

0,1350 g gaben 0,3934 CO₂ und 0,0750 H₂O.

0,2590 g „ 15,6 ccm Stickgas bei 18° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₃ NO	
C	79,62	79,50
H	6,16	6,22
N	6,60	6,72

Mittheilung aus dem Organischen Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Aachen.

Beiträge zur Kenntniss der 1,3-Diketone und
verwandter Verbindungen;

von L. Claisen¹⁾.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingelaufen am 6. Februar 1896.)

I. Ueber die Mono- und Dibenzoylderivate der 1,3-Diketone;

(mitbearbeitet von L. Falk).

Von dem aus Natriumbenzoylacetone und Benzoylchlorid entstehenden und schon durch die Arbeit von E. Fischer und Bülow²⁾ bekannten *monobenzoylirten Benzoylacetone* (C₁₀H₉O₂)-CO-C₆H₅, Schmelzp. 101—102°, ist in der vorigen Abhandlung³⁾ gezeigt worden, dass es eine starke, in Alkali-

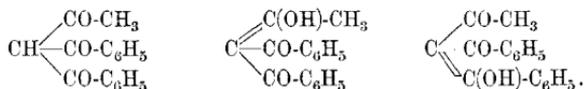
1) Da die eigenthümlichen Isomerien, welche bei dem Formylphenyl-essigäther (W. Wislicenus) und bei den Triketonen und dem Mesityloxydoxaläther (Claisen) beobachtet worden sind, Aehnlichkeit untereinander zeigen, so haben wir es für zweckmässig erachtet, die Resultate unserer weiteren Studien auf diesem Gebiete *gleichzeitig* zur Kenntniss der Fachgenossen zu bringen. Die Untersuchungen sind unabhängig von einander ausgeführt worden; erst nach Abschluss derselben haben wir uns von den erlangten Resultaten Mittheilung gemacht.

L. Claisen. W. Wislicenus.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2133.

3) Diese Annalen **277**, 162, 184.

carbonaten leicht lösliche Säure ist und mit Alkalien glatt in Essigsäure und Dibenzoylmethan zerfällt. Hiernach kann der Körper nur ein C- (nicht ein O-) benzoylirtes Benzoylacetone sein und seine Constitution muss daher durch eine der folgenden Formeln ausgedrückt werden:



Dieses *Acetyldibenzoylmethan* — so soll die Verbindung im Folgenden genannt werden, obschon der Name streng genommen nur auf die erste Formel passt — kann nun auf verschiedene Weise, durch Umkrystallisiren aus heissem wässrigem Alkohol oder durch Erwärmen auf 80—90°, in ein *Isomeres* vom Schmelzp. 107—110° verwandelt werden, welches sich in *chemischer* Hinsicht wesentlich von dem Ausgangskörper unterscheidet. Es verhält sich wie eine neutrale Substanz, bildet keine Salze und ist daher *an sich* unlöslich in verdünnten wässrigen Alkalien und Alkalicarbonaten. Bei längerer Berührung damit löst es sich zwar auf, aber unter Umwandlung, denn die Lösungen enthalten wieder die Salze des ersten Körpers. Sehr rasch erfolgt dieser Rückübergang beim Schütteln mit alkoholischem Natron, fast momentan beim Zusammenbringen mit alkoholischem Natriumäthylat. Nur das *acide*, nicht das neutrale Isomere giebt mit Alkohol und Eisenchlorid eine Rothfärbung, so dass man auch in dieser Reaction ein sicheres und bequemes Mittel hat, die An- oder Abwesenheit der *aciden* Modification zu erkennen.

Fast gleichzeitig — die betreffende Mittheilung findet sich in demselben Annalenheft, das auch meine Abhandlung brachte⁴⁾ — ist die Benzoylirung des Benzoylacetons von Nef studirt worden, aber mit Resultaten, welche von den meinigen völlig abweichen. Die Existenz des einen Isomeren (des von E. Fischer und Bülow beobachteten vom Schmelzp. 101° bis

⁴⁾ Diese Annalen **277**, 64.

102^o) wird von ihm bestritten, dem anderen werden ausser einem unrichtigen Schmelzpunkt (115^o) Eigenschaften (z. B. Löslichkeit in Alkalicarbonaten) zugeschrieben, welche thatsächlich der ersten Modification zukommen. Ich freue mich, dass Nef meiner Bitte um Klarstellung dieser Differenzen entsprochen hat und dass er nun — auf Grund einer erneuten Untersuchung des Gegenstandes durch seinen Schüler Bernhard⁵⁾ — die Richtigkeit meiner und die Unrichtigkeit seiner Beobachtungen zugiebt. Auf die Gründe, welche er bei dieser Gelegenheit gegen meine *Auffassung* der beiden Verbindungen als structurisomerer Substanzen geltend macht, werde ich weiter unten zurückkommen.

Dem experimentellen Theile schicke ich eine kurze Uebersicht über dessen Inhalt sowie einige theoretische Erörterungen voraus.

Die Untersuchung erstreckt sich auf die Benzoylderivate des *Acetylacetons*, des *Benzoylacetons* und des *Dibenzoylmethans*. Nach Mittheilung geeigneter Vorschriften für die Darstellung der beiden letzteren sind in dem *ersten Abschnitt* vornehmlich die Methoden für die *Bereitung der monobenzoylirten Diketone* besprochen. Aus schon früher dargelegten Gründen verläuft die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumdiketone sehr unglatt und unter reichlicher Rückbildung der freien Diketone. Durch passende Abänderung des Verfahrens lassen sich die letzteren aber wieder in die Reaction zurückführen, so dass man Ausbeuten erhält, welche von den berechneten nicht weit entfernt sind. Auch *Natracetessigäther* (alkoholischer) kann nach dieser Methode sehr glatt, mit circa 90 pC. der theoretischen Ausbeute, in *Benzoylacetessigäther* verwandelt werden; auf die leicht statthabende Spaltung des letzteren mit Alkalien lässt sich ein Verfahren zur Darstellung des *Benzoylessigäthers* gründen, welches die frühere Methode

⁵⁾ Diese Annalen **282**, 179.

(Condensation von Essigäther und Benzoäther) an Bequemlichkeit und Ausgiebigkeit weitaus übertrifft.

Statt von den Natriumsalzen kann auch von den freien Diketonen ausgegangen werden, indem man diese in einem geeigneten Lösungsmittel (Aether oder Essigäther) mit feingepulverten Alkalicarbonaten und Benzoylchlorid behandelt. Mit trockner Soda und einem Molekül Benzoylchlorid wird hauptsächlich das Monobenzoylderivat, mit Potasche und überschüssigem Säurechlorid vorwiegend das Dibenzoylderivat gebildet. Die meisten der letzteren sind nach diesem sehr handlichen Verfahren dargestellt worden, während für die Monobenzoylverbindungen gewöhnlich das andere Verfahren zur Anwendung kam.

Der *zweite Abschnitt* enthält die eingehende Beschreibung der *Eigenschaften* und des *Verhaltens der Monobenzoylderivate*: des monobenzoylirten Acetylacetons (*Benzoyldiacetylmethan*), des monobenzoylirten Benzoylacetons (*Dibenzoylacetylmethan*) und des monobenzoylirten Dibenzoylmethans (*Tribenzoylmethan*). Aus später darzulegenden Gründen wurde die Untersuchung auch auf die *Parabrombenzoylderivate des Benzoylacetons und des Dibenzoylmethans* ausgedehnt. In der Mehrzahl der Fälle konnten beide Isomere isolirt werden. Die acide Form (diejenige, welche die Eisenchloridreaction zeigt) werde ich im Folgenden immer als α - und die neutrale als β -Verbindung bezeichnen; dieselbe Unterscheidung ist bei den in der folgenden Abhandlung beschriebenen Derivaten der Mesityloxydoxalsäure angewandt worden.

Benzoyldiacetylmethan scheint nur in der aciden oder α -Form zu existiren; erneute Versuche, das neutrale Isomere zu gewinnen, sind ebenso erfolglos wie die früheren geblieben. Herr Dr. W. H. Perkin sen. hat den Körper einer eingehenden physikalischen Untersuchung unterzogen und glaubt aus seinen Beobachtungen schliessen zu sollen, dass auch oberhalb der Schmelztemperatur — zwischen 35° und 100° — keine Neigung zur Umlagerung in ein Structurisomeres vorhanden ist.

Acetyldibenzoylmethan (α - und β -). Beide Modificationen wurden nochmals analysirt und zwar in lufttrocknem Zustande, um dem Einwande zu begegnen, die eine Verbindung könne ein Hydrat der anderen sein. Durch kryoskopische Bestimmungen, für deren Ausführung ich Herrn Professor Auwers zu vielem Danke verbunden bin, wurde dann festgestellt, dass beide Körper ausser gleicher Zusammensetzung auch *gleiches Molekulargewicht* besitzen. Sehr eingehend wurden die wechselseitigen Umwandlungen studirt und dieselben nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ verfolgt unter Benutzung eines Trennungsverfahrens, welches sich im experimentellen Theile näher beschrieben findet.

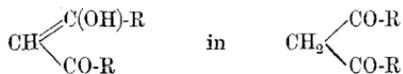
Die β -Verbindung erleidet beim Aufbewahren keine Veränderung und scheint unbegrenzt lange haltbar zu sein. Die α -Verbindung dagegen geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam (in Wochen und Monaten), bei 80—90° rasch in β -über; die Umwandlung durch Erhitzen erfolgt glatt, die beim Aufbewahren unter Nebenbildung von etwas Essigsäure und Dibenzoylmethan⁶⁾. Noch höhere Temperatur (von ungefähr 110° ab) wandelt umgekehrt β in α um; geschmolzen gewesene β -Verbindung enthält nach dem Erkalten reichlich $\frac{3}{4}$ von dem α -Isomeren, und ich vermuthe, dass in der Hitze nur das letztere vorhanden ist. *Unterhalb 90° ist also die β -Modification, oberhalb 110° die α -Modification die beständige.* Wäre das Triketon eine Flüssigkeit, so würde es bei gewöhnlicher Temperatur nur aus Molekülen des β -Körpers bestehen; diesen würden sich von 90° ab und zwar mit gesteigerter Hitze immer reichlicher Moleküle des α -Körpers beimengen

⁶⁾ Man vergleiche die ganz entsprechende Beobachtung von Wislicenus bezüglich des Uebergangs des festen Formylphenylessigsäthers in den flüssigen (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 770). Die allmähliche Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur ist von Nebenreactionen (Gelbfärbung und Auftreten eines stechenden Geruchs, wohl von Ameisensäure herrührend) begleitet; beim Schmelzen erfolgt die Umwandlung ohne diese Erscheinungen.

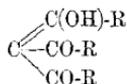
und bei etwa 140—150° würde wohl nur α -Verbindung vorhanden sein. Die Ansicht Perkin's, dass die Diketone innerhalb gewisser Temperaturgrenzen Mischungen von zwei Isomeren sind, erhält hierdurch eine interessante Bestätigung⁷⁾.

Sehr eingehend sind auch die gegenseitigen Umwandlungen in Lösungsmitteln studirt worden mit dem Ergebniss, dass dabei sowohl die Natur des Lösungsmittels wie auch die Temperatur von Einfluss ist. Aus manchen Solventien (Ligroin, Benzol) kann α auch in der Wärme unverändert umkrystallisirt werden, durch andere wird es beim Erwärmen rasch in β übergeführt. Als Beleg für die leichte Veränderlichkeit der beiden Körper und als Beweis dafür, dass dasselbe Lösungsmittel je nach den Bedingungen Umwandlung in der einen wie in der anderen Richtung bewirken kann, sei in Kürze das Verhalten gegen Alkohol beschrieben. α und β , wenn concentrirt in *heissem absolutem* Alkohol gelöst und einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, geben beim Erkalten identische Krystallisationen, zu ungefähr $\frac{2}{3}$ aus α und zu $\frac{1}{3}$ aus β bestehend. Hingegen wandelt sich α , wenn man es in *siedendem 50 procentigem* Alkohol löst und die Lösung *langsam*

⁷⁾ Auf einen wesentlichen Unterschied sei indessen schon jetzt hingewiesen. Die Diketone lagern sich nach Perkin beim Erhitzen aus



um. Die Triketone dagegen werden durch erhöhte Temperatur aus der β - in die α -Form verwandelt, so dass, wenn man die α -Verbindungen als



betrachtet, bei den Diketonen das Umgekehrte stattfindet wie bei den Triketonen. Auch Wislicenus glaubt die durch Erhitzen bewirkbare Umwandlung des festen Formylphenyllessigäthers in den flüssigen als Umlagerung aus der Aldehydform in die Oxy-methylenform betrachten zu sollen.

erkalten lässt, quantitativ in β um (bestes Darstellungsverfahren für β). Dementsprechend kann β aus heissem 50procentigem Alkohol unverändert umkrystallisirt werden; *kühlt man* aber nach erfolgter Auflösung *plötzlich ab*, durch Einstellen in eine Kältemischung oder durch Eingiessen in Eiswasser, so besteht die Ausscheidung zu fast 90 pC. aus α -Verbindung. Eine Erklärung für dieses merkwürdige Verhalten vermag ich nicht zu geben.

Durch Erwärmen mit verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade werden beide Isomere ziemlich glatt in Essigsäure und Dibenzoylmethan zerlegt.

