80%. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich mit Eis und Salzsäure. Der feste Wasserdampf-Rückstand wurde in 400 ccm Tetrachloräthan aufgenommen und mit Natriumcarbonat ausgezogen. Dann wurde die Tetrachloräthan-Lösung i. Vak. auf 75 ccm eingeeengt. 11 g Bis-[*p*-chlor-benzoyl]-methan (II, R=Cl⁴-C₆H₄) kristallisierten aus. Zur Analyse wurde aus Essigsäure und Alkohol mit Tierkohle umgelöst. Dabei wird die Verbindung in farblosen Blättchen vom Schmp. 159° erhalten.

$C_{12}H_{10}O_2Cl_2$ (293.2) Ber. C 61.4 H 3.4 Cl 24.2 Gef. C 61.4 H 3.9 Cl 24.1

Beim Versetzen der Mutterlauge mit Methanol (2:1) fallen 6 g bräunliche Kristalle von Formyl-bis-[*p*-chlor-benzoyl-methan] aus. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkristallisiert.

$C_{16}H_{10}O_3Cl_2$ (321.2) Ber. C 59.8 H 3.1 Cl 22.1 Gef. C 59.6 H 3.5 Cl 23.5

Das Formyl-Derivat ließ sich durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Bis-[*p*-chlor-benzoyl]-methan überführen. Beim Abkühlen des Filtrats der Formylverbindung fielen noch 2 g der gleichen Verbindung an.

Die Mutterlauge wurden eingedampft und i. Vak. destilliert; dabei ließen sich 3.5 g (4.5% d. Th.) *p*-Chlor-benzoyl-aceton (III, R=Cl⁴-C₆H₄) vom Schmp. 73–74° isolieren. Der Stoff ist bereits beschrieben¹⁸⁾.

$C_{10}H_9O_2Cl$ (196.6) Ber. C 61.1 H 4.6 Cl 18.0 Gef. C 60.9 H 4.8 Cl 18.0

Umsetzung von Phenacetylchlorid mit Vinylacetat

1.5-Diphenyl-2.4-dioxo-pentan (II, R=CH₂-C₆H₅): 132 g Aluminiumchlorid, 250 ccm Tetrachloräthan und 43 g Vinylacetat wurden auf 40° erwärmt, bis alles AlCl₃ in Lösung gegangen war. Bei 20° wurden dann 155 g Phenacetylchlorid zugeetropt. Es hatten sich 80% Salzsäure (bez. auf Phenacetylchlorid) gebildet. Am anderen Tage

¹⁷⁾ Journ. chem. Soc. London 1927, 2017. ¹⁸⁾ Amer. Pat. 2214117 (C. 1941 I, 3585).

wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und das Tetrachloräthan mit Wasserdampf abgetrieben. Die braune Schmiere am Boden des Wasserdampfdruckstandes wurde mit Chloroform aufgenommen, die Lösung einmal mit 500 ccm *n* NaOH und zweimal mit je 1 l $\frac{1}{10}$ *n* NaOH ausgeschüttelt und in die Lösungen Kohlendioxyd eingeleitet; es schieden sich in der *n*-Lösung 2 g eines Öles (Sdp.₂ 110–120°) ab.

In den Lösungen mit der verd. Natronlauge schieden sich Kristalle ab, die mit Äther aufgenommen und ebenfalls destilliert wurden; Sdp.₃ 180–210°. Das beim Anreiben mit Methanol festgewordene Öl wurde aus Methanol umkristallisiert; Ausb. 2 g. Zur Analyse wurde das 1.5-Diphenyl-2.4-dioxo-pentan aus Methanol, dann aus Petroläther umgelöst und anschließend i. Vak. sublimiert (Schmp. 66°); Ausb. 1.4%.

$C_{17}H_{16}O_2$ (252.3) Ber. C 80.9 N 6.4 Gef. C 80.8 N 6.4

p-Nitro-benzolazo-1.5-diphenyl-2.4-dioxo-pentan: Das Diphenyl-dioxo-pentan wurde in Pyridin mit *p*-Nitro-anilin gekuppelt, in Benzol aufgenommen und durch Al_2O_3 laufen gelassen. Das rote Öl, das nach dem Abdampfen des Benzols erstarrte, wurde zweimal aus Methanol und einmal aus Benzol + Petroläther umkristallisiert: 20% d.Th. *p*-Nitro-benzolazo-1.5-diphenyl-2.4-dioxo-pentan (Schmp. 120°).

