Wird kein Kupfersulfat mehr verbraucht, so erhitzt man zum Sieden und filtrirt vom schwarzen Niederschlag ab. Die Lösung enthält das Salz des zurückentstandenen Amidomethylketolcarbonsäureesters, während man aus dem Niederschlag durch Auskochen mit Aether in geringer Menge ein Product erhält, das aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt und wie der von Nef beschriebene Methylketolcarbonsäureester bei 134° schmilzt.

670. Carl Bülow: und Max Deseniss: Ueber die Bildung von β -Acetyl- α,γ -diketohydrinden durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Acetylaceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. November 1904.)

W. Wislicenus¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Natrium auf ein molekulares Gemisch von Phtalsäure und Essigester die Natriumverbindung des α,γ -Diketohydrinden-carbonsäureesters und ertheilte ihr die Formel:

Verseift man den Ester in alkalischer Lösung, so spaltet sich, ausser Alkohol, gleichzeitig äusserst leicht Kohlendioxyd ab, indem sich α,γ -Diketohydrinden bildet.

Zu den gleichen Endproducten gelangten S. Gabriel und Albert Neumann²⁾ durch Umlagerung der Phtalylessigsäure mit Hülfe von Natriumalkoholat, und als Felix Nathanson³⁾ diese Reaction auf Benzal- und Aethyliden-Phtalid übertrug, gewann er β -Phenyl- bzw. β -Methyl-substituirtes α,γ -Diketohydrinden. Endlich stellte Ernst Schwerin⁴⁾ durch Einwirkung von Ketonen auf Phtalsäureester, ebenfalls in Gegenwart von Natriumalkoholat, die bis dahin noch unbekannten Ketoderivate des Diketohydrindens von der allgemeinen Formel:

dar, wo R einen beliebigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

¹⁾ W. Wislicenus, diese Berichte 20, 593 [1887], und Ann. d. Chem. 246, 347 [1888].

²⁾ S. Gabriel u. A. Neumann, diese Berichte 26, 951 [1893].

³⁾ Felix Nathanson, diese Berichte 26, 2576 [1893].

⁴⁾ Ernst Schwerin, diese Berichte 27, 104 [1894].

Lässt man Phtalylchlorid auf in Aether suspendirtes Natrium-acetylaceton einwirken, so verläuft die Reaction zum Theil in normaler Weise, d. h. unter Bildung von Phtalylaceton:

zum Theil aber anomal, indem das Säurechlorid auf das gebildete freie Acetylaceton einwirkt und unter Abspaltung von Salzsäure und Acetylchlorid Phtalyl-acetonen (Acetonen-phtalid) giebt:

welches sich sofort in β -Acetyl- α,γ -diketohydrinden umlagert:

während das Acetylchlorid in Essigsäure übergeht.

Experimenteller Theil.

Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natrium-acetylaceton.

Zu der nach bekannter Methode aus 20 g Acetylaceton und 4.65 g fein vertheiltem Natrium in 750 ccm absolutem Aether hergestellten Suspension von Natriumacetylaceton lässt man, während gleichzeitig tüchtig gerührt wird, 20.3 g Phtalylchlorid, verdünnt mit der doppelten Menge Aether, tropfenweise fliessen. Dabei färbt sich das Ganze langsam gelblich. Nach eintägigem Stehenlassen im Eisschrank filtrirt man den ausgeschiedenen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Aether aus und bringt ihn dann in anderthalb Liter Eiswasser. Dabei löst sich alles bis auf das gebildete Phtalyl-acetylaceton auf. Aus dem eingeeengten ätherischen Filtrat scheidet sich eine weitere Menge des letztgenannten Körpers ab. Gesamtausbeute 11–12 g. Krystallisirt man das Rohproduct aus Eisessig um, so erhält man, je nach der Menge des angewandten Lösungsmittels, weisse Nadeln oder rhombische Blättchen, die bei 129° schmelzen. Phtalylacetylaceton ist in den meisten gebräuchlichen organischen Solventien löslich, selbst in heissem Ligroin.

¹⁾ Ueber die Eigenschaften dieser äusserst interessanten Verbindung, welche sich, wie ich gefunden habe, den Methylen-substituirten 1.3-Diketonen ähnlich verhält, werde ich demnächst berichten.

Verfährt man zur Darstellung des Präparates so, dass man das Natriumacetylaceton durch Abnutschen vom Aether trennt und es in kleinen Portionen zu dem in Aether gelösten Phtalylchlorid hinzufügt, so lässt sich die Ausbeute an Phtalyl-acetylaceton um 3—4 g erhöhen.

0.189 g Sbst.: 0.346 g CO₂, 0.0557 g H₂O. — 0.1553 g Sbst.: 0.385 g CO₂, 0.061 g H₂O.

C₁₃H₁₀O₄. Ber. C 67.82, H 4.35.

Gef. » 67.89, 67.61, » 4.50, 4.4.