Tribenzoylmethan. v. Baeyer und Perkin⁸⁾ beschreiben diese Verbindung als lockere feinnadlige Substanz, welche in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist und mit Alkohol und Eisenchlorid keine bezw. nur eine schwache Färbung (orange) giebt. Von alkoholischem Kali wird sie leicht und offenbar unter Salzbildung gelöst, da die Lösung beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt und erst auf Zusatz von Säuren den Körper wieder ausfallen lässt.

Sprach das Verhalten gegen Eisenchlorid sowie die äussere Beschaffenheit dafür, dass in dem Körper die *neutrale Modification* (β) vorliegt, so bestärkte mich in dieser Vermuthung noch der Umstand, dass v. Baeyer und Perkin sich zur Auflösung des alkoholischen und nicht des wässrigen Kalis bedient hatten. Ich dachte, dem Versuche mit dem ersteren möchte ein negativer Versuch mit dem letzteren vorausgegangen sein; ich prüfte daher das Verhalten gegen verdünnte wässrige Kalilauge und fand, dass bei kurzem Schütteln damit keine, bei längerem so langsame Auflösung eintrat, dass die Annahme einer directen Salzbildung ganz ausgeschlossen erschien.

Liegen nun die Verhältnisse in diesem Falle ebenso wie bei dem Acetyldibenzoylmethan, so muss die Fällung, welche

⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2135; Perkin, Journ. chem. Soc. **47**, 253.

man aus der Lösung des Körpers in alkoholischem Kali durch Ansäuern erhält, von dem ursprünglichen Tribenzoylmethan verschieden sein und aus der noch unbekanntem α -*Modification* bestehen. Direct in dieser Weise lässt sich der Versuch nicht gut anstellen, weil der vorhandene Alkohol rasche Rückumwandlung des gefällten α und β bewirkt. Unter etwas abgeänderten Bedingungen aber, welche im experimentellen Theile näher angegeben sind, konnte aus den Alkalisalzen in der That die α -*Modification* erhalten und deren völlige Verschiedenheit von dem v. Baeyer-Perkin'schen Tribenzoylmethan dargethan werden. Sie löst sich leicht in wässriger Soda, verhältnissmässig leicht auch in Chloroform, Aceton und Alkohol, von welchen Mitteln der β -Körper nur spurenweise gelöst wird; in alkoholischer und Aceton-Lösung giebt sie mit Eisenchlorid eine dunkelblutrothe Färbung. Sie ist aber viel unbeständiger, als das α -Acetyldibenzoylmethan; schon nach zweitägigem Aufbewahren ist sie fast vollständig wieder in das β -Isomere zurückverwandelt. Namentlich unbeständig ist sie bei Gegenwart von Alkohol oder Aceton; es gewährt einen überraschenden Anblick, wie die unter Abkühlung bereiteten Lösungen sich schon nach ein bis zwei Minuten mit den schönen Nadeln des β -Körpers erfüllen und allmählich zu einem dicken Brei erstarren. In Chloroform und Benzol hält sich die Substanz viel länger, so dass auch hier der Einfluss der verschiedenen Lösungsmittel auf die Schnelligkeit der Umwandlung deutlich erkennbar ist.

Auf Grund des mitgetheilten Materials kann nun auch der in der vorigen Abhandlung noch unbeantwortet gelassenen Frage nach der Ursache dieser eigenthümlichen Isomerie näher getreten werden. Nef⁹⁾ ist geneigt, die Unterschiede für *rein physikalische* zu halten, indem er als Stütze für diese Ansicht den folgenden Versuch anführt:

⁹⁾ Diese Annalen **282**, 181. Der im Folgenden erwähnte Versuch mit der Naphtoësäure ist von C. Bernhard ausgeführt; die an diesen Versuch geknüpften Bemerkungen darf ich wohl als Nef's eigene Ansicht betrachten.

„Die β -Naphthoesäure ist in Wasser unlöslich. In Natronlauge löst sich die krystallisirte Säure (Kahlbaum'sches Präparat) schwierig, leichter in Soda. Scheidet man die Verbindung aus ihrer Sodalösung mit Schwefelsäure aus, sammelt sie auf einem Filter und wäscht sie mit Wasser, so erhält man sie in einem Zustande, in welchem sie von Natronlauge viel leichter gelöst wird. Durch blosses Trocknen auf Thontellern wird sie wieder in Natron schwer löslich. — Diese Unterschiede der Löslichkeit in Soda beruhen jedenfalls auf rein physikalischen Ursachen. Aehnliche Unterschiede, wenn auch nicht so frappant, wurden bei einer ganzen Anzahl unlöslicher organischer Säuren beobachtet. — Es ist deshalb die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass bei dem Tribenzoylmethan und dem Dibenzoylacetone ganz ähnliche Verhältnisse obwalten, das heisst, die Substanzen sind in einen physikalischen Zustand übergegangen, in welchem sie nicht mehr durch Wasser resp. Alkalien benetzt werden.“

Nef hält also „die Möglichkeit nicht ausgeschlossen“, dass ich bei einer Untersuchung, welche wohl ebensoviel Jahre beansprucht hat als die seinige Wochen, Isomerie andauernd verwechselt habe mit der bekannten Erscheinung, dass feuchte und mit Luft noch nicht in Berührung gewesene Substanzen leichter gelöst werden als lufttrockne¹⁰⁾. In demselben Irrthum würden dann auch Wislicenus und Guthzeit verfallen sein, welche bei anderen Substanzen ähnliche Isomerieen wie die von mir beobachteten wahrgenommen haben und dieselben ohne Weiteres auf Structurisomerie zurückführen. Weiss somit Nef den schwerwiegenden Bedenken, welche ich aus dem Auftreten der Triketone in zwei Isomeren gegen seine Theorie hergeleitet

¹⁰⁾ Auf die Gründe dieser Erscheinung, welche Nef nicht bekannt zu sein scheinen, braucht hier wohl nicht näher eingegangen zu werden. Selbstredend beschränkt die Erscheinung sich nicht auf schwerlösliche organische Säuren, sondern tritt bei allen festen Substanzen auf, welche sich auf irgend eine Weise aus einer Lösung abscheiden.

habe¹¹⁾, nichts anderes als die Behauptung entgegenzusetzen, dass der Sachverhalt von mir völlig verkannt worden ist, so wird ihn das Folgende wohl davon überzeugen, dass er auch diesmal — wie schon in früheren Fällen — mit seiner Behauptung im Unrecht ist. Gegen die Annahme von „verschiedenen physikalischen Zuständen“ bei den α - und β -Formen der Triketone sprechen entscheidend die folgenden Gründe:

1) Die beiden Modificationen des Acetyldibenzoylmethans haben gleiches Molekulargewicht. Die kryoskopischen Bestimmungen geschahen in Benzol und wurde festgestellt, dass in diesem Mittel keines der Isomeren in das andere übergeht.

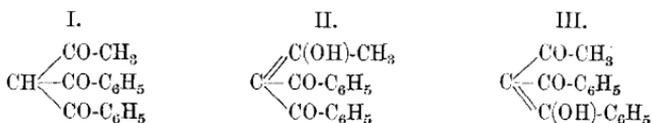
2) Die beobachteten *chemischen* Unterschiede (verschiedenes Verhalten gegen Eisenchlorid, Unlöslichkeit von β und Löslichkeit von α in Alkalicarbonaten) gelten nicht bloss für die festen Substanzen, sondern auch für deren Lösungen. Beispielsweise wird α -Acetyldibenzoylmethan der Benzollösung durch verdünnte Soda sofort entzogen, während das β -Isomere erst nach stundenlangem Schütteln und dann als Natriumsalz der α -Verbindung in die Soda eingeht.

3) Nef erklärt die geringere Löslichkeit der β -Modificationen damit, dass diese Substanzen von Lösungsmitteln schwieriger benetzt werden. Wie ist aber damit zu vereinbaren, dass das α -Tribenzoylmethan, wenn man es in Alkohol löst und gelinde erwärmt, sofort als schwerlösliche β -Verbindung ausfällt? Man kann doch nicht annehmen, dass gelöste Substanzen, ohne sich chemisch oder molekulargewichtlich zu verändern, innerhalb des Lösungsmittels in einen Zustand übergehen, in welchem sie von dem betreffenden Mittel nicht mehr benetzt werden.

Kann hiernach von verschiedenen physikalischen Zuständen keine Rede sein, so bleibt eben nur die Annahme, dass man es mit verschieden constituirten Körpern zu thun hat. Beim *Acetyldibenzoylmethan* — dem ersten von mir untersuchten

¹¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 117.

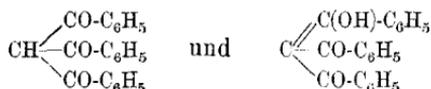
Falle — liegt die Sache insofern complicirter, als ausser den drei Structurisomeren



auch Stereoisomere denkbar sind:

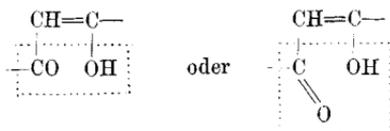


Die räumliche Verschiedenheit — in *beiden Fällen* befindet sich das Hydroxyl neben einem Säureradical — ist allerdings gering und kaum ausreichend, die bedeutenden *chemischen* Verschiedenheiten der beiden Körper zu erklären. Ganz hinfällig wird diese Annahme durch den Nachweis, dass die Isomerie auch bei dem *Tribenzoylmethan* auftritt, bei dessen zwei Formeln



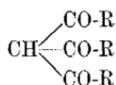
sterische Verschiedenheit im Sinne der Schemata IIIa und IIIb ausgeschlossen ist¹²⁾.

¹²⁾ Indessen könnte (auch für den Fall des Tribenzoylmethans) eine andere räumliche Verschiedenheit in Betracht kommen. Schon seit längerer Zeit glaube ich den noch nicht genügend erklärten säureartigen Charakter der Atomgruppierung -C(OH)=CH-CO- darauf zurückführen zu sollen, dass das Hydroxyl darin eine dem Carbonyl genäherte Stellung einnimmt, wie es die folgenden Formeln andeuten:



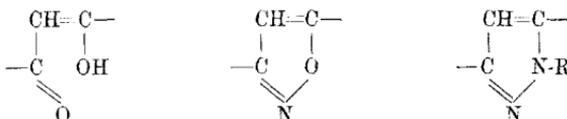
Es ist doch wohl anzunehmen, dass der acidificirende Einfluss, welchen in -CO-OH das Carbonyl auf das *direct mit ihm verbundene* Hydroxyl ausübt, sich in ähnlicher, nur schwächerer Weise auch äussern muss, wenn das CO dem OH *stark genähert*

Ungezwungen wird man somit zu der Annahme geführt, dass in den β -Verbindungen die eigentlichen Triketone



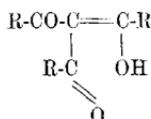
ist. In den Di- und Triketonen, den Oxymethylenverbindungen u. s. w. würde nach dieser Auffassung *eine Art von Carboxylgruppe* vorhanden sein, gebildet aus stark genähertem CO und OH, während in den gewöhnlichen Carbonsäuren diese Gruppen direct mit einander verbunden sind.

Zur Stütze dieser Ansicht sei an die Leichtigkeit erinnert, mit welcher Verbindungen der gedachten Art sich in fünfgliedrige Ringe (Isosazole und Pyrazole) verwandeln:

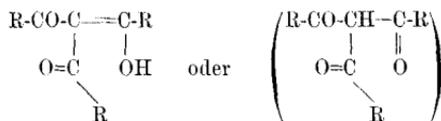


Auf andere die erwähnte Auffassung bestätigende Momente werde ich in einer späteren Abhandlung zurückkommen.

Betrachtet man hiernach die α -Triketone als



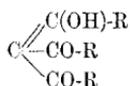
so könnte neben dieser Configuration (der aciden) noch eine zweite existiren, in welcher der Carbonylsauerstoff dem Hydroxyl nicht zu-, sondern abgewandt ist:



Diese zweite würde dann den neutralen β -Verbindungen entsprechen. Das Nebeneinanderexistiren beider Formen liesse sich damit erklären, dass durch die Seitenketten die zum Uebergang der einen Configuration in die andere nothwendige Drehung auf irgend eine Weise verhindert bzw. erschwert wird.

Vorläufig glaube ich die oben (im Text) gegebene Erklärung bevorzugen zu sollen, weil sie die einfachere ist und sich anderen, im Folgenden berührten Verhältnissen besser anpasst.

und in den α -Verbindungen die isomeren Enole



vorliegen. Als Enole glaube ich die letzteren deshalb anzusprechen zu sollen, weil sie wie die Phenole Färbungen mit Eisenchlorid geben und wie die Oxymethylenverbindungen in Alkalicarbonaten löslich sind.

