Überführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyclopentans;

von H. J. v. Liebig.

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

(Eingelaufen am 16. April 1914.)

Durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid auf Dibenzalaceton erhielten Vorländer und M. Schrödter¹⁾ die *Sulfonsäure eines acetylierten Ketoenols*, $C_{17}H_{14}O_2$, welches bei der Spaltung mit Alkali in der Hitze *Desoxybenzoin* neben *Acetophenon*, *Oxalsäure*, *Benzoessäure* und einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des α -Methylstilbens ergab.

Dies berechtigte zu der Annahme, daß das Dibenzalaceton bei der Reaktion in ein Derivat des Diphenylcyclopentans übergegangen war:

denn nur aus einem solchen können sich durch Spaltung Desoxybenzoin und Methylstilben bilden.

Vorländer und Schrödter wiesen darauf hin, daß das Ketoenol den Produkten nahestehen mußte, welche Japp und seine Mitarbeiter²⁾ aus Benzil und Aceton dargestellt haben.

Das Anhydracetonbenzil von Japp und das Ketoenol haben die gleiche Zusammensetzung $C_{17}H_{14}O_2$, zeigen aber ein gänzlich verschiedenes Verhalten:

Das Ketoenol krystallisiert aus Alkohol in farblosen

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1490 (1903); **37**, 1133 (1904) von Liebig, Diss. Halle a. S. 1904.

²⁾ Japp u. Miller, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 179 (1885). Japp u. Burton, Zentralbl. **1887**, 386. Japp u. Lander, ebenda **1896** II, 171; **1897** I, 596; **1901** II, 406.

Nadeln und schmilzt bei 177° ; es gibt eine schwarzviolette Eisenchloridreaktion. Als schwache Säure löst es sich in Alkalilauge auf, doch wenig in Sodalösung. Nach seiner Entstehungsweise ist es aufzufassen als ein Oxydationsprodukt des Dibenzalacetons.

Das Anhydracetonbenzil dagegen ist ein Kondensationsprodukt aus Aceton und Benzil:

es krystallisiert in gelben Nadeln; sein Schmelzpunkt liegt bei 147° ; es gibt *keine* Eisenchloridfärbung und ist in ätzendem oder kohlensaurem Alkali nicht löslich.

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Vorländer habe ich versucht, die Konstitution des Ketoenols aufzuklären.

Ich unterwarf es einer oxydativen Spaltung, zuerst durch Behandlung mit Chromsäure in heißer essigsaurer Lösung; später mit Kaliumpermanganat in kalter Acetonlösung: Beide Methoden lieferten neben Kohlensäure Oxalsäure, Benzoesäure, Benzil und *Desylessigsäure*,

Die Säure gibt beim Kochen mit Alkalilauge *Desoxybenzoïn*, Acetophenon, Benzoesäure und Oxalsäure.

Auf Grund der oxydativen Spaltung des Enols, der Überführung in Benzil und in Desylessigsäure ist erwiesen, daß bei der eigenartigen Reaktion mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure tatsächlich die beiden β -Kohlenstoffe des Dibenzalacetons miteinander in Verbindung getreten sind. Sodann darf man folgern, daß im Ketoenol das Methylen der Desylessigsäure enthalten ist:

Wenn das Ketoenol ein Derivat des Cyclopentans ist, so mußte es bei der Reduktion mit Jodwasserstoff den bei 47° schmelzenden Kohlenwasserstoff C₁₇H₁₈ liefern, welchen zuerst Japp und Burton¹⁾ aus Anhydracetonbenzil mittelst rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 130° erhielten, das *1,2-Diphenylcyclopentan*,

Es ist mir gelungen, durch Kochen des Enols mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor einen Kohlenwasserstoff C₁₇H₁₈ darzustellen, welcher nach Krystallform, Schmelzpunkt und Zusammensetzung mit dem Jappschen Kohlenwasserstoff vollkommen identisch ist. Zur Kontrolle wurde der Jappsche Körper aus Anhydracetonbenzil dargestellt und mit dem aus dem Ketoenol erhaltenen verglichen.

Die Schlußfolgerungen aus den Oxydations- und Reduktionsprodukten des Enols, die zur Annahme des Cyclopentanringes führten, konnten durch den Einwand, die Ringbildung sei möglicherweise durch die oxydierenden oder reduzierenden Agenzien erfolgt, in Frage gestellt werden. Daß die Verkettung der beiden β-Kohlenstoffe des Dibenzalacetons nicht sekundär bei Oxydation oder Reduktion des Enols entsteht, sondern im Molekül des Ketoenols an sich vorhanden ist, wurde durch besondere Versuche mit dem *Dibenzalaceton* festgestellt. Bei der Oxydation des Dibenzalacetons mit übermangansaurem Kali in Acetonlösung entsteht weder Benzil noch Desyllessigsäure, sondern Kohlensäure, Benzaldehyd, Benzoessäure, und bei der Reduktion des Ketons mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bildet sich, nach Versuchen von G. Metge²⁾, keine Spur des bei 47° schmelzenden Diphenylcyclopentans.

¹⁾ Zentralbl. 1887, 386. Japp und Burton, ebenda 1896 II, 171; Chem. News 73, 253 (1896); Journ. chem. Soc. 51, 423 (1887); 71, 131 (1897).

²⁾ Diss. Halle a. S. 1904.