$C_{23}H_{18}O_4N_2$ (401.4) Ber. C 68.8 H 4.8 N 10.5 Gef. C 69.1 H 4.8 N 10.3

3.5-Dibenzyl-isoxazol: 250 mg 1.5-Diphenyl-2.4-dioxo-pentan wurden mit 5 ccm Äthanol und 75 mg Hydroxylaminhydrochlorid $1\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht, mit Wasser gefällt und das erhaltene Dibenzyl-isoxazol zweimal aus Petroläther durch Tiefkühlen umkristallisiert; Schmp. 89°.

$C_{17}H_{18}ON$ (249.4) Ber. C 82.0 H 6.1 N 5.6 Gef. C 82.0 H 6.1 N 5.7

-Nachweis von 1-Phenyl-acetylaceton (III, R = $CH_2 \cdot C_6H_5$): Das Öl vom Sdp.₂ 110–120°, das bei obigem Ansatz erhalten wurde, wurde zur Charakterisierung als 1.3-Diketön in Pyridin mit *p*-Nitro-benzol-diazoniumchlorid umgesetzt. Das Rohprodukt wurde in Benzol aufgenommen und durch eine Säule von Aluminiumoxyd laufen gelassen. Nach dem Abdampfen des Benzols wurde das entstandene *p*-Nitro-benzolazo-phenylacetyl-aceton zweimal aus Methanol, dann aus Benzol + Petroläther umkristallisiert: Graugelbe Kristalle vom Schmp. 118–128° (20% Ausb.).

$C_{17}H_{15}O_2N_2$ (325.3) Ber. C 62.8 H 4.6 N 12.9 Gef. C 63.3 H 5.0 N 13.0

Für Phenacetyl-aceton gibt E. Fischer¹⁹⁾ Sdp.₁₅₀ 265–272° oder Sdp.₁₅ 141–143° an. Der Schmelzpunkt des Kupfersalzes wird mit 223° angegeben. Auch das oben erhaltene Öl vom Sdp.₂ 110–120° gibt ein Kupfersalz dieses Schmelzpunktes.

Umsetzung von Phthalylchlorid mit Vinylacetat

Indandion-(1.3) und 2-Acetyl-indandion-(1.3): 29.4 g Aluminiumchlorid (0.44 Mol): 50 ccm Tetrachloräthan und 40.6 g Phthalylchlorid (0.2 Mol) wurden auf dem Wasserbad $\frac{1}{4}$ Stde. auf 50° bis zur Lösung des $AlCl_3$ erwärmt. Bei 20° wurden in $1\frac{1}{4}$ Stdn. 17.2 g (0.2 Mol) Vinylacetat eingetrofft. Es wurden 16% der zu erwartenden Salzsäure titriert. Am anderen Morgen wurde mit Eis und 50 ccm konz. Salzsäure zersetzt und Wasserdampf eingeleitet. Als das Tetrachloräthan übergegangen war, wurden noch 1.5 l Wasser übergetrieben. Aus dem Destillat kristallisierte nach dem Erkalten ein gelber Stoff aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz er bei 110–112° und erwies sich in seinen Eigenschaften und durch Misch-Schmelzpunkt identisch mit dem von B. Schwerin²⁰⁾ beschriebenen 2-Acetyl-1.3-diketo-hydrinden (1g).

$C_{11}H_8O_3$ (188.2) Ber. C 70.2 H 4.3 Gef. C 70.1 H 4.6

Aus dem bei der Wasserdampfdestillation übergegangenen Tetrachloräthan wurden durch Ausschütteln mit Natriumcarbonat-Lösung und Wiederansäuern weitere 500 mg der Verbindung gewonnen. Die Wasserdampfdestillation wurde unterbrochen, als sich aus dem Destillat beim Erkalten keine Acetylverbindung mehr abschied.

Das Filtrat von der Acetylverbindung wurde mit Chloroform ausgezogen, ebenso das Filtrat des Wasserdampfdruckstauds. Den Chloroform-Rückstand kristallisierte man aus

¹⁹⁾ B. 18, 2137 [1885].

²⁰⁾ B. 27, 105 [1894].

10-proz. Salzsäure um und erhielt 3.75 g Diketohydrinden, welches sich durch den Misch-Schmelzpunkt mit authent. Diketohydrinden (Schmp. 130°) identisch erwies; Ausb. 12.8%.