Für diese Erklärung spricht auch der Umstand, dass die Thatsachen, wenn man sie in der angegebenen Weise deutet, vorzüglich übereinstimmen mit dem aus früheren Untersuchungen¹³⁾ abgeleiteten Satze, dass die Neigung zur Bildung der Hydroxylform um so mehr hervortritt, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoff verbundenen Acylreste sind. Da Acetyl negativer ist als Benzoyl, liess dieser Satz voraussehen, dass in der Reihe



(A = Acetyl und B = Benzoyl) die Tendenz zur Bildung der Enolform immer mehr abnehmen würde. Thatsächlich ist bei CHA_3 und CHA_2B nur die α -Verbindung — nach obiger Auffassung also das Enol — bekannt und dürfte die β -Verbindung wohl erst bei Temperaturen weit unter 0° existenzfähig werden. CHAB_2 besteht in beiden Formen, so zwar, dass unter 90° die neutrale und über 110° die acide die beständige ist. Bei CHB_3 ist die α -Form schon so labil geworden, dass ihr Auf-

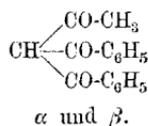
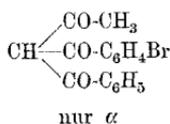
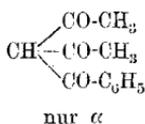
¹³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1763; diese Annalen **277**, 206. Dem obigen Satze glaubt auch Brühl auf Grund seiner refractometrischen Untersuchungen (Studien über Tautomerie, Journ. f. pract. Chem. **50**, 220) zustimmen zu sollen: „Die Bedingungen, unter welchen der Uebergang in die Hydroxylform geschehen kann, werden im Allgemeinen durch den Claisen'schen Satz festgestellt, nach welchem die Enolisation um so leichter stattfindet, je negativeren Charakter der eingeführte Substituent besitzt. — Dieser Satz hat sich in den vorstehenden Untersuchungen ausnahmslos bestätigt gefunden und er wird bei allen künftigen tautomerischen Forschungen als Leitfaden dienen.“

treten selbst zwei so ausgezeichneten Beobachtern wie v. Baeyer und Perkin entgangen ist.

Ein Beweis dafür, dass das Auftreten der Triketone in der einen oder anderen Form nur von der grösseren oder geringeren Negativität der in ihnen enthaltenen Säureradiale abhängig ist, darf wohl in dem Folgenden erblickt werden. Der Grund für die wachsende Neigung zur Bildung der β -Form in der Reihe



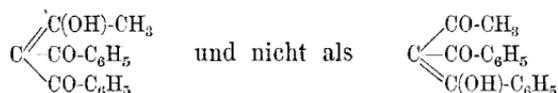
könnte auch in dem Gegensatze gesucht werden, der zwischen Acetyl als *aliphatischem* und Benzoyl als *aromatischem* Säureradical besteht. Ob nun das Eine oder das Andere die Ursache ist, muss sich zeigen, wenn ich in einem benzoylhaltigen Triketon das Benzoyl durch das Radical einer *ebenfalls aromatischen, aber stärkeren Säure*, z. B. der Parabrombenzoesäure, ersetze. Benzoylirung des Benzoylacetons führte zu dem in beiden Formen existirenden Acetyldibenzoylmethan; Brombenzoylirung desselben Diketons ergibt ein Acetyl-Benzoyl-Brombenzoyl-Methan, welches genau wie das Benzoyldiacetylmethan nur in der α -Formel beständig ist:



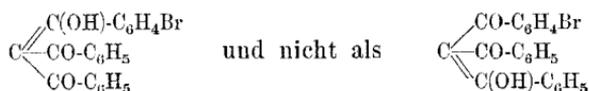
Ferner konnte von dem brombenzoylirten Dibenzoylmethan gezeigt werden, dass seine α -Form erheblich beständiger ist als die des benzoylirten Dibenzoylmethans. Brombenzoyl nähert sich also in seiner Wirkung mehr dem Acetyl als dem Benzoyl und der Grund hiervon kann, da es sich beidemale um aromatische Säuren handelt, doch nur darin liegen, dass Brombenzoesäure eine stärkere Säure wie Benzoësäure ist.

Stimmt man diesen Darlegungen zu, so wird man bei den α -Isomeren solcher Triketone, welche verschiedene Acyle enthalten, das Hydroxyl immer an dem negativsten Bestandtheil

annehmen müssen. Zum Beispiel wird α -Acetyldibenzoyl-
methan als

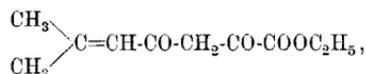


und Brombenzoyldibenzoylmethan als



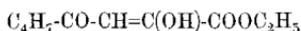
aufzufassen sein. Nach diesem Grundsatz ist bei dem Aus-
druck der Formeln in der folgenden Abhandlung immer ver-
fahren worden.

Zum Schluss sei noch auf einige Fälle hingewiesen, welche
den im Vorigen erwähnten mehr oder weniger ähnlich sind.
Fast genau wie bei den Triketonen liegen die Verhältnisse bei
dem *Mesityloxydoxaläther*

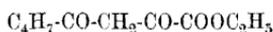


welcher in den Jahren 1888 und 1889 von zweien meiner
Schüler, den Herren Tingle und Kerstiens, sehr eingehend
untersucht worden ist. Die Einzelheiten dieser Arbeiten sind in
der folgenden Abhandlung mitgetheilt; hier genüge die Er-
wähnung, dass der Aether in zwei Modificationen auftritt, einer
aciden (α) und einer neutralen (β), welche sich äusserst leicht
— vor- und rückwärts — in einander überführen lassen. Unter
100° ist die β -Modification die beständige; bei höherer Tem-
peratur lagert sie sich theilweise in α um. Glatte Umwand-
lung von β in α erfolgt beim Lösen in Natriumäthylat; durch
nachheriges Verdünnen mit Wasser erhält man eine klare
Lösung, aus welcher Säuren den reinen α -Aether abscheiden.
Nur α , nicht β , giebt mit Eisenchlorid eine Rothfärbung; den-
selben Unterschied zeigen die freien Säuren. Die Erscheinungen
sind also den bei den Triketonen beobachteten so vollkommen
gleichartig, dass man sie nothwendig auf dieselbe Ursache
zurückführen muss. Wer demnach die Deutung der früheren

Fälle für richtig hält, wird nicht umhin können, dem α -Aether die Formel

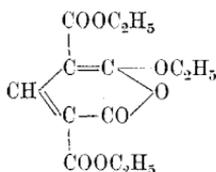


und dem β -Aether die Formel

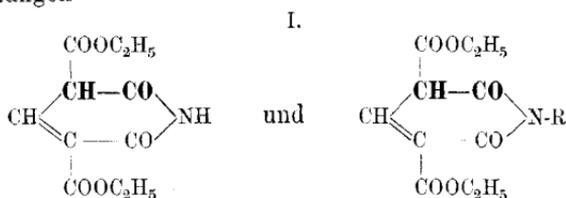


zuzuweisen.

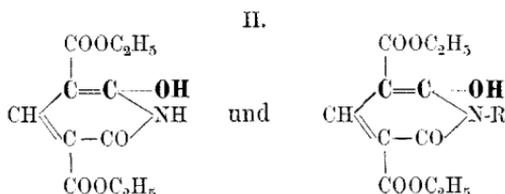
Fast den nämlichen Verhältnissen — mit der einzigen Abweichung, dass die Umwandlungen keine wechselseitigen sind — begegnet man bei einem dritten Fall, über welchen kurz nach dem Erscheinen meiner ersten Abhandlung M. Guthzeit¹⁴⁾ berichtet hat. *Aethoxycumalindicarbonsäureäther*



liefert bei der Behandlung mit Ammoniak und primären Aminen Verbindungen



welche sich beim Erhitzen in Isomere



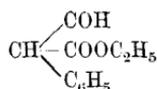
umlagern. Die Körper der ersten Art würden meinen β - und die der zweiten Art meinen α -Verbindungen entsprechen; für den Augenblick sollen sie auch in dieser Weise (I als β und

¹⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 2795; diese Annalen **285**, 35 (37, 39, 42, 48, 84, 90, 108, 115).

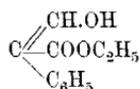
II als α) benannt werden, um die Uebereinstimmung mit den Triketonen besser hervortreten zu lassen. Salze scheinen nur die α -Verbindungen zu bilden; die β -Verbindungen werden von Sodalösung entweder zersetzt oder unverändert gelassen oder *in die Salze von α übergeführt*; auch die Eisenchlorid-reaction (rothviolette Färbung) kommt nur den α -Verbindungen zu. Die β -Modificationen, wenn erhitzt, lagern sich in die α -Modificationen um und zeigen infolge dessen dieselbe Erscheinung des doppelten Schmelzpunktes, wie ich sie bei dem Acetyldibenzoylmethan wahrgenommen habe; das Umgekehrte, Umwandlung der Oxyform in die Ketoform, hat sich bei diesen Körpern bis jetzt nicht bewirken lassen.

Keine völlige Uebereinstimmung besteht dagegen mit dem vierten Falle, der von Wislicenus¹⁵⁾ beobachteten Isomerie bei dem *Formylphenylessigäther*. Der Körper tritt in zwei Modificationen auf, einer festen (β) und einer flüssigen (α), welche gleiches Molekulargewicht besitzen und sich leicht in einander überführen lassen. Die erstere (β) wird von Wislicenus für das eigentliche Formylderivat, die letztere (α) für die isomere Oxymethylenverbindung gehalten; massgebend ist ihm bei dieser Formelzuweisung der Ausfall der physikalischen Untersuchung und das Verhalten des α -Aethers gegen Eisenchlorid und gegen Phenylcyanat. Auffallend ist nun, dass in diesem Falle *beide* Isomere Säuren sind und noch befremdlicher, dass der feste Aether (das eigentliche Formylderivat) entschieden stärker saure Eigenschaften besitzt als das isomere Enol; der erstere wird von Soda spielend leicht, der flüssige Aether nur langsam und unvollständig gelöst. Während also die Triketone — meiner Ansicht gemäss — durch Enolisation sich aus neutralen (das heisst keine Salze bildenden) Substanzen in starke Säuren verwandeln, hat bei dem Formylphenylessigäther — nach der Ansicht von Wislicenus — derselbe Vorgang eine Abschwächung der sauren Eigenschaften zur Folge:

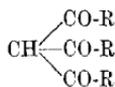
¹⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2933; **28**, 767 und briefliche Mittheilungen.



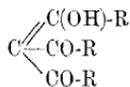
stärkere Säure



schwächere Säure

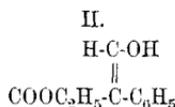
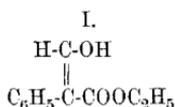


neutraler Körper



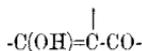
starke Säure.

Beide Ansichten vertragen sich schlecht mit einander. Die Schwierigkeit könnte durch die Annahme beseitigt werden, dass in den Wislicenus'schen Aethern die beiden Raumisomeren des Oxymethylenphenylessigäthers vorliegen:

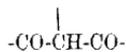


Formel I würde dann dem stark sauren β -Aether, Formel II (worin das Hydroxyl dem schwach negativen Phenyl benachbart ist) dem weniger sauren α -Aether zuzuschreiben sein. Vor Ausschluss dieser Möglichkeit¹⁶⁾ kann über die Sache kein endgültiges Urtheil gefällt werden.

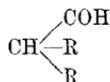
Sieht man von dem letzteren Falle, als noch nicht völlig aufgeklärt, ab und acceptirt für die anderen die Deutung, welche Guthzeit und ich ihnen gegeben haben, so lässt sich das Ergebniss unserer Arbeiten kurz in Folgendem zusammenfassen: *Es giebt Verbindungen, welche sowohl in der Form*



wie in der Form



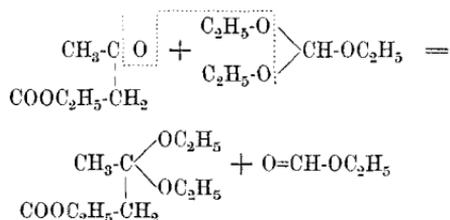
¹⁶⁾ Sicher auszuschliessen wäre dieselbe durch den Nachweis, dass die Isomerie auch bei Formylverbindungen



auftritt, bei deren Enolen räumliche Verschiedenheit im Sinne der obigen Schemata nicht stattfinden kann.

zu bestehen vermögen; von der Natur der angelagerten Reste, von der Temperatur, bei den gelösten Substanzen auch von der Art des Lösungsmittels, hängt es ab, welche von den beiden Formen die beständigere ist. Dieses Resultat durfte nach den Ergebnissen, zu welchen die eingehende Untersuchung der 1,3-Ketonsäureäther, der 1,3-Diketone, der sogenannten Formylverbindungen u. s. w. geführt hat, wohl erwartet werden. Für die ersteren hat sich gezeigt, dass sie (in freiem Zustande) die Formel $R\text{-CO-CH}_2\text{-COOC}_2\text{H}_5$ besitzen ¹⁷⁾; für die Formylver-

- ¹⁷⁾ Die letzten Bedenken Nef's gegen diese Formel dürften wohl durch das Folgende zerstreut werden. Die 1,3-Ketonsäureäther werden, wie ich gezeigt habe, durch Orthoameisenäther in O-Aethyl-derivate $R\text{-C}(\text{OC}_2\text{H}_5)=\text{CH-COOC}_2\text{H}_5$ verwandelt, ein Resultat, das an sich im Sinne der Hydroxylformel gedeutet werden könnte. Der Mechanismus dieser merkwürdigen Reaction hat sich nun bei dem Acetessigäther dadurch klarlegen lassen, dass es gelang, als primäres Reactionsproduct den β -Diäthoxybuttersäureäther abzuschneiden. Im Vacuum ist derselbe unzersetzt destillirbar; durch Destillation unter gewöhnlichem Druck wird er glatt in Alkohol und O-Aethylacetessigäther zerlegt. Ein stärkerer Beweis für die Ketonnatur des Acetessigäthers als diese nach der Gleichung