Das Gesamtverhalten des Ketoenols, seine Eigenschaften als schwache Säure, seine Beziehungen zum Benzil und der Desylessigsäure, sowie zum Anhydracetonbenzil kann man durch folgende Formel zum Ausdruck bringen:

Das Enol-Hydroxyl ist, wie zu erwarten, sehr reaktionsfähig. Man kann es acetylieren, benzoylieren, mit Anilin zu einem Anilid umsetzen, usw. Die *Monoacetylverbindung des Enols*, die schon Vorländer und Schrödter dargestellt haben, erhielt ich sowohl durch Erhitzen des Enols mit Acetylchlorid, wie auch durch Schütteln der alkalischen Enollösung mit Essigsäureanhydrid. Merkwürdigerweise gewann ich zwei isomere *Monobenzoyl-derivate*. Das eine (feinste Nadelchen, hochschmelzend) entsteht aus Enol und Benzoylchlorid bei 100°; das andere (monokline Prismen, tiefschmelzend) erhält man beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann. Beide Benzoate lassen sich durch alkoholisches Kali leicht verseifen unter Abspaltung von Benzoesäure, und entsprechen vielleicht den möglichen zwei tautomeren Formen des Enols:

Das in der Strukturformel neben CO stehende *Methylen* läßt sich durch Kondensation des Enols mit *Benzaldehyd* in Gegenwart alkoholisch-wäßriger Kalilauge nachweisen; ich erhielt eine *Benzalverbindung*,

welche, ihrer Struktur entsprechend, stärker sauer ist, als das Enol selbst.

Durch Acetylierung der Benzalverbindung verschwinden die sauren Eigenschaften und die Eisenchloridfärbung:

Als Keton reagiert das Ketoenol mit *Hydroxylamin*; die nach den gebräuchlichen Oximierungsmethoden dargestellten Substanzen sind *amorph* und besitzen nicht die Eigenschaften normaler Oxime; ihr stark saurer Charakter weist auf die Bildung einer komplexen Hydroxamsäure hin.

Aus der oben aufgestellten Dionformel muß man entnehmen, daß die Verbindung als Orthodiketon imstande ist, mit Orthodiaminen (Phenylendiamin, Toluylendiamin) Chinoxalinderivate zu bilden. Wider Erwarten konnten jedoch Kondensationsprodukte mit o-Phenylendiamin bisher *nicht* isoliert werden.

G. Metge hat nachgewiesen, daß *das primäre Reaktionsprodukt aus Dibenzalacetone, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure* bereits den Cyclopentanring enthält. Der *Schwefligsäureverbindung des acetylierten Ketoenols*, deren Salze leicht zu isolieren sind, könnte man folgende Konstitution zuerteilen:

Die Salze liefern bei der Reduktion mit Jodwasserstoff Diphenylcyclopentan, mit Natriumamalgam ein Zwischenprodukt, ein *Keton* $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$, wahrscheinlich von der Formel

Das Keton wird auch aus dem Ketoenol bei gemäßigter Reduktion gebildet und ergibt schließlich mit Jodwasserstoff Diphenylcyclopentan. Die Annahme, daß der Ring bei der Spaltung der Schwefligsäureverbindung durch Alkalien sekundär entsteht, ist durch Gewinnung des gleichen Reduktionsproduktes aus der Schwefligsäureverbindung und aus dem Ketoenol als hinfällig erwiesen.

Gegen die oben stehende Konstitution der acetylierten Schwefligsäureverbindung muß indessen angeführt werden, daß es Metge nicht gelang, die Salze der Verbindung synthetisch durch Einwirkung von sauerem, schwefligsaurem Alkali auf die Acetylverbindung des Ketoenols darzustellen.

Auch umgekehrt, durch Verseifung der Schwefligsäureverbindung mit gelinde wirkenden Mitteln, wie Natriumacetat, Zinkoxyd, Natriumäthylat u. a., war keine Beziehung zum acetylierten Ketoenol aufzufinden, denn beide Gruppen, COCH_3 und SO_3M , werden ziemlich gleichzeitig aufgespalten. Das Acetyl hat demzufolge in der acetylierten Schwefligsäureverbindung und im acetylierten Ketoenol eine verschiedene Funktion, vielleicht

Unaufgeklärt bleibt durch die vorstehende Untersuchung, auf welchem Wege die eigenartige Umwandlung des Dibenzalacetons in das Ketoenol bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid vor sich geht.

Die Verknüpfung der beiden β -Kohlenstoffatome des Ketons kann entweder die Folge einer direkten Additionsreaktion:

oder einer Oxydationsreaktion sein:

Möglicherweise wirkt auch die Schwefelsäure derart, daß sie sich anfangs an die Doppelbindungen des Dibenzalacetons anlagert und dann in anderer Weise wieder abspaltet, z. B.

Das kondensierte Keton wird dann von der Schwefelsäure oxydiert:

Gegen die direkte *Additionsreaktion* spricht die Tatsache, daß Dibenzalaceton, in Berührung mit konz. Schwefelsäure, *ohne* Essigsäureanhydrid, *unverändert* bleibt.¹⁾

Zugunsten der Oxydationsreaktion ist anzuführen, daß die Verknüpfung zweier Benzalreste zu Benzilderivaten durch Oxydation wiederholt beobachtet worden ist, z. B. der Übergang von Benzalphenylhydrazon in Benzilosazon.²⁾

Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus verschiedenen Brom-Additionsprodukten des Dibenzalacetons führt nach Versuchen von Th. Hellthaler nicht zu einer ringförmigen Verkettung der β -Kohlenstoffatome des Ketons.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure auf Dibenzalaceton.