Umsetzung von Bernsteinsäurechlorid und Vinylacetat

53 g Aluminiumchlorid, 100 ccm Tetrachloräthan und 31 g Bernsteinsäurechlorid (aus Bernsteinsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid) wurden mit 17.2 g Vinylacetat bei 0° unter Rühren zusammengegeben. Beim langsamen Erwärmen auf Zimmertemperatur kommt die Reaktion in Gang. Bezogen auf das Säurechlorid entwickelten sich 50% an Salzsäure. Es wurde mit Eis und Salzsäure zersetzt und mit Wasserdampf das Tetrachloräthan abgetrieben. Der Wasserdampfrückstand wurde mit Chloroform ausgezogen und der Chloroformrückstand i. Vak. destilliert. Dabei erhielt man ein kristallisierendes Öl. Es wurde auf Ton gestrichen und zur Analyse zweimal aus Petroläther umgelöst, dann im Öl-Vak. sublimiert. Die Analysen-Werte stimmten mit den für 2-Acetylcyclopentandion-(1.3) berechneten überein.



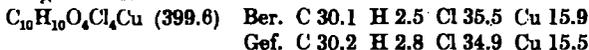
Die Verbindung schmolz bei 69–71°, war auch in Wasser umkristallisierbar und gab mit 4n NaOH ein Natriumsalz. Die Ausbeute betrug jedoch nur 50 mg, entspr. 0.2% d. Theorie.

Der Versuch ließ sich nicht sicher reproduzieren, da von nicht ganz ersichtlichen Umständen abhängig statt der oben beschriebenen Verbindung hauptsächlich eine Carbon säure der Zusammensetzung $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$ vom Schmp. 52° erhalten wird. Ein Disuccinylmethan konnte nicht gefaßt werden.

Umsetzung von Chloracetylchlorid mit Vinylacetat

1.5-Dichlor-2.4-dioxo-pentan (II, R = ClCH_2): 397.5 g Aluminiumchlorid werden mit 750 ccm Tetrachloräthan aufgeschlämmt und dazu in $\frac{1}{2}$ Stde. bei 0° 339 g Chloracetylchlorid gegeben; das AlCl_3 geht dabei in Lösung. Es wurden dann bei 20° 129 g Vinylacetat in die Lösung getropft und bis zum Einsetzen der Salzsäureentwicklung auf 35° erwärmt. Bis zum Ende der Reaktion wurde bei 30° gehalten. Die Salzsäureentwicklung entsprach einem 20-proz. Verbrauch an Säurechlorid. Die Zersetzung des Ansatzes erfolgte in zwei Hälften mit Eis. Anschließend wurden das Tetrachloräthan sowie das Diketon mit Wasserdampf abgetrieben. Aus dem Destillat wurde durch Ausschütteln mit Kupferacetat das in Tetrachloräthan sowie Wasser unlösliche Kupfersalz des 1.5-Dichlor-2.4-dioxo-pentans in einer Menge von 58 g, entspr. 14.5% d. Th., gewonnen.

Zur Analyse wurde das Kupfersalz zweimal aus Dioxan (2 : 1) umkristallisiert und im Vak. bei 45° getrocknet.



Die Kupferverbindung wurde durch Schütteln mit verd. Schwefelsäure zersetzt und in Benzol das freigewordene Dichlordioxo-pentan aufgenommen. Das Benzol wurde abgedampft und der Rückstand bei 105–108°/2 Torr überdestilliert. Die Verbindung ließ sich bei –70° aufbewahren, zersetzte sich jedoch bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit unter starker Verfärbung. Zur Analyse wurde nach zweitägig. Stehenlassen bei –70° nochmals destilliert (Sdp._{0.5} 84°). Bei etwa 0° wird das Diketon fest. Der für die $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Verbindungen typische tränenreizende Geruch haftet auch dem 1.5-Dichlor-2.4-dioxo-pentan an.



3-[p-Nitro-benzolazo]-1.5-dichlor-2.4-dioxo-pentan: Frisch dest. Dichlordioxo-pentan wurde mit Natriumacetat zusammen in Methanol gelöst und mit salzsaurem diazotiertem p-Nitro-anilin gekuppelt. Die ausgefallene orangefarbene Ver-

bindung wurde zur Entfernung vom Natriumchlorid mit Wasser ausgekocht und zur Analyse aus Alkohol, Benzol + Petroläther und nochmals aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 160–161°.