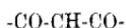
erfolgende Umsetzung ist doch wohl kaum denkbar. — Mit Freude sehe ich übrigens aus der Abhandlung Nef's über die Nitroparaffine (diese Annalen **280**, 263), dass er seine Ansichten nicht mehr mit der früheren Starrheit aufrecht erhält; bei den Nitroparaffinen giebt er zu, die Salze könnten anders constituirt sein wie die freien Verbindungen und stellt sich dadurch bezüglich dieser Körper auf genau denselben Standpunkt, welchen Michael bezüglich des Acetessigäthers einnimmt. — Nicht unwidersprochen kann ich den folgenden Satz aus der letzten Abhandlung von Nef (diese Annalen **287**, 269) lassen: „Seit langer Zeit ist au-

bindungen habe ich nachgewiesen, dass sie — wenigstens in ihrer grossen Mehrzahl — Oxymethylenverbindungen $\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}-\text{CO}-$ sind; für die flüssigen oder verflüssigten Diketone haben die schönen physikalischen Arbeiten von Perkin und Brühl es ausserordentlich wahrscheinlich gemacht, dass sie innerhalb gewisser Temperaturgrenzen Gemische von zwei Isomeren darstellen. Es war also vorauszusehen, dass man bei fortgesetzter Anwendung der von Wislicenus und mir aufgefundenen und alle möglichen Variationen gestattenden

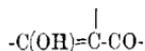
genommen worden, dass organische Verbindungen, die Metall im Molekül enthalten, mit Halogenen, Halogenalkylen oder Acylchloriden nur unter directem Ersetzen des Metalls reagiren können. Eine Substitution ist geradezu als axiomatisch in solchen Fällen angenommen und *niemals in Frage gestellt worden*.“ Mit den letzten Worten, welche ich mir durch Cursivschrift hervorzuheben erlaubt habe, bitte ich nun die beiden folgenden Sätze zu vergleichen; der erste davon befindet sich in der 1888 erschienenen Abhandlung, worin Michael seine bekannte, später auch von Nef adoptirte Additionshypothese entwickelt; der zweite ist einer späteren Mittheilung von mir (1892) über den Acetessigäther entnommen: „In den vorliegenden Betrachtungen ist häufig eine Addition bei solchen Reactionen angenommen worden, wobei man jetzt ziemlich allgemein eine Substitution vorauszusetzen pflegt. Es scheint mir aber, dass solche Additionen nicht selten vorkommen, sondern sehr häufige Erscheinungen bei chemischen Synthesen sind, und dass mit einer solchen Annahme viele, bis jetzt ganz unverständliche Reactionen klar werden“ (Michael, Journ. f. pract. Chem. **37**, 518). -- „Umsetzungen wie diejenige des Phenolnatriums mit Diazobenzolchlorid zu $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ und zahlreiche andere zeigen, dass der mit dem Metallatom einer organischen Verbindung sich austauschende Rest nicht nothwendig an die Stelle zu treten braucht, welche vorher das Metall einnahm. Solche abnorm verlaufende Reactionen, wie sie bei dem Phenolnatrium die Ausnahme bilden, können beim Natracetessigäther, als Folge von dessen eigenthümlicher Constitution, vielleicht die Regel sein“ (Claisen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1777). — Bei dem Nachdruck, welchen Nef auf die Additionshypothese legt, muss es auffallen, dass Michael als Autor derselben von ihm gar nicht erwähnt wird.

synthetischen Methode schliesslich auf Substanzen stossen würde, bei welchen, namentlich wenn sie krystallinisch sind, sowohl die eine wie die andere Form fassbar ist.

Der Fehler, der bei der Erörterung dieser ganzen Frage begangen worden ist, liegt also darin, dass man *sämmtliche* hier in Betracht kommende Verbindungen ohne Weiteres als gleichconstituirt angenommen hat. Die Ansicht, dass *alle* diese Körper die Gruppierung



enthalten, hat sich als ebenso unzutreffend erwiesen wie die entgegengesetzte Meinung Nef's, dass in *allen* (mit Ausnahme des Malonsäureäthers) die Gruppe



enthalten sei. Damit ist auch den künftigen Untersuchungen auf diesem Gebiete die Richtung vorgezeichnet; die Frage, an deren *deductiver* Lösung Nef gescheitert ist, wird nur durch eine Reihe mühsamer Detailarbeiten zu beantworten sein, indem man für eine möglichst grosse Anzahl von Körpern, unter gleichzeitiger Benutzung chemischer und physikalischer Methoden, zu ermitteln sucht, ob sie dem einen oder dem anderen Typus angehören. Daraus werden sich dann allmählich die Gesetzmässigkeiten ergeben, welche für den einzelnen Fall die Existenzfähigkeit der einen oder der anderen Form bedingen.

Auch die Laar'sche Hypothese verliert durch die mitgetheilten Beobachtungen sehr an Wahrscheinlichkeit. Die Hypothese selbst, das heisst der *Begriff* der Tautomerie nach Laar, hat wohl nie zahlreiche Anhänger gehabt; um so mehr hat sich das *Wort* eingebürgert, leider in einem Sinne, der der ursprünglichen Bedeutung gar nicht entspricht. Tautomerie wird heute schlechtweg die *Erscheinung* genannt, dass ein Körper, ohne selbst in zwei Formen aufzutreten, zwei (oder auch mehr) Classen von Derivaten bildet. Es wäre sehr zu wünschen, dass dem Wort seine ursprüngliche (das heisst

die Hypothese miteinschliessende) Bedeutung erhalten bliebe, damit man weiss, was darunter zu verstehen ist. Die *Erscheinung an sich* sollte man *Pseudomerie* und die fehlende Form, nach v. Baeyer's Vorschlag, die *Pseudof orm* nennen¹⁸⁾; der Ausdruck *Tautomerie* sollte nur von denen gebraucht werden, welche sich das Zusammenfliessen beider Formen in eine durch die von Laar gemachte Annahme (Hin- und Hervibriren eines labilen Wasserstoffatoms) erklären.

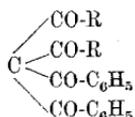
Für die neue Erscheinung, dass bei Körpern, welche labile Wasserstoffatome enthalten, beide Formen isolirbar sind, scheint mir ein besonderer Ausdruck nicht nothwendig zu sein. Die *Pseudomerie* geht in diesen Fällen in *Isomerie* über, allerdings in eine specielle Art derselben, welche dadurch charakterisirt ist, dass die beiden Isomeren sich leicht und gewöhnlich *wechselseitig* in einander umwandeln lassen. Eine zutreffende Unterscheidung würde mit den Ausdrücken *relative* und *absolute* *Pseudomerie* gegeben sein; absolut *pseudomer* würde man die Substanzen nennen, welche überhaupt nur in einer Form bekannt sind, *relativ pseudomer* solche, bei denen *unter bestimmten Bedingungen* auch die andere Form existenzfähig ist.

Bei Versuchen, das Auftreten der beiden Formen auch bei anderen Körpern nachzuweisen, wurde ein eigenthümliches Verhalten des *Succinylobernsteinsäureäthers* beobachtet, das ich in Kürze mittheile als Beweis, wie leicht man auf diesem Gebiete zu irrigen Schlüssen kommen kann. Löst man den Aether in absolutem Alkohol, versetzt mit ein paar Tropfen Eisenchlorid und kocht auf dem Wasserbade, so sieht man, wie allmählich (in ein bis zwei Stunden) die dunkelrothe Flüssigkeit immer heller und zuletzt total farblos wird. Beim Erkalten und längerem Stehen kehrt ebenso langsam die rothe Farbe zurück. Das Wiederauskristallisirte erwies sich bei der

¹⁸⁾ Man vergleiche hierzu auch die trefflichen Ausführungen von Anschütz in seiner Neubearbeitung des v. Richter'schen Lehrbuchs, Organ. Theil Seite 46.

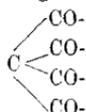
Untersuchung als unveränderter Succinylobernsteinsäureäther; auch in der Lösung konnte nichts von einem Isomeren gefunden werden. Der Schluss lag nun nahe, dass neben der gewöhnlichen Modification des Aethers noch eine zweite (mit Eisenchlorid keine Färbung gebende) existirt, welche aber nur in der Wärme beständig ist und sich daher beim Erkalten wieder in die erste umlagert. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes — würden doch zahlreiche Schlüsse, welche v. Baeyer aus der gegenwärtig geltenden Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers hergeleitet hat, durch einen solchen Befund in ihrer Beweiskraft beeinträchtigt werden — schien es indessen angezeigt, den Versuch auf alle mögliche Weise zu variiren; unter anderem wurde er auch in einer zugeschmolzenen Röhre ausgeführt, welche mit der Flüssigkeit fast ganz angefüllt war. Entfärbung trat auch diesmal ein, aber nicht mehr die Rückkehr der Farbe. Damit war die Ursache der Erscheinung klargelegt: das Eisenchlorid war zu Oxydationszwecken verbraucht worden und hatte sich in Eisenchlorür verwandelt; beim Stehen an der Luft war langsam Ferrisalz zurückgebildet worden und dieses hatte die Wiederkehr der Rothfärbung verursacht.

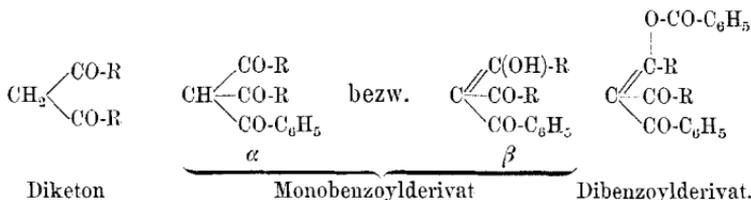
Von den in dem *dritten Abschnitt* behandelten *dibenzoylirten Diketonen* konnte gezeigt werden, dass sie keine Tetraketone



sind, sondern *O-monobenzoylirte α-Triketone*¹⁹⁾. Der Gesamtverlauf der Benzoylirung muss also durch das folgende Schema ausgedrückt werden :

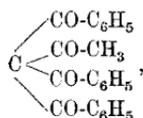
¹⁹⁾ Der Methantetracarbonsäureäther ist vielleicht die einzige Verbindung, welche die Gruppierung





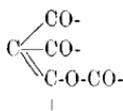
Der Beweis hierfür ergibt sich aus den folgenden Thatsachen:

1) Aus allen Verbindungen, welche an demselben Kohlenstoffatom Acetyl und Benzoyl enthalten, wird durch Alkalien Essigsäure und nicht (bezw. nur in geringem Betrage) Benzoesäure abgespalten. Benzoylaceton zerfällt in Essigsäure und Acetophenon, Benzoyldiacetylmethan in Essigsäure und Benzoylaceton, Acetyldibenzoylmethan in Essigsäure und Dibenzoylmethan, Benzoylacetessigäther in Essigsäure und Benzoylessigäther. Angenommen nun, das dibenzoylirte Acetylbenzoylmethan sei ein Tetraketon



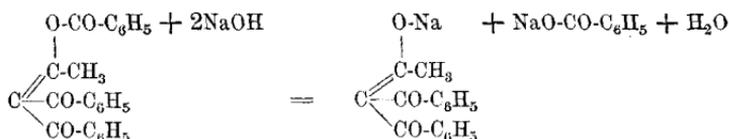
so sollte es dieser Regel entsprechend als Spaltungsproducte Essigsäure und Tribenzoylmethan geben. Thatsächlich aber wird es glatt in Benzoesäure und Acetyldibenzoylmethan zerlegt und dieselbe Spaltung (in Benzoesäure und ein Triketon) wurde auch bei den anderen Dibenzoylderivaten beobachtet. Diese Abweichung von der Regel wird sofort verständlich, wenn man

enthält. Von allen übrigen Körpern, welche man bis jetzt als tetraacylirte Methane betrachtet hat (also auch von den Diacylderivaten des Acetessigäthers und des Malonsäureäthers) ist, wie dies auch die Versuche von Bernhard (diese *Annalen* **282**, 182) wahrscheinlich machen, wohl anzunehmen, dass sie gemäss der Formel



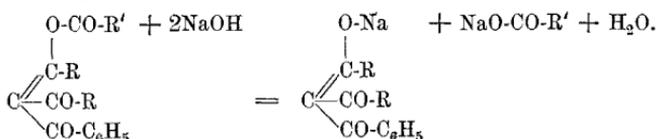
zusammengesetzt sind.

sich den einen Benzoylrest und zwar den zuletzt eingeführten an Sauerstoff gebunden denkt. Man hat dann einen den Säureanhydriden analogen Körper, für welchen keine andere Spaltung als die folgende

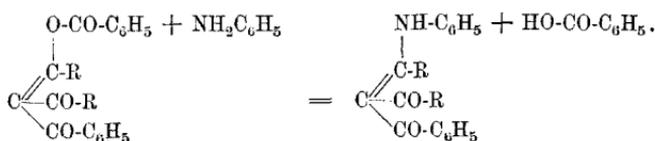


zu erwarten ist.