Zu einer Mischung von 50 g feinzerriebenem reinem Dibenzalaceton und 125 g Essigsäureanhydrid läßt man

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1481 und 1484 (1903).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **29**, Ref. 863 (1896); **31**, 1249 (1898).

unter fortwährendem Rühren und bei Außenkühlung mit Eis allmählich 60 g konz. Schwefelsäure fließen. Das Keton löst sich nach Zusatz der ersten Tropfen Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe auf. Man regelt den weiteren Zusatz der Schwefelsäure so, daß sich die Mischung nicht über 25° erwärmt. Gibt man die Schwefelsäure zu schnell hinzu und erwärmt die Mischung zu stark, so geht die rote Farbe in dunkelbraun mit grüner Fluoreszenz über, unter Bildung harziger Zersetzungsprodukte. In der Kälte bildet sich ein mehr oder weniger dicker Krystallbrei der Verbindung aus Dibenzalacetone + 2H₂SO₄, welche sich etwa bis zum Verbrauch des ersten Drittels der Schwefelsäure vermehrt, dann aber häufig schon während des Zusatzes des Restes der Säure unter Schwefeldioxydentwicklung zu einer klaren, rotbraunen, sirupartigen Flüssigkeit auflöst. Diese muß in kaltem Wasser klar löslich sein; andernfalls tut man gut, sie in verschlossener Stöpselflasche 2—3 Stunden zu schütteln, wobei sehr bald vollständige Lösung eintritt, welche die freie *acetylierte Schweflige Säure-Verbindung* des *Diphenylcyclopentenolons* enthält:

Die angewandten Mengen der Reagenzien haben sich erfahrungsgemäß als brauchbar erwiesen; sie entsprechen 1 Mol. Keton, ungefähr 5 Mol. Essigsäureanhydrid und 3 Mol. Schwefelsäure. Daß dieser große Überschuß der beiden letzteren im Vergleich zur Menge des Ketons nicht unbedingt zum Zustandekommen der Reaktion erforderlich ist, zeigt ein Versuch, bei dem auf 1 Mol. Dibenzalacetone etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid und kaum 1½ Mol. Schwefelsäure in Anwendung kamen, und bei dem das gleiche Reaktionsprodukt, allerdings unter starker Verharzung, gebildet wurde.

Auch das mit Essigsäureanhydrid befeuchtete orangefarbene Hydrosulfat des Dibenzalacetons verwandelt sich ohne Zugabe einer weiteren Menge Schwefelsäure nach mehrtägigem Aufbewahren im Exsiccator in die wasser-

lösliche Schwefligsäureverbindung. Es genügt also schon eine kleine Menge Essigsäureanhydrid zur Herbeiführung der Reaktion.

*Kaliumsalz der acetylierten Schwefligsäureverbindung des
Diphenylcyclopentenolons,*
 $(\text{CH}_3\text{CO})\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2(\text{H}.\text{SO}_3\text{K}).$

Zur Darstellung des Kaliumsalzes läßt man die oben gewonnene Lösung aus 50 g Dibenzalaceton, welche die acetylierte Schwefligsäureverbindung des Diphenylcyclopentenolons enthält, in eine mittelst Salz-Eis-Kältemischung gekühlte Auflösung von 270 g Kaliumcarbonat in 600 ccm Wasser allmählich unter Rühren einfließen. Das Kaliumsalz scheidet sich sofort als gelbbrauner Niederschlag aus; es ist schwerer löslich und daher zur Abscheidung besser geeignet, als das von Vorländer und Schrödter näher untersuchte Natriumsalz. Es wird auf großen Porzellannutschen abgesaugt und zur Entfernung des Alkalis mit wenig Wasser gewaschen. Gewicht des an der Luft getrockneten rohen Salzes 80—90 g.

Die Reinheit des Salzes läßt bisweilen zu wünschen übrig; harzige Bestandteile, rote Flocken, gaben Anlaß zur Bildung brauner schmieriger Niederschläge. Zum Umkrystallisieren wurden 30 g Kaliumsalz, welches nicht alkalisch reagieren darf, in 400 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus der gelben filtrierten Lösung scheidet sich das Salz in feinen, farblosen Nadeln als voluminöser Niederschlag ab. Will man das rohe Salz, um Verluste zu vermeiden, nicht auswaschen, so führt man das erste Umkrystallisieren mit essigsäurehaltigem Wasser aus. Das Kaliumsalz enthält 1 Mol. H_2O .¹⁾ Von anderen Salzen, welche G. Metge²⁾ analysiert hat, seien erwähnt:

¹⁾ Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1493 (1903).

²⁾ Dissert. Halle a. S. 1904.

Bariumsalz $(C_{19}H_{17}O_6S)_2Ba + 4$ bis 5 Mol. H_2O , nach dem Trocknen bei $100-120^\circ$.

Calciumsalz $(C_{19}H_{17}O_6S)_2Ca + 5$ Mol. H_2O , farblose Nadeln, in Wasser schwer löslich.

Zinksalz $(C_{19}H_{17}O_6S)_2Zn + 3H_2O$, glänzende Nadeln, aus heißem Wasser gut krystallisierbar.

Darstellung des Ketoenols; Diphenylcyclopentenolon,

Zur Enolbereitung muß das rohe Kaliumsalz (80 bis 90 g) in Lösung gebracht werden.

Man übergießt es zuerst mit einem Liter heißen Wassers, schlämmt es unter sorgfältigem Zerreiben fein auf, und säuert mit Essigsäure schwach an; man setzt noch 3—4 Liter siedendes Wasser hinzu, und kocht unter fortwährendem Rühren auf, so daß eine klare, dunkle Lösung entsteht. Ohne das Sieden zu unterbrechen, gibt man dann allmählich eine Lösung von 75 g Krystalsoda in 200 ccm Wasser hinzu und kocht einige Minuten: alsbald scheidet sich das Ketoenol in goldbraun schimmernden Schuppen krystallinisch aus; die heiße Flüssigkeit wird dann mit Eisessig angesäuert, wobei Schwefeldioxyd entweicht. Nach dem Erkalten saugt man das Enol ab, wäscht es und trocknet es auf Tontellern. Ausbeute: etwa 32 g lufttrocknes Enol aus 50 g Dibenzalaceton, d. i. 60 Proz. der Theorie.