$C_{11}H_9O_4N_3Cl_2$ (318.1) Ber. C 41.5 H 2.9 N 13.2 Cl 22.6
Gef. C 42.0 H 3.1 N 13.2 Cl 22.5

Umsetzung von Zimtsäurechlorid mit Vinylacetat

Dicinnamoyl-methan (II, $R=C_6H_5\cdot CH:CH$): 133.2 g Zimtsäurechlorid, 400 ccm Tetrachloräthan wurden mit 106 g Aluminiumchlorid auf 45° erwärmt, bis alles $AlCl_3$ in Lösung gegangen war. Dann wurden in $1\frac{1}{4}$ Stdn. 34.2 g Vinylacetat eingetropfelt und über Nacht rühren gelassen. Auf Säurechlorid bez. hatten sich 68% Chlorwasserstoff entwickelt.

Am nächsten Tage wurde mit 200 ccm Salzsäure und Eis zersetzt und das Tetrachloräthan mit Wasserdampf abgetrieben. Der schmierige Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen und mit 200 ccm *n* NaOH, dann mit $2\frac{1}{10}$ *n* NaOH ausgeschüttelt, jedoch gelang es nicht, definierte Verbindungen beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkal. Lösungen zu erhalten. Das Chloroform wurde abdestilliert, der schmierige Rückstand auf dem Wasserbad mit 100 ccm Methanol ausgekocht, dann abgesaugt und anschließend aus 200 ccm Benzol umkristallisiert. Schmp. 141–142° (nach V. Lampe²¹) 144°). Es wurde nochmals aus Alkohol und zweimal aus Eisessig umkristallisiert, ohne daß der Schmelzpunkt sich änderte.

$C_{19}H_{18}O_2$ (276.3) Ber. C 82.6 H 5.8 F 10
Gef. C 82.6 H 6.0 F 9.2*) Mol.-Gew. 275

*) best. dch. Hydrier. mit Pt in Essigsäure

Beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid bekommt man das Isoxazol-Derivat vom Schmp. 170° (Lampe²²): 170–172°).

$C_{19}H_{18}ON$ (273.3) Ber. C 83.5 H 5.5 N 5.3 Gef. C 83.5 H 5.5 N 5.3

Wenn man das Dicinnamoyl-methan in viel Äthanol heiß löst und mit heißem Äthanol. Kupferacetat versetzt, fällt ein goldgelbes Kupfersalz an. Eigenartigerweise ist das Dicinnamoylmethan auch in sehr verdünnter Natronlauge nicht löslich.

Umsetzung von Anissäurechlorid mit Vinylacetat

Bis-[*p*-methoxy-benzoyl]-methan (II, $R=CH_3O\cdot C_6H_4$): 78 g Anissäurechlorid, 53 g Aluminiumchlorid und 150 ccm Tetrachloräthan wurden unter Rühren erwärmt. Bei 53° trat eine schwache Chlorwasserstoff-Entwicklung auf; das Erhitzen wurde daher bei dieser Temperatur abgebrochen. Die unlösliche Doppelverbindung schied sich als fester Stoff aus dem Ansatz ab. Bei 20° wurden dann 34.4 g Vinylacetat eingetropfelt. Die Reaktion setzte jedoch erst beim Erwärmen auf 35° ein. Man ließ bei 35 bis 40° ausreagieren. Die Chlorwasserstoff-Entwicklung betrug, auf das Säurechlorid berechnet, 30%. Die Aufarbeitung erfolgte wie üblich durch Zersetzen mit Eis und Salzsäure, Auskochen mit Natriumcarbonat und Umkristallisieren aus Chloroform. Die Ausbeute an Bis-[*p*-methoxy-benzoyl]-methan vom Schmp. 116° betrug 13 g, entspr. 19% d. Theorie.

Zur Analyse wurde aus Alkohol, dann aus Benzol, Pyridin und nochmals aus Alkohol umkristallisiert.

$C_{17}H_{16}O_4$ (284.3) Ber. C 71.9 H 5.7 OCH_3 21.9 Gef. C 71.9 H 5.7 OCH_3 21.9

Wenn auf 1 Mol. Säurechlorid im Hinblick auf die zwei additionsbereiten Sauerstoffatome des *p*-Methoxy-benzoylchlorids 2 Moll. Aluminiumchlorid verwandt werden, so tritt überhaupt keine Reaktion ein.

²¹) B. 46, 2239 [1913].

²²) B. 46, 2240 [1913].