2) Wird in ein Diketon erst Benzoyl und dann ein anderes Acyl (-CO-R') eingeführt, so wird bei der nachherigen Behandlung mit Alkalien nicht mehr Benzoyl, sondern stets das zuletzt eingeführte Acyl abgespalten. Auch dieses Verhalten ist nur durch die Annahme zu erklären, dass das an letzter Stelle eingetretene Acyl sich an den Sauerstoff gebunden hat:



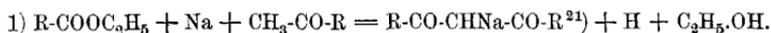
Sehr glatt lassen sich diese Spaltungen der diacylirten Diketone mit *Anilin* bewirken. Die Dibenzoylderivate werden dadurch in freie Benzoësäure und das *Anilid* des *monobenzoylirten* Diketons zerlegt:



Bei der etwas ausführlichen Wiedergabe der Thatsachen in dem nun folgenden experimentellen Theile hat mich der Wunsch geleitet, dass auch Andere die Isomerie-Erscheinungen bei den Triketonen prüfen, sie erweitern und ihre Ansicht darüber aussprechen möchten. Ich hafte durchaus nicht an der vorgeschlagenen Erklärung und werde sie sofort preisgeben, wenn von Anderen eine bessere und einleuchtendere gefunden wird.

Experimenteller Theil.

Von den hier in Betracht kommenden Diketonen — Acetylaceton, Benzoylaceton und Dibenzoylmethan — ist die Darstellung des ersten schon früher²⁰⁾ beschrieben worden. In allen drei Fällen wird zweckmässig metallisches Natrium angewandt; man erspart sich so die vorherige Darstellung des trocknen Natriumäthylats und erhält auch eine bessere Ausbeute, was begreiflich ist, wenn man bedenkt, dass in dem einem Falle doppelt so viel Alkohol austreten muss als in dem anderen:



Der Alkohol wirkt der Vollständigkeit der Reaction wohl dadurch entgegen, dass durch ihn eine theilweise Rückspaltung des entstandenen Diketon-Natriumsalzes im umgekehrten Sinne der zweiten Gleichung erfolgt.

Theoretisch interessant, wenn auch vorläufig noch von keinem praktischen Belang, ist die Beobachtung, dass man solche Condensationen auch mit kaustischem Kali bewirken kann unter Benutzung der Thatsache, dass Amylalkohol sich mit Kali beim Erhitzen theilweise zu Kaliumamylat und Wasser umsetzt. Bei einem Versuche, den Herr Dr. Haase auf meine Veranlassung ausführte, wurden 200 g Amylalkohol mit einer concentrirten methylalkoholischen Lösung von 17 g Kalihydrat vermischt und der Amylalkohol alsdann unter Ueberleiten eines Wasserstoffstroms²²⁾ aus dem Oelbade abdestillirt; die letzten

²⁰⁾ Diese Annalen **277**, 168. Irrthümlich ist das Verfahren dort Herrn Ehrhardt zugeschrieben, während es thatsächlich von Herrn Zedel ausgearbeitet worden ist.

²¹⁾ So lange die Constitution der Salze der Diketone noch nicht festgestellt ist, werde ich beide Formeln, die obige und $\text{R-C}(\text{ONa})=\text{CH-CO-R}$, nach Bedarf neben einander benutzen.

²²⁾ Kalium- und Natriumamylat sind gegen Sauerstoff höchst empfindlich; in trockenem Zustande der Luft ausgesetzt, erhitzen sie sich bald sehr stark, indem wohl valeriansaures Salz gebildet wird.

Reste wurden durch Erhitzen im Vacuum übergetrieben. Nach dem Erkalten wurde die hinterbliebene weisse poröse Masse mit einer Mischung von 61 g Essigäther und 34 g Acetophenon übergossen, wobei Erhitzung und Bräunung eintrat. Nach mehrstündigem Stehen gaben wir Aether zu, saugten das entstandene Natriumsalz ab, zersetzten es in wässriger Lösung mit Essigsäure und erhielten so 20 g ziemlich reines Benzoylacetone, also 59 pC. vom Gewicht des angewandten Acetophenons.

Zur *Darstellung des Benzoylacetons* eignen sich folgende Mengenverhältnisse: 10 g Natrium²³⁾, als Draht oder Band in 300 ccm absolutem Aether suspendirt, und eine Mischung von 88 g Essigäther (reinem Kahlbaum'schem) und 48 g Acetophenon. Die letztere wird ohne Abkühlung auf einmal zugegeben, worauf man den Kolben sofort mit Rückflusskühler verbindet, da sich bald (nach fünf bis zehn Minuten) eine lebhafte, den Aether zum Sieden bringende Reaction einstellt. Dieselbe dauert ungefähr eine Stunde und wird dann durch dreiviertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Salz scharf abgesaugt und die anhaftende Mutterlauge dadurch verdrängt, dass man den Trichterinhalt noch zwei- bis dreimal mit circa 70 ccm Aether durchrührt. (Der abgesaugte Aether giebt beim Schütteln mit einer kleinen Menge Wasser noch etwas Salzniederschlag.) Das nun ziemlich weisse Salz lässt man an der Luft aufdrocknen, löst es in einem halben Liter Wasser, filtrirt wenn nöthig und fällt die durch Zugabe einiger Eisstücke abgekühlte Lösung mit Essigsäure. Das gleich erstarrende Diketon wird abgesaugt, mit etwas Wasser gewaschen und muss, da es hartnäckig Wasser zurückhält, mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden (man überzeuge sich von der völligen Trockenheit durch Erwärmen einer Probe im Reagircylinder, wobei klares Schmelzen eintreten

²³⁾ Auch H. Erdmann lässt, wie ich aus seiner kürzlich erschienenen Organischen Präparatenkunde ersehe, zur Darstellung des Diketons Natrium anwenden mit Benzol als Verdünnungsmittel.

muss). Die Menge kommt der des angewandten Acetophenons ziemlich gleich.

Zahlreiche Versuche, den Körper auf billigere Weise aus Aceton und Benzoäther darzustellen, blieben erfolglos; die Ausbeute war immer sehr gering, bestenfalls 5—6 g Benzoyl-aceton aus 25 g Benzoäther.

Bezüglich des *Dibenzoylmethans* sind mir von Fachgenossen öfters Klagen zugegangen über unbefriedigende Resultate, die sie bei Befolgung der früher²⁴⁾ von mir mitgetheilten Vorschrift erhalten hätten. In der That bietet die Darstellung dieses Diketons einige Schwierigkeiten: das Natriumsalz dissociirt theilweise mit Wasser, so dass man trübe Lösungen erhält, denen, wenn man sie mit Aether zu klären sucht, in Folge noch verstärkter Dissociation sehr viel Dibenzoylmethan entzogen wird; will man dem durch vermehrten Alkalizusatz entgegenwirken, so scheidet sich das in überschüssigen Alkalien so gut wie unlösliche Natriumsalz des Diketons ab; auch hat man häufig Verlust dadurch, dass das Diketon beim Ansäuern ölig ausfällt und nur langsam und unvollständig erstarrt. Bessere Resultate erzielt man beim Arbeiten nach der folgenden Vorschrift: In einen Kolben (hinreichend geräumig wegen der nachherigen Zusätze) giebt man 100 g Benzoäther (das $2\frac{1}{2}$ fache der berechneten Menge), presst dazu 6 g Natriumdraht und fügt allmählich (in einer Viertelstunde) 30 g Acetophenon zu. Bald tritt ziemliche Erwärmung ein, die man, wenn sie zu stark wird, durch gelegentliches Eintauchen in Wasser etwas mässigt, aber nicht völlig unterdrückt. Die bräunliche, gelatinöse Masse, wie sie sich nach einigen Stunden gebildet hat, lässt man zwei Tage im gutverstopften Kolben stehen und schüttelt sie dann mit 200 ccm Eiswasser und 300 ccm Ligroïn (Siedep. 70—100°) energisch durch. Sie zertheilt sich dabei und wird theilweise von dem Ligroïn und theilweise von dem Wasser, von letzterem mit bräunlich-gelber Farbe, gelöst; an

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 655.

der Grenze der beiden Schichten sammelt sich viel feste, bröckliche Substanz — wohl das Natriumsalz des Diketons — an. Nach Uebergiessen des Ganzen in einen Scheidetrichter lässt man die wässrige Lösung ab, indem man die bröcklichen Partikel im Trichter zurückbehält. Die Lösung, wenn sie noch stark öltrüb sein sollte, filtrirt man möglichst rasch durch befeuchtete Faltenfilter, kühlt sie dann mit Eisstücken gut ab, versetzt mit Essigsäure bis zur eben beginnenden Abscheidung und vollendet die Fällung durch Einleiten von Kohlensäure. — Das im Scheidetrichter Verbliebene (Ligroin und feste Substanz) wird noch drei bis vier mal mit je 200 ccm Wasser durchgeschüttelt, wobei die festen Brocken sich allmählich lösen und in den letzten Resten zu einer Milch zergehen. Sobald letzteres eintritt, fügt man dem Wasser etwas fünfprocentige Kalilauge zu, soviel bis die Trübung sich grösstentheils gelöst hat. Von da ab setzt man die Ausschüttelungen mit 200 ccm Wasser und 50 ccm Kalilauge und schliesslich mit 200 ccm der Kalilauge allein fort; von Zeit zu Zeit prüft man durch Ansäuern einer Probe, ob noch Dibenzoylmethan in das Alkali eingeht. Aus allen diesen Auszügen muss das Dibenzoylmethan möglichst bald gefällt werden, da sonst durch Spaltung Acetophenon entsteht, das sich dem ausfallenden Diketon beimischt und dessen Erstarren verhindert. Das Verfahren ist zwar etwas mühsam, aber die Ausbeute ist besser wie bei der früheren Methode und beträgt 80—90 pC. von dem angewandten Acetophenon. — Zur völligen Reinigung krystallisirt man die im Vacuum getrocknete Substanz aus möglichst wenig heissem Methylalkohol um und erhält sie so in kleinen, kurzen Prismen, die gewöhnlich — wohl durch eine Spur beigemengten Eisensalzes — ganz schwach ins Röthliche gefärbt sind.

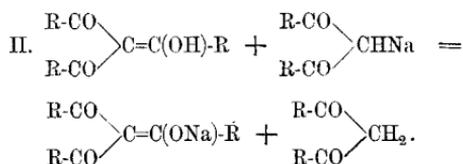
Monobenzoylirung des Benzoylaceton (Benzoylacetylmethans).

Das früher zu diesem Zwecke angewandte Verfahren — Zusammenbringen des in Aether suspendirten Kalium- oder Natriumbenzoylaceton mit Benzoylchlorid — giebt eine höchst

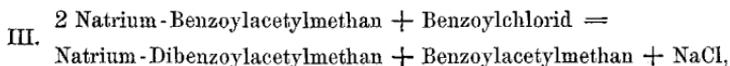
unbefriedigende Ausbeute, deren Ursache schon in der ersten Abhandlung²⁵⁾ auseinandergesetzt worden ist. Angenommen, ein Molekül Natriumacetylbenzoylmethan habe sich mit Benzoylchlorid zu Acetyldibenzoylmethan umgesetzt:



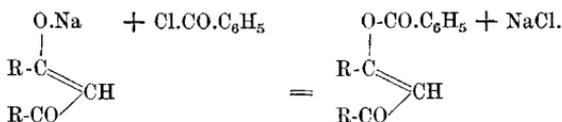
so wird letzteres sofort auf ein zweites Molekül Natriumdiketon zurückwirken und daraus das Diketon freimachen:



Indem also die Gesamtumsetzung nach der Gleichung verläuft:



ersieht man, dass günstigsten Falls aus zwei Molekülen Natriumdiketon nur ein Molekül Triketon erhaltbar ist. Thatsächlich aber ist die Ausbeute noch viel geringer, da ein Theil des Benzoylchlorids auch auf das Natriumtriketon einwirkt und dieses in das Dibenzoylderivat des Diketons umwandelt. Nebenher mag auch eine Umsetzung des Natriumdiketons zu dem o-Benzoylderivat des Diketons stattfinden:



Nimmt man dazu die leichte Zersetzlichkeit der Triketone in alkalischer Lösung, so wird man es begreiflich finden, dass ein in grösserem Maassstabe — mit 100 g Kaliumbenzoylaceton und 35 g Benzoylchlorid — angestellter Versuch nur 18 g von reinem Dibenzoylacetylmethan ergab neben 40 g regenerirtem Benzoylaceton.

²⁵⁾ Diese Annalen **277**, 196.

Zunächst zeigte sich nun, dass man die Umsetzung auch mit *alkoholischem* Natriumbenzoylacetone, das heisst mit einer Lösung von Benzoylacetone in *alkoholischem* Natriumäthylat, vornehmen kann. Entsprechendes ist ja schon von Conrad und Brückner²⁶⁾ für den den Säurechloriden nahestehenden Chlorkohlensäureäther nachgewiesen worden, den sie, falls die Temperatur genügend niedrig gehalten wurde, in glatter Weise mit *alkoholischem* Natracetessigäther, das heisst einer Lösung von Acetessigäther in *alkoholischem* Natriumäthylat, zur Umsetzung bringen konnten. Der letztere Fall liegt allerdings insofern anders, als das Reactionsproduct, der O-Carbonsäureäther des Acetessigäthers, neutraler Natur ist und secundäre Vorgänge, Umsetzungen mit dem noch vorhandenen Natracetessigäther, daher ausgeschlossen sind. Für den obigen Fall bestand der Gewinn zunächst nur in einer bequemeren Form der Reaction, während die Ausbeute ebenso schlecht blieb wie bei dem anderen Verfahren.