Mitunter scheidet sich nach längerem Stehen noch etwas Enol aus den Mutterlaugen ab. Kaliumsalz aus schlechter Sulfosäure läßt viel Harz beim Aufkochen mit Wasser ungelöst. Gießt man von den Schmieren ab und kocht dann die Lösung mit Soda, so gewinnt man nur wenig unreines Enol.

Aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, krystallisiert das Ketoenol in farblosen Nadeln. Schmelzp. 176° . Sehr schön krystallisiert es aus Eisessig in langen Nadelbüscheln, und aus Aceton, dem ein wenig Wasser zugesetzt ist, in Spießen, aus Schwefelkohlenstoff in kleinsten Nadelchen.

Das Enol löst sich leicht in stark verdünnter Kalilauge, weniger in Natronlauge, spurenweise in Soda-lösung.

Es reduziert beim Kochen ammoniakalische Silber-lösung, aber nicht Fehlingsche Lösung.

Die alkoholische Lösung des Enols wird durch Eisen-chlorid dunkelviolett gefärbt.

Zu allen Versuchen wurde das Enol so, wie es durch Spaltung des Kaliumsalzes gewonnen war, ver-wendet, ohne weitere Reinigung durch Umkrystallisieren: ein hellgraubraunes Pulver, das auf dem Platinblech restlos verbrennt.

Benzoylverbindungen des Diphenylcyclopentenolons.

Je nach der Art der Benzoylierung bilden sich ver-schiedene Benzoylderivate:

a) Die Lösung von 1 g Enol in 8prozentiger wäß-riger Kalilauge wurde bei stetem Überschuß des Alkalis mit 2—3 g Benzoylchlorid unter Abkühlung geschüttelt. Es entstanden schleimige Niederschläge, die sich schwer filtrieren ließen. Das so erhaltene Benzoat (3 g aus 7 g Enol) ist nach dem Trocknen äußerst leicht löslich in Alkohol.

Es wurde in wenig warmem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle aufgenommen, filtriert, und bei langsamem Verdunsten des Weingeistes zur Krystallisation ge-bracht: große, farblose Prismen, die an der Wand des Glases in Rosetten anschießen; es schmilzt bei 124° (Er-weichen bei 119°).

Die Verbindung ist nicht löslich in Alkalilauge und gibt keine Eisenchloridfärbung.

- I. 0,2167 g gaben 0,6438 CO_2 und 0,1051 H_2O .
 II. 0,2041 g „ 0,6031 CO_2 „ 0,0964 H_2O .
 III. 0,2476 g „ 0,7315 CO_2 „ 0,1180 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_3$	I	II	III
C	81,3	81,0	80,6	80,6
H	5,1	5,4	5,3	5,3

0,2911 g gaben, gelöst in 12,19 g Benzol, eine Gefrierpunkts-
erniedrigung von $0,381^{\circ}$.

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_3$	Gef.
Molgew.	354	320

Verseifung des Benzoats. Die Lösung von etwa 0,5 g Benzoat in 250 ccm Alkohol, dem einige Kubikzentimeter 50 prozentiger Kalilauge zugesetzt waren, blieb in verschlossener Flasche 14 Tage stehen. Nach dem Abdunsten des Alkohols entsteht ein rotbrauner Niederschlag des in der alkalischen Flüssigkeit schwer löslichen Kaliumsalzes des Enols.

Man löst den Niederschlag in Wasser und fällt mit Essigsäure das Enol aus, welches an seinem Schmelzpunkt und an der Eisenchloridfärbung leicht zu erkennen ist. Benzoesäure ist im alkalischen Filtrat nachzuweisen.

b) Die Mischung von je 1 g (1 Mol.) Enol und 2 g (3 Mol.) Benzoylchlorid wurde eine Stunde im Wasserbad erhitzt bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion.

Die harte, braune Masse wurde sodann mit kalter verdünnter Kalilauge zur Entfernung der Benzoesäure verrieben. Dem Reaktionsprodukt haftet, auch nach sorgfältigem Auswaschen, etwas braunes Harz an; man entfernt dies mit wenig kaltem Weingeist. Wenn man dann den Körper aus kochendem Weingeist, in dem er schwer löslich ist, unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, erhält man die Verbindung in feinsten seidenweichen, weißen Nadelchen; Schmelzp. 173° ; unlöslich in Kalilauge; gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; erhalten 3 g Benzoat aus 8 g Enol.

I.	0,1532 g	gaben	0,4567 CO_2	und	0,0781 H_2O .
II.	0,1057 g	„	0,3113 CO_2	„	0,0546 H_2O .
III.	0,1879 g	„	0,5592 CO_2	„	0,0907 H_2O .

	Ber. für		Gef.	
	$C_{24}H_{18}O_3$	I	II	III
C	81,29	81,3	80,3	81,1
H	5,08	5,7	5,7	5,4

0,2527 g gaben, gelöst in 13,08 Benzol, eine Gefrierpunkts-
erniedrigung von 0,297°.

Ber. für $C_{24}H_{18}O_3$	Gef.
Molgew. 354	332

0,5 g der hochschmelzenden Verbindung wurden mit alkoholischem Kali ebenso behandelt, wie das isomere tiefschmelzende Benzoat. Nach dem Verdunsten des Alkohols blieb in der stark alkalischen Flüssigkeit ein braunroter, flockiger Niederschlag zurück, aus dessen wäßriger Lösung mit Essigsäure flockiges Enol ausfällt; Schmelzp. 172°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol.

Das stark alkalische Filtrat enthielt Benzoesäure.

Acetylverbindung des Diphenylcyclopentenolons.