Die vom ausgeschiedenen Phtalylaceton abfiltrirte, gelbe, wässrige Flüssigkeit wurde, da sich durch Einleiten von Kohlensäure nichts abscheiden liess, mit Salzsäure übersättigt, wobei ein gelblich gefärbter Niederschlag ausfällt. Krystallisirt man ihn aus siedendem Alkohol um, so scheidet sich die Substanz in schönen, gelben, prismatischen Nadeln ab. Versetzt man die alkoholische Mutterlauge mit Wasser, so krystallisirt eine weisse Verbindung heraus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol in die gelbe übergeht. Beide schmelzen gleichmässig bei 110—110.5°. Der Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Körpers charakterisiren ihn als β-Acetyl-diketo-hydrinden (diese Berichte 27, 104 [1894]). Es löst sich in Eisessig, Alkohol, Benzol und Aether verhältnissmässig gut auf. Um stimmende Analysenzahlen zu bekommen, muss man ihn, fein verrieben, 3—4 Stunden im Trockenschrank bei 90° lassen.

0.1463 g Sbst.: 0.3763 g CO₂, 0.0524 g H₂O.

C₁₁H₈O₃. Ber. C 70.21, H 4.25.

Gef. » 70.15, » 4.02.

Molekulargewichtsbestimmung:

0.30925 g Sbst.: 31.3 g Benzol, 0.294° Gefrierpunktserniedrigung.

Ber. M 188. Gef. M 171.

Verarbeitung der ätherischen Lösung.

Nach Entfernung des aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen Phtalylacetylacetons wurde der Rest des Aethers auf dem Wasserbade abdestillirt. Es hinterbleibt eine braunrothe, nach Salzsäure riechende Flüssigkeit, aus der sich über Nacht derbe, dunkel gefärbte Krystalle abscheiden. Kocht man deren wässrige Solution mit etwas reiner Thierkohle, so erhält man schöne, weisse, derbe Nadeln, die bei 210—213° schmelzen, dann sublimiren und die Fluoresceïn- und Rhodamin-Reaction zeigen. Durch alle ihre Eigenschaften charakterisirt sich die Substanz als Phtalsäure.

Das braunrothe Filtrat wird der fractionirten Destillation unterworfen und besonders aufgefangen: 1. das um 120° herum Uebergehende und 2. der zwischen 130 und 140° siedende Theil.

Ersteres wurde mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge bis zur neutralen Reaction versetzt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, dann der Rückstand über freier Flamme völlig entwässert und das trockne Salz mit etwas arseniger Säure fein verrieben. Erhitzt man das Gemisch im Reagensrohr genügend hoch, so bildet sich das durch seinen widerwärtigen, betäubenden Geruch unverkennbare Kakodyloxyd, $[(\text{CH}_3)_2\text{As}]_2\text{O}$, wodurch das Vorhandensein von Essigsäure in Fraction 1 bewiesen worden ist.

In der zweiten konnte die Anwesenheit von Acetonylaceton auf folgende Art bestätigt werden. Bülow und Schlotterbeck¹⁾ hatten im Jahre 1899 die bis dahin bei der Kuppelung von Diazoniumsalzlösungen mit aliphatischen Componenten noch nicht constatirte Beobachtung gemacht, dass sich Acetylaceton nicht nur nach allen bekannten Methoden, sondern auch in stark salzsaurer Lösung mit *o*-, *m*- und *p*-Nitrodiazobenzol zu Combinationsproducten zusammenlegen lässt. Dementsprechend wurde Fraction 2 in Wasser aufgenommen, tüchtig durchgeschüttelt, filtrirt und zum Filtrat eine sorgfältig bereitete salzsaure Diazoniumlösung aus *m*-Nitrilanilin hinzugefügt. Dann lässt man das Gemisch bei 0° zwölf Stunden lang stehen. Während dieser Zeit hatte sich ein gelber, flockiger Niederschlag von $[m\text{-Nitrilanilin-azo-}]\text{acetylaceton}$ ausgeschieden, der aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Man erhält den Azokörper in orangefarbenen Blättchen, die bei 140° schmelzen, entsprechend den Bülow-Schlotterbeck'schen Angaben.

Es bilden sich also bei der Einwirkung von 1 Mol. Phtalylchlorid auf 2 Mol. Natrium-acetylaceton vor allen Dingen Phtalyl-acetylaceton und β -Acetyl- α,γ -diketohydrinden, dann aber auch in Nebenreaction: Phtalsäure und Essigsäure, und es wird 1 Mol. Acetylaceton zurückgewonnen.

671. C. Paal und Carl Koch: Ueber das 3,6-Dimethyl-pyridazin.

[Mittheilung aus dem pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]
(Eingegangen am 7. November 1904.)

Vor einiger Zeit haben C. Paal und J. Ueber²⁾ aus dem Basengemenge, welches bei der Verseifung des 3,6-Dimethyl-dihydropyridazin-dicarbonsäureesters mit Barythydrat entsteht, durch Oxydation mit Wasserstoffperoxyd und nachfolgende fractio-

¹⁾ Bülow und Schlotterbeck, diese Berichte 35, 2187 [1902].

²⁾ Diese Berichte 36, 497 [1903].