Andererseits war durch die früheren Versuche wenigstens der Weg angedeutet, auf dem sich eine vollständigere Umwandlung des Diketons in das Benzoylderivat würde erzielen lassen. Angenommen man habe zwei Moleküle Benzoylacetone in zwei Molekülen *alkoholischem* Natriumäthylat gelöst und mit einem Molekül Benzoylchlorid reagiren gelassen, so ist — gemäss Gleichung III — nach abgelaufener Umsetzung in der Lösung ein Molekül Natriumtriketon und ein Molekül *freies* Benzoylacetone enthalten. Um letzteres wieder in die Reaction einzuführen, brauchte man der Lösung nur neues Natriumäthylat und Benzoylchlorid zuzufügen und zwar von jedem halb so viel als zuerst angewandt wurde, das heisst ein Molekül NaOC_2H_5 und $\frac{1}{2}$ Molekül $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$; nach einigem Stehenlassen würde man die Behandlung mit $\frac{1}{2}$ Molekül NaOC_2H_5 und $\frac{1}{4}$ Molekül $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ wiederholen, dann mit $\frac{1}{4}$ und $\frac{1}{8}$ Molekül u. s. f. So würde man sich, ohne ihn allerdings

²⁶⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **7**, 284.

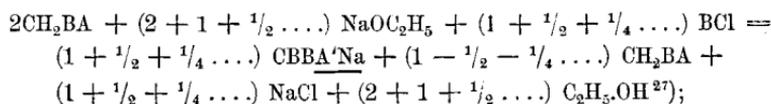
jemals vollständig zu erreichen, dem Punkte der vollständigen Umwandlung des Benzoylacetons in Natriumdibenzoylacetylmethan immer mehr nähern.

Die Richtigkeit dieser Voraussetzung fand sich durch den folgenden Versuch bestätigt, den ich ausführlicher mittheile, da aus ihm auch die beste Art der Abscheidung und Reinigung des Triketons ersichtlich ist:

Eine Lösung bereitet von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol. In 50 ccm dieser Lösung 16,2 g Benzoylacetone gelöst und unter Eiskühlung 7 g Benzoylchlorid zugegeben; zwei Stunden in Eis und zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Wieder auf 0° abgekühlt, neue 25 ccm Natriumäthylatlösung und 3,5 g Benzoylchlorid zugefügt; zwei Stunden in Eis und zwei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Dies in genau derselben Weise mit 12,5 ccm der Aethylatlösung, 1,8 g Benzoylchlorid und schliesslich mit 6,2 ccm und 0,9 g wiederholt. Die röthlichgelb gefärbte Mischung nun 12 Stunden stehen gelassen, worauf sie zu einem dicken krystallinischen orangegelben Brei von Natriumdibenzoylacetylmethan erstarrt war. Wasser zugefügt bis zur Lösung des Salzes, wobei etwas Benzoëäther ungelöst am Boden blieb. Eisessig zugefügt, von dem bis zur Beendigung der Oelfällung 5 g erforderlich waren; theoretisch hätten, zur Zersetzung der bei vollständiger Umwandlung des Diketons entstandenen 29 g Natriumdibenzoylacetylmethans, 6 g Eisessig verbraucht werden müssen, so dass hieraus schon auf einen erheblich glatteren Verlauf der Reaction zu schliessen war. Das am Boden abgeschiedene Oel erstarrte auf Zufügen von Eis bald zu einer bräunlichgelben, krystallinischen Masse. Ohne das völlige Erstarren abzuwarten, wurden 30 g festes Natriumcarbonat (siccum, nicht wasserhaltige Soda) in die Flüssigkeit eingetragen; nach einigem Durchrühren löste sich bald alles, bis auf eine Spur Benzoëäther, mit gelber Farbe auf. Hierauf mit soviel Essigsäure versetzt, dass eine dauernde ölige Trübung entstand, die durch Zufügen von etwas Sodalösung wieder beseitigt wurde. Ausgeschüttelt mit Aether

zur Entfernung des Benzoäthers und Benzoylacetons; von dem Aether getrennt und letzte Spuren desselben durch einen Luftstrom verjagt; die Lösung durch eingeworfene Eisstücke abgekühlt und mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag, fast gleich erstarrend, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Er schmolz bei 99—101°, roch kaum nach Benzoylacetone und war in verdünntem Natriumcarbonat bei einigem Schütteln vollkommen löslich. Die Menge (aus 16,2 g Benzoylacetone) betrug 17 g; die Ausbeute war also fünfmal so gross wie bei dem anderen Verfahren.

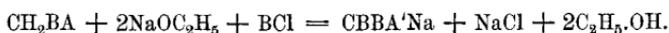
Die hier angewandte Methode kann durch die folgende Gleichung ausgedrückt werden, in welcher der Einfachheit und bessern Uebersichtlichkeit wegen Acetyl mit A und Benzoyl mit B bezeichnet ist, so das BCl Benzoylchlorid und CH₂BA Benzoylacetylmethan bedeutet:



oder zusammengezogen, wobei das zweite Glied der rechten Seite, weil stetig abnehmend, verschwindet:



oder halbirt:

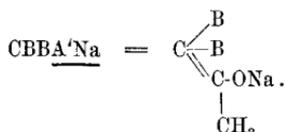


Bezüglich der zusammengezogenen Gleichungen ist aber zu beachten, dass sie, wenn auch auf der linken Seite die Ge-

²⁷⁾ Der untere Strich in der Formel CBBA'Na soll bedeuten, dass das Natrium mit A' und nicht mit dem Methankohlenstoff verbunden ist; unter A' ist also nicht mehr das einwerthige Acetyl (=A), sondern die isomere dreiwertige Gruppe



zu verstehen:



sammtmenge der angewandten Substanzen und auf der rechten Seite den Zustand nach abgelaufener Reaction richtig darstellend, sich *direct* in dieser Weise nicht verwirklichen lassen. Wollte man, wie es die letzte Gleichung angiebt, ein Molekül Benzoylacetone *direct* in zwei Molekülen alkoholischem Natriumäthylat auflösen und ein Molekül Benzoylchlorid zufügen, so würde, selbst bei stärkster Abkühlung, statt des in der Gleichung ausgedrückten Vorgangs ausschliesslich der folgende stattfinden: $\text{CH}_2\text{BA} + 2\text{NaOC}_2\text{H}_5 + \text{BCl} = \text{CHNaBA} + \text{BOC}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5.\text{OH} + \text{NaCl}$; das heisst alles Benzoylchlorid würde sich in Benzoëäther verwandeln und nichts von dem Triketon entstehen. Obwohl fast überflüssig erscheinend, wurde der Versuch zur Controlle dennoch ausgeführt und ergab genau das vorauszusehende Resultat: Bildung von einem Molekül Benzoëäther, Noehvorhandensein sämtlichen Benzoylacetons als Natriumsalz und Abwesenheit des Triketons.

Noch eine andere Form lässt sich dem Verfahren geben, wodurch es einige Aehnlichkeit mit der Baumann'schen Reaction gewinnt und speciell mit jener Abänderung der Baumann'schen Methode, wie sie von v. Pechmann²⁸⁾ bei der C-Benzoylirung des Acetessigäthers angewandt worden ist. Der Genannte löst Acetessigäther in wässriger Natronlauge und setzt unter Abkühlung und gutem Durchschütteln alternirend kleine Mengen Benzoylchlorid und frische Natronlauge zu. So interessant dieses Verfahren auch in theoretischer Hinsicht ist, in praktischer bietet es, wie v. Pechmann selbst angiebt, keine Vortheile, theils wegen der ungünstigen Ausbeute, mehr aber noch wegen der unbequemen und ermüdenden Schütteloperation. Bequem und ausgiebig gestaltet sich die Methode in ihrer Anwendung auf das Benzoylacetone erst dann, wenn die Natronlauge durch alkoholisches Natriumäthylat²⁹⁾ ersetzt

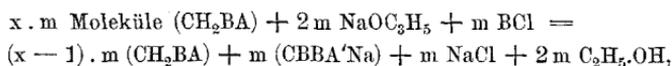
²⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 410 und 1045.

²⁹⁾ Ueber Anwendung von alkoholischem Natriumäthylat bei der Benzoylirung von Aminen vergl. Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1469 Anmerkung.

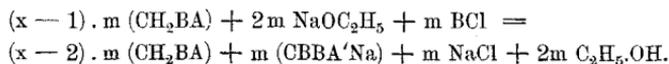
wird. Die Einzelheiten des Operirens dabei sind aus dem folgenden Versuche ersichtlich:

16,2 g Benzoylacetone (ein Molekül) gelöst in 75 ccm absolutem Alkohol (Lösung I). Ferner 4,6 g Natrium (zwei Atome) gelöst in 100 ccm Alkohol und diese Lösung II in eine Bürette gefüllt. In eine zweite Bürette gegeben 12 ccm Benzoylchlorid (= 14 g, ein Molekül). Lösung I durch Eiswasser abgekühlt, mit 10 ccm der Aethylatlösung und nach Durchschütteln mit 1,2 ccm Benzoylchlorid versetzt. Durchgeschüttelt, vier Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, abermals mit Eiswasser abgekühlt und neue 10 ccm Aethylatlösung und 1,2 ccm Benzoylchlorid zugegeben. In dieser Weise fortfahren, bis mit zehn Zusätzen die Operation in 40 Minuten beendet war. Hierauf noch eine Stunde in Eis und drei Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Schliesslich die zu einem röthlichgelben Brei erstarrte Mischung in Eiswasser gegossen und weiter verarbeitet wie früher angegeben. Ausbeute an sehr reinem, bei 100—101° schmelzendem Triketon 18 g, also 110 pC. des angewandten Benzoylacetons.

Auch zu diesem Verfahren ist die Theorie leicht zu entwickeln. Angenommen, es seien in x Zusätzen jedesmal $2m$ Moleküle NaOC_2H_5 und m Moleküle $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ den von Anfang an vorhandenen $x \cdot m$ Molekülen Benzoylacetone zugefügt worden, so hat man für den ersten Zusatz die Gleichung:

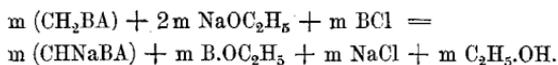


für den zweiten:



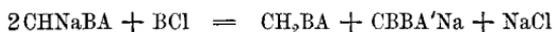
Stets also findet das Natriumäthylat genügend Benzoylactone vor, um sich daran zu binden, so dass das nachher zugesetzte Benzoylchlorid nur Benzoylacetonnatrium und nie unverbundenes Natriumäthylat antrifft. Ausgenommen allein beim letzten (dem x -ten) Zusätze, indem dann die Menge des noch vorhandenen Benzoylacetons auf m Moleküle herabgesunken ist. Für diesen

letzten Zusatz hat man also die abweichende und kein Natriumtriketon mehr liefernde Umsetzung:



Man sieht aber leicht, dass der durch die Schlussumsetzung begangene Fehler um so kleiner wird, je grösser man x (die Anzahl der Zusätze) nimmt, das heisst je kleiner jeder einzelne Zusatz ist. Umgekehrt wird die Abweichung um so grösser sein, je kleiner x genommen wird, je grösser also jeder einzelne Zusatz ist. Setzt man x so klein wie möglich, gleich 1, fügt also in einem einzigen Zusätze erst das Natriumäthylat und dann das Benzoylchlorid zu, so wird die Nebenreaction zur Hauptreaction werden; man hat dann eben den im Früheren besprochenen und auch experimentell geprüften Fall, dass ausschliesslich Benzoäther und nichts bzw. nur wenig von dem Natriumtriketon entsteht.

Das Verfahren kann dadurch noch abgekürzt werden, dass man direct vom Acetophenon ausgeht und dieses nach der im Früheren gegebenen Vorschrift in Benzoylacetonnatrium verwandelt. Da aus dem Monoketon ziemlich das gleiche Gewicht von Diketon resultirt, kann in dem aus 32,4 g Acetophenon erhaltenen Natriumsalz ein Gehalt von annähernd 32,4 g Benzoylacetone bzw. 36,8 g Natriumbenzoylacetone vorausgesetzt werden. Das abgesaugte Salz erwärmt man mit 250 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade, bis ein Theil (vielleicht die Hälfte) sich gelöst hat; dann kühlt man mit Eiswasser ab, giebt 14 g Benzoylchlorid zu und lässt einige Stunden stehen. Es erfolgt Umsetzung nach der Gleichung



und das noch vorhandene Benzoylacetone (16,2 g, die Hälfte) ist nun in freiem Zustande in der Lösung enthalten. Die weitere Verarbeitung kann daher ganz nach den Angaben des vorigen Versuchs (mit zehnmaligem Zusatz von je 10 ccm Aethylatlösung und 1,2 ccm Benzoylchlorid) erfolgen. Vor dieser zweiten Operation fügt man der schon dickbreiig ge-

wordenen Mischung noch 100 ccm Alkohol zu. Bei der schliesslichen Aufarbeitung sind, wegen der doppelt so grossen Menge des Triketons, 60 g trocknes Natriumcarbonat statt 30 g anzuwenden. Man erhält 28 g von dem Triketon, also etwas weniger als nach dem anderen Verfahren. Dafür gestattet die Methode aber ein viel rascheres Arbeiten; mit Leichtigkeit konnten in zwei bis drei Tagen 320 g Acetophenon in 280 g Acetyldibenzoylmethan verwandelt werden.