Da das Ketoenol isomere Benzoate liefert, so wurde auch die Acetylierung nach verschiedenen Methoden durchgeführt. Jedoch ergaben sich hier weder bei der direkten Acetylierung durch Erwärmen des Ketoenols mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, noch bei der Acetylierung des in wäßrig-alkalischer Lösung befindlichen Ketoenols isomere Acetylprodukte. Die bereits von Vorländer und Schroedter beschriebene Acetylverbindung schmilzt bei 143—144°.

Benzaldiphenylcyclopentenolon¹⁾,

Die Lösung von 1 g Enol und 2,5 g Benzaldehyd in verdünntem Weingeist wird mit 1—2 ccm 10 prozentiger Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Kondensation ist in wenigen Stunden beendet; man säuert die orange Lösung mit Essigsäure an und verjagt Alkohol und Reste von Benzaldehyd mit Wasser-

¹⁾ Vgl. F. W. Gray, Trans. Chem. Soc. 95, 2138 (1909).

dampf; die ausgefällte Benzalverbindung ist nach dem Trocknen ein hellgelbes, sandiges Pulver. Ausbeute 1,3 g.

Die Verbindung gibt in alkoholischer Lösung eine schwarzbraune Eisenchloridfärbung, ist löslich in ätzendem und kohlensaurem Alkali mit orangeroter Farbe; mit konz. Schwefelsäure entsteht eine scharlachrote Lösung. Sie ist schwer löslich in Chloroform und Alkohol und krystallisiert daraus in feinen, glänzenden, gelben Nadeln; Schmelzp. 223—224°.

0,0936 g gaben 0,2921 CO₂ und 0,0468 H₂O.

	Ber. für C ₂₄ H ₁₈ O ₂	Gef.
C	85,20	85,11
H	5,32	5,56

Die Substanz ist schwer verbrennlich; bei einigen Analysen habe ich den Kohlenstoffgehalt um 1 Proz. zu niedrig gefunden.

Acetylderivat der Benzalverbindung.

Nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid gewinnt man aus der Lösung der Benzalverbindung durch Verdünnen mit Wasser das Acetat als feinen, gelblichen Niederschlag; — unlöslich in Alkalilauge, leicht löslich in Alkohol; es krystallisiert in nahezu farblosen, anscheinend rhombischen Tafeln, Schmelzp. 149°; es gibt keine Eisenchloridfärbung. Es wird durch Kochen mit Alkalilauge sofort verseift, auch tritt die Eisenchloridfärbung des Benzalenols beim Erhitzen der alkoholischen Lösung auf.

Benzoyliert man nach Baumann-Schotten, so erhält man ein nahezu farbloses Benzoylderivat, das sich wie die Acetylverbindung verhält.

Anilid des Diphenylcyclopentenols.

Die Lösung von 1 Tl. Enol in 8 Tln. Anilin wurde 8 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt; beim Einrühren in verdünnte Salzsäure schied sich ein schmieriger Niederschlag aus, der zu einem dunklen körnigen Pulver eintrocknete; durch wiederholtes Umkrystallisieren aus

Benzol mit Kohle erhielt ich das Anilid in gelblich weißen, feinen Nadelchen, Schmelzp. 133° , unlöslich in Alkalilauge; es gibt keine Eisenchloridfärbung.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Enol.

Läßt man die Lösung von etwa 1 g Enol und 1 g Phenylhydrazin in 20 ccm Chloroform einige Tage im verschlossenen Glase stehen, so kann man eine Abscheidung von Wassertropfen beobachten, die auf dem Chloroform schwimmen; aus der dunkelbraunen Lösung wird dann durch Eisessig ein gelbes Hydrazon gefällt. — Vermeidet man einen Überschuß an Chloroform, so scheiden sich mitunter aus der Lösung selbst nach einigen Tagen gelbe Nadelchen aus; durch Konzentrieren gewinnt man eine größere Menge des krystallinischen Hydrazons, das nach dem Auswaschen mit wenig Eisessig bei 175 — 180° schmilzt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf das Enol.

Man läßt die Lösung von 1 Mol. Enol und 5 Mol. Hydroxylaminhydrochlorid in stark verdünnter Kalilauge einige Tage stehen; dann wird die schwachgefärbte Lösung, der man noch etwas Wasser zugesetzt hat, filtriert und mit Salzsäure unter Kühlung angesäuert; es scheidet sich ein schneeweißer Niederschlag in dichten Flocken aus; er trocknet zu einem hellen, feinen Mehl, Schmelzp. 162° , unter Zersetzung; erhalten: aus 1 g Enol 0,7—0,8 g. Ich habe den Körper aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel krystallinisch erhalten können.

0,0942 g	gaben	7,0 ccm	Stickgas	bei	10°	u.	748,5 mm	Druck.
0,1997 g	„	14,8 ccm	„	„	$9,2^{\circ}$	„	754 mm	„
	Gef.		N:		8,8		8,8.	

Die Zahlen deuten auf eine Verbindung mit 2 Mol. Hydroxylamin hin, doch ist die Zusammensetzung nicht genau ermittelt worden, da die Einheitlichkeit der Substanz fraglich war.

Die Verbindung löst sich außerordentlich leicht in Sodalösung auf, reduziert Fehlingsche Lösung nicht, sondern gibt damit ein graugrünes Kupfersalz, das selbst beim Kochen nicht verändert wird; in Säuren ist sie nicht, oder schwer löslich; mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung entsteht eine tiefgrüne Färbung, die nach einiger Zeit in dunkelbraun übergeht.

Versuche mit o-Phenylendiamin führten zu keinem Kondensationsprodukt. Wenn man molekulare Mengen Enol und Diamin in essigsaurer¹⁾ oder alkoholischer Lösung im Wasserbad erwärmt oder kocht, und die Reaktionsprodukte dann untersucht, so gewinnt man aus den braunen Gebilden das Ketoenol wieder zurück, das durch Krystallform, Schmelzpunkt, Alkalilöslichkeit und Eisenchloridreaktion erkennbar ist.