Monobenzoylirung des Benzoylacetons mit Benzoylchlorid und trockenem Alkalicarbonat. — In einer kurzen Mittheilung³⁰⁾ habe ich darauf hingewiesen, dass trockne Alkalicarbonate (Pottasche und calcinirte Soda) sich mit gutem Erfolg als salzsäurebindende Mittel bei der Einwirkung von Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureäther u. s. w. auf Alkohole, Phenole und Amine benutzen lassen. Das Carbonat geht dabei in Bicarbonat über, so dass die Umsetzung der folgenden Gleichung entspricht:

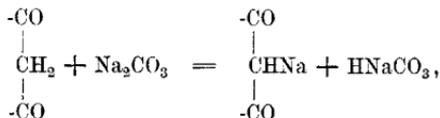


Durch spätere Versuche habe ich mich überzeugt, dass dieses einfache Verfahren auch verwendbar ist für die Benzoylirung der Diketone, des Acetessigäthers, des Malonsäureäthers und überhaupt aller der Verbindungen, welche die Gruppierung $-CO-CH_2-CO-$ enthalten³¹⁾. Nach der Menge des angewandten Benzoylchlorids hat man es ganz in der Hand, entweder das Mono- oder das Dibenzoylderivat des betreffenden Körpers entstehen zu lassen. Selbst bei der *Alkylirung* der die erwähnte Gruppe enthaltenden Verbindungen leistet diese Methode mitunter gute Dienste, worauf ich noch in einer späteren Abhandlung zurückkommen werde. Ueber die Wirkungsweise des Alkalicarbonats ist noch nichts Bestimmtes zu sagen; liegt es

³⁰⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3182.

³¹⁾ Ueber eine nach ähnlicher Richtung liegende Beobachtung Bamberger's betreffend Condensation von Nitrobenzylchlorid mit Nitrobenzylcyanid durch Kaliumcarbonat vergleiche man Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2638.

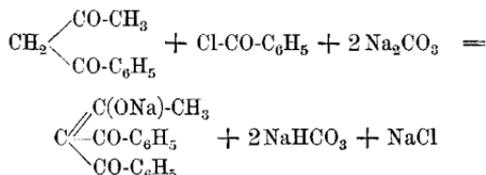
einestheils nahe, an die vorherige Bildung von Alkalisalzen zu denken:



so ist andererseits zu beachten, dass auch der Malonsäureäther, der sich doch kaum mit Alkalicarbonaten in solcher Weise umsetzen dürfte, diesem Verfahren zugänglich ist.

Die Ausführung der Reaction soll zunächst an der Darstellung des *Dibenzoylacetylmethans* aus Benzoylacetylmethan (Benzoylaceton) erläutert werden. Einige weitere Beispiele lasse ich dem folgen. Die Darstellung der neutralen Dibenzoyl-derivate wird erst am Schlusse der Abhandlung, nach Erledigung der Triketone, beschrieben werden.

Benzoylaceton, Soda und das Säurechlorid werden in dem Molekularverhältniss 1 : 2 : 1³²⁾ angewandt; es tritt dann, entsprechend der Gleichung



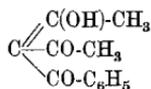
das Triketon in seiner Hauptmenge nicht in freiem Zustande, sondern als Natriumsalz auf. 16,2 g Benzoylaceton, in 100 ccm trocknen Aethers gelöst, wurden mit 32 g feinpulvrigem Natriumcarbonat und 14 g Benzoylchlorid versetzt. Nach einiger Zeit trat spontanes Aufkochen ein, worauf noch 16 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen wurde. Das Ungelöste war dann stark gelb gefärbt, musste also viel von dem Natriumsalz des Triketons enthalten; es wurde abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen, in Wasser gelöst und nach Wegtreiben des Aethers mit Essigsäure gefällt; Menge des Niederschlags (sehr reines Triketon) 10 g. Eine weitere Menge (4 g) konnte dem

³²⁾ Bezw. noch mehr Soda, in dem folgenden Versuch drei Moleküle.

abgesaugten Aether durch mehrmaliges Schütteln mit zehnpcentiger Sodalösung entzogen werden. Der von dem Triketon befreite Aether wurde hierauf so oft mit zehnpcentiger Kalilauge ausgeschüttelt, bis er nach Zumischen von Alkohol und Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr gab; aus der kalischen Lösung fällte Essigsäure 2 g von unverändert gebliebenem Benzoylacetone. Durch nunmehriges Verdunstenlassen des Aethers wurden 5 g Oel erhalten, welches allmählich zu krystallinischem Dibenzoyl-Benzoylacetone erstarrte. — Die Ausbeute an Triketon betrug bei diesem Versuche also ungefähr 87 pC. von dem angewandten Diketone.

Anwendung der im Vorigen beschriebenen Benzoylirungsmethoden auf einige andere Verbindungen.

Monobenzoylirung von Acetylacetone. In diesem Falle leistet das Alkalicarbonatverfahren besonders gute Dienste. Zweckmässige Verhältnisse sind: 50 g Acetylacetone in 400 ccm Aether, 159 g Na_2CO_3 und 70 g Benzoylchlorid. Nach Zusatz des Natriumcarbonats erwärme man erst 20 Minuten auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und lasse dann das Benzoylchlorid allmählich, in circa $\frac{3}{4}$ Stunden, zu der siedenden Flüssigkeit zutropfen; danach wird das Erwärmen noch zwei Stunden fortgesetzt. Dem entstandenen citronengelben Brei fügt man nach dem Erkalten Eiswasser zu, bis alles Feste gelöst ist, trennt von dem Aether, treibt letzte Spuren desselben durch einen Luftstrom fort, kühlt gut mit Eis ab und fällt mit Essigsäure. Nach Kurzem ist die Oelfällung zu einer körnig-krystallinischen schweren Masse von Benzoyldiacetyl-methan



erstarrt; Menge 51 g. Weitere 10 g lassen sich der abgesaugten ätherischen Lösung durch zweimaliges Ausschütteln mit je 200 ccm zehnpcentiger Sodalösung entziehen. Durch Verdunstenlassen des Aethers erhält man noch 10 g von kry-

stallinischem dibenzoylirtem Acetylaceton. Ausbeute an Triketon in diesem Falle also 122 pC. von dem Diketon.

Die Eigenschaften dieses Triketons sind schon in der vorigen Abhandlung³³⁾ beschrieben worden. Bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich etwas und riecht nach Essigsäure. Ein Isomeres konnte nicht erhalten werden und auch die physikalischen Eigenschaften, für deren genaue Feststellung ich Herrn Dr. W. H. Perkin sen. zu vielem Danke verbunden bin, sprechen nicht dafür, dass bei höherer Temperatur Moleküle von einer anderen Structur vorhanden sind. Die magnetische Rotation konnte nicht bestimmt werden, indem eine Spur von Trübung in der geschmolzenen Substanz genaue Ablesungen am Polariskop verhinderte. Für das Refractionsvermögen fand Herr Dr. Perkin die folgenden Werthe:

1) bei 31,6°:	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_γ}
	1,55473	1,56164	1,57709
	Molekularrefraction $\frac{\mu - 1}{d} \cdot p$		
	H_α	D	H_γ
	99,646	100,886	103,662

2) bei 99°:	μ_{H_α}	μ_{H_γ}
	1,52343	1,54787
	Molekularrefraction $\frac{\mu - 1}{d} \cdot p$	
	H_α	H_γ
	99,200	103,837

Von diesen Werthen sind die auf niedere Temperatur bezüglichen zuverlässiger als die für die erhitzte Substanz; eine bei 99° eintretende schwache Färbung verhinderte ein genaues Ablesen für H_γ , sodass die daraus hergeleitete Molekularrefraction vielleicht etwas zu hoch ausgefallen ist. Der Unterschied in H_α (0,446 für 67,4° oder 0,662 für 100°) ist etwas grösser als sonst bei stabilen Körpern, aber nicht gross genug, um die Annahme zu rechtfertigen, dass ein Uebergang aus der Hydroxyl- in die Ketonform stattgefunden hat; eher dürfte er

³³⁾ Diese Annalen **277**, 201.

durch eine spurenweise Zersetzung bei 99° verursacht sein, indem ein einstündiges Erhitzen nothwendig war, um constante Temperatur zu erzielen und die nöthigen Ablesungen zu machen. — Das Refractionsvermögen der Substanz ist an sich sehr hoch.

Bestimmungen der Dichtigkeit bei verschiedenen Temperaturen³⁴⁾ ergaben die folgenden Zahlen:

d ¹⁵ / ₁₅	1,1516	d ²⁰ / ₂₀	1,1482	d ²⁵ / ₂₅	1,1448
d ³⁰ / ₃₀	1,1418	d ³⁵ / ₃₅	1,1393	d ⁸⁰ / ₈₀	1,1246
d ⁸⁵ / ₈₅	1,1234	d ⁹⁰ / ₉₀	1,1225	d ¹⁰⁰ / ₁₀₀	1,1220

Vorheriges längeres Erhitzen auf höhere Temperatur scheint das specifische Gewicht für niedrigere Temperaturen nicht zu beeinflussen. Substanz, welche einige Zeit auf 100° erhitzt und dann rasch abgekühlt worden war, gab für d¹⁵/₁₅ denselben Werth wie bei der directen Bestimmung.

Monobenzoylirung des Acetessigäthers. — Der Ausarbeitung dieses Verfahrens ist besondere Sorgfalt gewidmet worden, theils wegen der Billigkeit des Ausgangsmaterials und theils, weil ich hoffte, durch Spaltung des Benzoylacetessigäthers den Benzoylessigäther, den ich für andere Untersuchungen in grosser Menge brauchte, vortheilhafter als auf dem bislang benutzten Wege (Condensation von Essigäther und Benzoëäther) darstellen zu können. Herrn Dr. Haase, welcher die betreffenden Versuche ausführte, spreche ich für die darauf verwandte Zeit und Mühe meinen besten Dank aus.

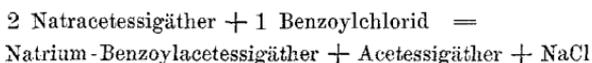
Alle bisherigen Verfahren führen zu Mischungen, in denen von dem *freien* Monobenzoylderivat gewöhnlich nur wenig enthalten ist. Hier wie in den anderen Fällen ist nicht zu verhindern, dass der nach der Anfangsgleichung



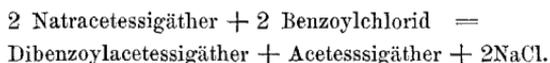
entstehende stark saure Benzoylacetessigäther sofort auf noch vorhandenen Natracetessigäther zurückwirkt und sich damit zu

³⁴⁾ Die Bestimmungen unterhalb 35° beziehen sich auf „überschmolzene“ Substanz.

Acetessigäther und Natrium-Benzoylacetessigäther umsetzt; letzterer bleibt zum Theil bestehen, theils wird er durch das Benzoylchlorid in Dibenzoylacetessigäther verwandelt. Somit hat man statt der beabsichtigten obigen Umsetzung die folgenden:



und



Beim Arbeiten mit alkoholischem Natracetessigäther, also einer Lösung von Acetessigäther in alkoholischem Natriumäthylat, tritt als weitere Störung hinzu, dass ein allerdings nicht beträchtlicher Theil des Natrium-Benzoylacetessigäthers mit dem Alkohol zu Essigäther und Natriumbenzoylessigäther zerfällt. Letzterer unterliegt natürlich auch wieder der Einwirkung des Benzoylchlorids, in Folge dessen sich Benzoylessigäther, Natrium-Dibenzoylessigäther und Tribenzoylessigäther dem Reactionsproducte zumischen. Von diesen ist namentlich der Dibenzoylessigäther eine lästige Beimengung, indem er dem Benzoylacetessigäther in die Sodaausschüttelungen nachfolgt und es unmöglich macht, den Aether nachher im Vacuum zu destilliren. Noch weniger eignet sich für eine glatte Benzoylirung der Kupferacetessigäther, aus welchem ausser den oben erwähnten Körpern auch O-monobenzoylirter Acetessigäther entsteht³⁵⁾.

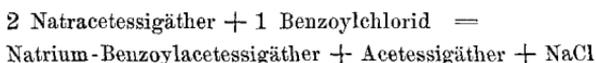
Das von *Bonné*³⁶⁾ aus Natracetessigäther und Benzoylchlorid erhaltene Product scheint zur Hauptsache Dibenzoylacetessigäther mit etwas beigemengtem Acetessigäther gewesen zu sein; ich schliesse dies aus der Art der Reinigung (Lösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser, wodurch der als Natriumsalz vorhandene Benzoylacetessigäther nothwendig entfernt werden musste) wie auch aus der Beschreibung, welche

³⁵⁾ Diese Annalen **266**; 100; **276**, 201.