Oxydation des Diphenylcyclopentenolons mit Permanganat in Acetonlösung.

Die Lösung von 6 g Enol in 1 Liter reinen Acetons, das durch Kochen über Permanganat von oxydablen Substanzen befreit ist²⁾, wird unter Eiskühlung allmählich mit etwa 7 g staubfeinem Permanganat versetzt; das Permanganat löst sich leicht auf; anfangs verschwindet die rotviolette Tönung rasch, später langsamer.

Wenn die Färbung nach einer halben Stunde noch besteht, ist die Oxydation beendet, dieser Punkt ist nach etwa 10 Stunden erreicht.

Man filtriert dann vom Manganhyperoxyd ab und wäscht mit Aceton nach; der Manganschamm, der die sauren Oxydationsprodukte in Form ihrer Kaliumsalze enthält, wird mit Wasser ausgelaugt; beim Ansäuern der Laugen mit Salzsäure erhält man ein Gemisch der Rohsäuren (hauptsächlich Benzoesäure), die mit Äther aus-

¹⁾ Hinsberg, diese Annalen **237**, 327 (1887)

²⁾ F. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 501 (1901).

gezogen oder auch abfiltriert werden können. Die Acetonlösung destilliert man ab; der Rückstand, Benzil, ist mehr oder weniger verharzt. Ausbeute aus 30 g Enol 8 g Säuregemisch, 5 g rohes Benzil.

Gewinnung von Desylessigsäure aus dem Säuregemisch.

Die Säuren werden so lange mit Wasser ausgekocht, bis die Auszüge beim Erkalten sich nicht mehr trüben. Auf diese Weise wird die Benzoessäure entfernt.

Die braunen, harzigen Körner, die zurückbleiben, sind in acetonhaltigem Wasser leicht löslich. Kocht man die Lösung, um das Aceton zu verdampfen, bis zum Auftreten einer feinen Trübung und läßt ganz allmählich erkalten, so krystallisieren schön ausgebildete Doppelpyramiden von Desylessigsäure aus. Erhalten 4 g aus 8 g Säuregemisch stark: lichtbrechende Krystalle, die Oktaedern in hohem Grade gleichen. Schmelzp. 158 bis 160°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 162—163°.

0,2623 g gaben 0,7237 CO₂ und 0,1389 H₂O.

0,2370 g „ 0,6548 CO₂ „ 0,1248 H₂O.

0,2195 g „ 0,6061 CO₂ „ 0,1180 H₂O.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ O ₃		Gef.	
C	75,60	75,24	75,36	75,32
H	5,50	5,88	5,85	5,97

0,1097 g Säure in wäßriger Acetonlösung erforderten 4,82 ccm Barytwasser (F. 0,1015); 0,0994 g brauchten 4,05 ccm (F. 0,1015).

	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ O ₃		Gef.
Äqu. Gew.	254	224	242

Das *Silbersalz* habe ich aus der neutralen Lösung des Bariumsalses mit Silbernitrat ausgefällt; schneeweiß, flockiger Niederschlag.

0,1397 g hinterließen nach dem Glühen 0,0412 Ag, d. i. 29,49 Proz. Ag.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₄ O ₃		Gef.
Äqu. Gew.	254		259

Natriumsalz. In einem Tropfen Sodalösung löst sich ein Körnchen der Säure rasch auf, beim Reiben mit einem Glasstab entsteht sofort ein Brei perlmutter-

glänzender, feiner Schuppen des Na-Salzes, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist.

Zur Identifizierung wurde die Säure nach J. Thiele¹⁾ in die beiden Lactone verwandelt und mit der aus Natriumdesoxybenzoin und Bromessigester²⁾ dargestellten Desylessigsäure verglichen.

Gewinnung von Benzil.

Das Rohbenzil von der Oxydation des Ketoenols mit Permanganat, ein etwas harziges, hellbraunes, nach Acetophenon riechendes Produkt, läßt sich aus Aceton oder aus Alkohol umkrystallisieren; feine, gelbe Nadeln oder Prismen; Schmelzp. 96—97°. Das Benzil wurde, um dessen gewiß zu sein, in das bei 232° schmelzende Osazon, ferner in Benzilsäure (Schmelzp. 150°) verwandelt.

Aus stark verharzten Produkten der Oxydation habe ich das Benzil mit Wasserdampf isoliert; merkwürdigerweise ist es dann fast farblos, schmilzt bei 93—94°, gibt das gewöhnliche Osazon. Die Eigenschaft des Benzils, mit Wasserdämpfen, wenn auch nur in geringem Maße, flüchtig zu sein, ist bisher noch nicht beobachtet worden.

Verhalten der Desylessigsäure gegen Kalilauge.

Vorländer und Schrödter³⁾ erhielten beim Kochen des Enols (20 g) mit *verdünnter Kalilauge* Desoxybenzoin (5 g) und Acetophenon (1,2 g); ich habe dieselben Produkte auch aus Desylessigsäure gewonnen, daneben auch Oxalsäure und Benzoessäure. Man kann demnach für die Zersetzung des Ketoenols eine oxydative, hydrolytische Aufspaltung zu Desylessigsäure und eine weitere Zersetzung dieser Säure annehmen.

¹⁾ Diese *Annalen* **306**, 196 (1899) und **319**, 164 (1901).

²⁾ Knoevenagel, *Ber. d. d. chem. Ges.* **21**, 1350 (1888); J. Thiele, diese *Annalen* **319**, 163 (1901).

³⁾ a. a. O.

Kochen des Enls mit *konz. Kalilauge* führt, nach Vorländer und Schrödter¹⁾, zu einem ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{14}$, dem α -Methylstilben. Desylessigsäure wird unter diesen Umständen hauptsächlich in Benzoesäure verwandelt, wie ich beobachtet habe. Doch kann das Methylstilben durch Spaltung des Ketoenls neben Oxalsäure entstehen:

a) 4 g Desylessigsäure wurden in einer Kupferflasche mit 200 g 15 prozentiger *Kalilauge* 6½ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die nachfolgende Wasserdampfdestillation ergab in 1½ Liter Destillat 0,46 g Desoxybenzoin als flockig krystallinischen Niederschlag. Das von dem Keton befreite Destillat wurde mit essigsaurer Phenylhydrazinlösung geschüttelt; nach 12 stündigem Stehen hatte sich Acetophenonphenylhydrazon in feinen, gelblichen Krystallschuppen abgeschieden, die nach einigen Stunden auf dem Tonteller zu einem braunen Harz zerflossen. Aus der alkalischen Flüssigkeit in der Flasche erhielt ich durch Ansäuern und Ausäthern 1,72 g Benzoesäure; in den ausgeätherten sauren Mutterlaugen wurde nach Zugabe von Natriumacetat die Oxalsäure als Kalksalz gefällt; 0,22 g CaO zeigten an: 0,35 g Oxalsäure.

Im ganzen gewonnen aus 4 g Desylessigsäure: 1,72 g Benzoesäure, 0,35 g Oxalsäure, 0,46 g Desoxybenzoin, neben einer nicht gewogenen Menge Acetophenon.

b) 2 g Desylessigsäure wurden in der Kupferflasche mit 125 g 49 prozentiger *Kalilauge* gekocht und gleich-

¹⁾ a. a. O.

zeitig mit Wasserdämpfen destilliert. In den ersten 200 ccm Destillat waren nur Spuren von Desoxybenzoin enthalten; weitere 100 ccm Kondenswasser blieben klar; dagegen erhielt ich diesmal 1,89 g nahezu reine Benzoesäure; berechnet 1,92 g. Oxalsäure konnte kaum nachgewiesen werden, Acetophenongeruch undeutlich. Bei einem anderen Versuch lieferten 2 g Desyllessigsäure und 50 ccm 50 prozentiger Kalilauge nach 17 stündigem Erhitzen unter Rückfluß ebenfalls nur ganz wenig Desoxybenzoin neben 0,75 g Benzoesäure.

Reduktion des Diphenylcyclopentenolons mit Jodwasserstoff;

Diphenylcyclopentan, $C_{17}H_{18}$.

Ich habe den von F. Japp und seinen Mitarbeitern beschriebenen Kohlenwasserstoff¹⁾ durch Erhitzen des Ketoenols mit rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,96) im Rohr auf 130° und auch durch Kochen mit konz. Säure (spez. Gew. 1,7), am Rückflußkühler erhalten; die letztere Methode ist weit bequemer als die erstere.

10 g Enol und 10 g roter Phosphor werden in einem Kölbchen mit einem großen Überschuß, etwa 100 ccm konz. Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) gemischt. Man gibt Bimssteinstückchen hinzu, verbindet das Kölbchen mittelst Asbestpfropfens mit einem Rückflußkühler und erhitzt zum gelinden Sieden über möglichst kleiner Flamme; nach 14 Stunden ist die Reaktion beendet; mitunter ist ein krystallinisches Sublimat im Kühlrohr; in der hellen sirupösen Flüssigkeit ist ein weiches rotes Harz suspendiert, man gießt ab und destilliert das Harz

¹⁾ Journ. chem. Soc. 51, 423 (1887); 71, 130 (1897); 79, 1023 (1901); Zentralbl. 1887, 386; 1896 II, 171; 1897 I, 596; 1901 II, 406 u. 579.

mit Wasserdämpfen.¹⁾ Mit dem Kondenswasser gehen farblose Öltröpfchen über, die in der mit Eis gekühlten Vorlage zu weißen, krystallinischen Flocken erstarren. Die Destillation wird so lange fortgesetzt, bis nichts mehr übergeht. Ausbeute aus 10 g Enol etwa 6 g Kohlenwasserstoff, d. i. 68 Proz. der Theorie.

Der Körper ist fast rein, Schmelzp. 45° . Er krystallisiert aus Alkohol in farblosen, langen, flachen Nadeln, Schmelzp. 46° .

Der Kohlenwasserstoff ist mit dem von Japp beschriebenen und nach dessen Verfahren aus Anhydracetonbenzil auch von mir dargestellten Produkte vollkommen identisch.

0,2783 g gaben 0,9370 CO_2 und 0,2154 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$	Gef.
C	91,87	91,81
H	8,13	8,60

0,3602 g gaben in 16,6 Benzol $0,515^{\circ}$ Gefrierpunktserniedrigung.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$	Gef.
Molgew.	222	215

Gelegentlich einiger Versuche mit dem Kohlenwasserstoff $\text{C}_{17}\text{H}_{18}$ erhielt ich eine aus Eisessig in feinen, rhombischen Blättchen krystallisierende *Tetranitroverbindung*, Schmelzp. 217° unter Zersetzung.

Man trägt den feinzerriebenen Kohlenwasserstoff unter Rühren allmählich in eiskalte rauchende Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) ein, worin er sich auflöst. Beim Eingießen in viel Wasser wird die Verbindung in weißen Flocken ausgefällt. Ausbeute theoretisch.

Aus Salpetersäure krystallisiert der Körper in langen Nadeln.

0,1190 g gaben 13,75 ccm feuchtes Stickgas bei $10,5^{\circ}$ und 769 mm Druck.

¹⁾ Die Wasserdampfdestillation ist viel weniger umständlich, als die Vakuumdestillation, welche Japp angibt.

0,1533 g gaben 17,70 ccm feuchtes Stickgas bei 10,3° und 765,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{14}(NO_2)_4$	Gef.
N	13,93	13,97 13,91

*Reduktion der acetylierten Schwefligsäureverbindung des
Diphenylcyclopentenolons mit Jodwasserstoff;*

nach Versuchen von G. Metge.¹⁾

Man erhitzt eine Mischung von 5 g Kaliumsalz mit 5 g rotem Phosphor und 20 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure am Rückflußkühler zum Sieden. Die Abspaltung und Reduktion der schwefligen Säure macht sich bald durch Entweichen von Schwefelwasserstoffgas bemerkbar. Nach 4—5 stündigem Sieden läßt man die Mischung erkalten, befreit das aus rotem Phosphor und organischen Substanzen bestehende Gemenge von der überstehenden saueren Flüssigkeit und destilliert es mit Wasser, um das *Diphenylcyclopentan* mit Wasserdampf überzutreiben. Der Kohlenwasserstoff sammelt sich in farblosen, bald erstarrenden Tropfen in der Vorlage und krystallisiert aus Alkohol in langen, weißen Nadeln; Schmelzp. 47°; er ist identisch mit dem von Japp gewonnenen und oben beschriebenen Diphenylcyclopentan.

Reduktion des Kaliumsalzes der acetylierten Schwefligsäureverbindung und des Diphenylcyclopentenolons mit Natriumamalgam;

nach Versuchen von G. Metge.

30 g rohes *Kaliumsalz* wurden in einem Liter Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure durch Erwärmen gelöst. Nach der Filtration und Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde die klare gelbbraune Flüssigkeit in einen hohen Porzellanbecher gegossen und unter stetem Durchleiten eines sehr starken Kohlensäurestromes mit etwa 300 g 3 prozentigem Natriumamalgam, das nach

¹⁾ Dissert. Halle a. S. 1904.

und nach in bohngroßen Stücken zugesetzt wurde, reduziert. Unter Bildung von Schwefelwasserstoff vollzog sich die Reaktion in etwa 2 Stunden. Es schied sich ein schmutziggrauer sandiger Körper in wechselnder Menge aus, gewöhnlich etwa 3 g Rohprodukt. Aus Weingeist krystallisierte er beim raschen Abkühlen in glitzernden, kleinen sechsseitigen Prismen und Doppelpyramiden. Das geeignetste Mittel zum Umkrystallisieren ist Methylalkohol, aus dem der Körper in farblosen, durchsichtigen, harten Krystallen sich ausscheidet. Er ist in Sodalösung und Alkalilauge schwer löslich. Gegen kalte alkalische Kaliumpermanganatlösung ist er beständig. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Er schmilzt bei 175° . Nach achttägigem Stehen des lufttrocknen Reduktionsproduktes über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator zeigte sich kein Gewichtsverlust.

0,2476 g gaben 0,8007 CO_2 und 0,1517 H_2O .

0,3473 g in 17,4540 g Benzol gaben $0,444^{\circ}$ Gefrierp.-Erniedr.

0,5001 g „ 17,4540 g „ „ 0,616 $^{\circ}$ „ . „ .

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$	Gef.
C	86,44	86,19
H	6,78	6,81
Molgew.	236	229 237

Die gleiche Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ erhält man, wenn man eine *essigsäure Lösung des Salzes mit Natriumamalgam* versetzt. Man fügt der Lösung etwas mehr als die dem frei werdenden Alkali äquivalente Menge Eisessig zu und bewirkt die Vermischung mit einem Rührwerk. Man verwendet auf 30 g Rohsalz etwa 400 g Amalgam und 31 g Eisessig. Die Abscheidung erfolgt vielleicht etwas schneller als im Kohlensäurestrom. Die Ausbeute ist bei dieser Methode die gleich geringe wie bei der ersteren. In seinen Eigenschaften unterscheidet sich der Körper nicht von dem soeben besprochenen.

0,1220 g gaben 0,3861 CO_2 und 0,0801 H_2O .

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$	Gef.
C	86,44	86,31
H	6,78	7,29

Zur Reduktion des Diphenylcyclopentenolons löst man 8 g rohes Enol in etwa $\frac{1}{2}$ Liter 5 prozentiger Kalilauge. Bei allmählichem Zusatz von Natriumamalgam bei Zimmertemperatur vollzieht sich die Reduktion, allerdings sehr langsam. Die Ausbeute ist auch hier gering. Man gewinnt meist nur etwa 2 g Rohprodukt durch Ausschütteln mit Äther. Große Mengen harziger, in Äther schwer löslicher Produkte bleiben zurück. Der Körper ist mit dem aus dem Kaliumsalz gewonnenen identisch.

- I. 0,1761 g gaben 0,5612 CO_2 und 0,1161 H_2O .
 0,1669 g in 10,3135 Benzol gaben 0,361° Gefrierp.-Erniedr.
 II. 0,1869 g gaben 0,5908 CO_2 und 0,1209 H_2O .
 0,1669 g in 15,0145 Benzol gaben 0,249° Gefrierp.-Erniedr.

	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$	Gef.	
		I	II
C	86,44	86,91	86,21
H	6,78	7,33	7,18
Molgew.	236	229	228

Die bei 175° schmelzende Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ läßt sich weder mit Essigsäureanhydrid noch mit einer Mischung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylieren. Nach dem Erhitzen und Abkühlen der Lösung in Essigsäureanhydrid krystallisiert die Verbindung unverändert in großen, harten Krystallen aus. Mit Phenylhydrazin in warmer Eisessiglösung entstand ein krystallinisches Reaktionsprodukt, welches wegen seiner Zersetzlichkeit nicht näher untersucht werden konnte. Durch Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor geht die Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$ in Diphenylcyclopentan über.