³⁶⁾ Diese Annalen **187**, 1.

der Genannte von dem Verhalten des Products beim Erwärmen mit wässrigem Kali giebt: „die eintretende Zersetzung zeigte sich daran, dass *der anfangs am Boden der Kalilösung befindliche Ester* sich in ein leichteres, an die Oberfläche steigendes, ganz wie Methylphenylketon riechendes dünnflüssiges Oel verwandelte“; Benzoylacetessigäther hätte doch von dem Kali sofort gelöst werden müssen. Zu dieser Ansicht stimmt auch die auffällig geringe Ausbeute an Benzoylacetone, welche E. Fischer und Bülow³⁷⁾ aus dem nach Bonné's Vorschrift gereinigten Aether erhielten. Ein Verfahren zur Abscheidung des Benzoylacetessigäthers aus dem rohen Gemenge wurde später von Nef³⁸⁾ mitgetheilt. Sehr rein, dass heisst als im Vacuum destillirbares Oel, aber ebenfalls in geringer Ausbeute (27 pC. der Theorie), ist der Aether von v. Pechmann³⁹⁾ durch Benzoylirung des Acetessigäthers unter den Bedingungen der Schotten-Baumann'schen Reaction erhalten worden.

Glatte Umsetzung mit fast theoretischer Ausbeute kann auch in dem vorliegenden Falle nur durch Arbeiten nach der alle secundären Reactionen ausschliessenden Gleichung:



erzielt werden; nach Ablauf dieser Umsetzung wird — genau wie in den früheren Beispielen — der regenerirte Acetessigäther durch Behandlung mit stetig abnehmenden Mengen Natriumäthylat und Benzoylchlorid wieder in die Reaction zurückgeführt. Auf je 100 g Acetessigäther (ein Molekül) werden 35,4 g Natrium (zwei Atome), die man in Alkohol zu 600 ccm löst, und 90 ccm Benzoylchlorid (ein Molekül) angewandt. Letzteres füllt man in eine Bürette; den gesammten Acetessigäther mischt man mit 300 ccm der Aethylatlösung, kühlt durch Einstellen in Eiswasser auf 5° ab und lässt unter beständigem Durchrühren mittelst einer Turbine und indem

³⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 2131.

³⁸⁾ Diese Annalen **266**, 99.

³⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 411 und 1045.

man sorgt, dass die Temperatur nicht über 10—12° steigt, 45 ccm Benzoylchlorid in 10—15 Minuten zutropfen. Die Mischung bleibt eine halbe Stunde stehen, welche Zeit zur erstmaligen Verarbeitung von neuen 100 g Acetessigäther ausgenutzt werden kann; alsdann nimmt man die erste Portion wieder vor, fügt ihr 150 ccm Aethylatlösung und allmählich 22,5 ccm Benzoylchlorid zu, lässt wieder eine Zeit lang stehen und setzt diese Behandlung mit immer der Hälfte des vorhergehenden Zusatzes fort, bis die 600 ccm Aethylatlösung und 90 ccm Säurechlorid verbraucht sind. In 2¹/₂—3 Stunden kann die Verarbeitung der Doppelportion (200 g), in zwei Tagen die eines Kilogramms Acetessigäther beendet sein. Schon nach dem zweiten Zusatze hat sich die Mischung in einen dicken, gelben, feinkrystallinischen Brei (Natrium-Benzoylacetessigäther nebst beigemengtem Kochsalz) verwandelt; nach dem letzten Zusatze wird 12 Stunden stehen gelassen, worauf man durch ein Nutschfilter⁴⁰⁾ absaugt und mit etwas Aether nachwäscht. Aether scheidet aus dem Filtrat noch etwas Natriumsalz ab, das ebenfalls abgesaugt und mit dem anderen vereinigt wird. 200 g Acetessigäther geben 424 g Salz, so dass, wenn man das beigemengte Kochsalz (circa 80 g) abrechnet, die Ausbeute sich auf 90 pC. der Theorie stellt. Durch Lösen in möglichst wenig Alkohol auf dem Wasserbade (unter Vermeidung zu langen Erhitzens) und Abfiltriren von dem Chlornatrium kann das Salz leicht gereinigt werden; aus dem Filtrat scheidet es sich nach einigem Stehen in schönen gelben, krystallinischen Drusen ab. Für die Darstellung des freien Aethers ist indessen diese Reinigung nicht nothwendig, vielmehr löst man das abgesaugte rohe Salz direct in der dreifachen Menge Wasser und giebt unter Eiskühlung Essigsäure bis zur beendeten Oelfällung zu. Das Oel nimmt man mit Aether auf, trocknet über Chlorcalcium, destillirt den Aether

⁴⁰⁾ Zu derartigen Arbeiten sehr geeignete Apparate aus Steingut werden von der Firma March & Söhne in Charlottenburg in den Handel gebracht.

ab und entfernt letzte Spuren desselben durch längeres Einstellen ins Vacuum über Schwefelsäure. Der so resultirende Benzoylacetessigäther (330 g aus 200 g Acetessigäther) ist, wie seine vollkommene Löslichkeit in verdünntem Natriumcarbonat und die folgenden Analysen zeigen, für alle Verwendungen genügend rein.

- I. 0,2109 g gaben 0,5155 CO₂ und 0,1125 H₂O.
 II. 0,1765 g „ 0,4297 CO₂ „ 0,096 H₂O.

	Berechnet für C ₁₃ H ₁₄ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	66,67	66,66	66,40
H	5,98	5,92	6,04

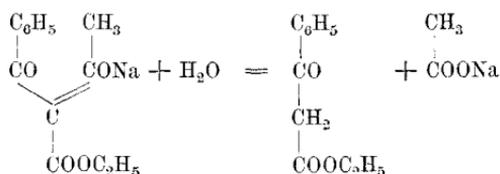
Aus Kolben mit nicht zu hohem seitlichen Ansatzrohre lässt sich der Aether, wie auch v. Pechmann fand, fast unzersetzt destilliren (Siedep. 175—182° bei 19 mm Druck⁴¹). Die Gesamtmenge zu destilliren hat keinen Zweck, indem der Aether dadurch nicht reiner wird; wohl aber ist es rathsam, sich *bei einer Probe* von der Destillirbarkeit, dem besten Kriterium für die Reinheit der Substanz, zu überzeugen. Geringe Beimengungen scheinen schon zu verhindern, dass der Aether unzersetzt siedet; das Destillat enthält dann Benzoësäure und viel Benzoylessigäther und es bleibt ein bedeutender Rückstand, der überhaupt nicht überzutreiben ist. Mit einigen Tropfen des Destillats prüfe man auch, ob sie beim Vermischen mit Alkohol und Kupferacetat ein rein hellblaues (nicht ein grünblaues oder grünes) Kupfersalz geben. Aether, welcher sich bei der probeweisen Destillation zersetzt, kann durch Lösen in Natriumcarbonat und Wiederausfällen mit Essigsäure rein erhalten werden; das Destillat selbst ist natürlich zu werfen.

Benzoylacetessigäther entsteht auch, wenn einer mit Natriumcarbonat (drei Molekülen) versetzten und zum Sieden erhitzten ätherischen Lösung von Acetessigäther Benzoylchlorid

⁴¹) Bei nochmaliger Destillation siedete der Aether vollständig bei 175—176° (12 mm Druck).

(ein Molekül) allmählich zugefügt wird. Bei nachherigem Ausschütteln mit Wasser geht er als Natriumsalz in dieses über und kann mit Essigsäure daraus gefällt werden. Die Ausbeute (bestenfalls 60 g aus 100 g Acetessigäther) ist indessen gering.

Darstellung von Benzoylessigäther. — Da Verbindungen, welche Acetyl und Benzoyl an dem nämlichen Kohlenstoffatom enthalten, nach einer früher⁴²⁾ dargelegten Gesetzmässigkeit bei der Behandlung mit Alkalien vorwiegend die Acetylgruppe abspalten, war zu erwarten, dass der Benzoylacetessigäther mit Alkalien hauptsächlich in Benzoylessigäther und Essigsäure zerfallen würde⁴³⁾. Zum Nachweis einer solchen Spaltung wurde das abgesaugte rohe Natriumsalz des Aethers in der vier- bis fünffachen Menge Wasser gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit entfärbte sich bald und schied ein Oel aus, welches, wie die Destillation zeigte, *als Hauptbestandtheil Benzoylessigäther* neben etwas Acetessigäther und Acetophenon enthielt. Die von dem Oel getrennte und genügend eingeeengte wässrige Lösung gab mit Salzsäure eine mässige Fällung von Benzoësäure. Sonach war die Hauptspaltung, wie ich erwartet hatte, im Sinne der Gleichung



erfolgt.

Am glattesten ist die Spaltung mit acht- bis zehnpotentem wässrigem Ammoniak zu bewirken. In diesem (der zwei- bis dreifachen Gewichtsmenge) löst sich der Benzoylacetessigäther beim Schütteln zunächst klar auf, aber nach ganz kurzer Zeit fällt unter spontaner schwacher Erwärmung ein Oel aus, welches

⁴²⁾ Claisen, diese Annalen **277**, 204.

⁴³⁾ Mit siedendem Wasser findet bekanntlich Spaltung in Alkohol, Kohlensäure und Benzoylacetone statt.

aus fast reinem Benzoylessigäther besteht. Um sich die Mühe der nachherigen Abscheidung des Benzoylacetessigäthers zu ersparen, geht man auch hier zweckmässig von dem rohen kochsalzhaltigen Natriumsalz aus, indem man dasselbe zu je 40 g in 100 ccm Wasser löst und 9 g Salmiak und 25 ccm zehncprocentiges Ammoniak zufügt. Die rasch sich trübende Flüssigkeit wird unter öfterem Umschütteln fünf bis zehn Minuten auf dem Wasserbade auf 35—40° erwärmt. Man äthert aus, wäscht den Auszug mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium, destillirt den Aether ab und rectificirt den Rückstand im Vacuum, wobei fast alles innerhalb 6—8° übergeht (beobachteter Siedepunkt 159—165° bei 18 mm). Die genügende Reinheit des Aethers ergibt sich aus der folgenden Analyse:

0,212 g gaben 0,5373 CO₂ und 0,1243 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	
C	68,75	69,11
H	6,25	6,51

Aus 424 g Natriumsalz, die aus 200 g Acetessigäther gewonnen worden waren, resultirten 190—200 g Benzoylessigäther, so dass die Ausbeute dem Gewicht des angewandten Acetessigäthers ziemlich gleichkommt. Das Verfahren verdient also weitaus den Vorzug vor dem früher⁴⁴⁾ von mir angegebenen; es ist durchaus mühelos und die Kosten belaufen sich auf höchstens 1/5 des augenblicklichen Verkaufspreises des Aethers⁴⁵⁾. Dieselbe Methode — mit Acetessigäther als Ausgangspunkt — dürfte sich wohl allgemein zur Darstellung solcher Ketonsäureäther R-CO-CH₂-COOC₂H₅ eignen, deren R-CO- weniger negativ ist als Acetyl, also beispielsweise zur Synthese des noch unbekanntem Propionyl- und Butyrylessigäthers. In manchen Fällen wird das Säurechlorid besser durch das entsprechende Anhydrid zu ersetzen sein. Da man, wie ich früher⁴⁶⁾ gezeigt habe,

⁴⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 653.

⁴⁵⁾ 200 Mark pro kg nach der Kahlbaum'schen Preisliste.

⁴⁶⁾ Diese Annalen **277**, 204.

durch genau entsprechende und sehr glatt verlaufende Reactionen vom Acetylaceton zum Benzoylaceton und von diesem zum Dibenzoylmethan gelangen kann, wird sich mit der Zeit wohl ein System für die Synthese der die Gruppierung $\text{-CO-CH}_2\text{-CO-}$ enthaltenden Verbindungen auf der Grundlage herausbilden lassen, dass man von einem oder einigen Hauptvertretern dieser Körperklasse, eben den am leichtesten erhältlichen, ausgeht und aus diesen durch Auswechselung der Radicale alle übrigen darstellt.

Spaltung des Benzoylacetessigäthers in demselben Sinne, mit Nebenbildung von etwas Acetessigäther und Benzoësäure, erfolgt auch, wenn der Aether mit 75 procentiger Essigsäure (dem vierfachen Volumen) einige Stunden⁴⁷⁾ auf dem Wasserbade erwärmt wird. Aus 50 g wurden 25 g reiner Benzoylessigäther erhalten. Die Thatsache ist auffallend, weil Wasser allein nach E. Fischer den Aether in Kohlensäure und Benzoylaceton spaltet. Indessen wird im Späteren gezeigt werden, dass auf Benzoyldiacetylmethan und Acetyldibenzoylmethan wässrige Essigsäure in genau entsprechender Weise einwirkt; das eine wird in Essigsäure und Benzoylaceton, das andere in Essigsäure und Dibenzoylmethan zerlegt.

Monobenzoylirung des Malonsäureäthers. — Theilweise (unvollständiger noch wie bei dem Acetessigäther) erfolgt dieselbe beim Erwärmen von Aethylmalonat in Aether mit entwässerter Soda und Benzoylchlorid; ziemlich glatt findet sie statt, wenn der Aether unter denselben Bedingungen wie im vorigen Falle mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid behandelt wird. Nach beendeter Umsetzung hat sich Natrium-Benzoylmalonsäureäther als weisslichgelbe Masse abgeschieden, die man absaugt und in wässriger Lösung mit Essigsäure zersetzt. Der dickölige Aether siedet im Vacuum (14 mm) unter schwacher Zersetzung bei 194—195°. Da ein grosser Theil des Natrium-

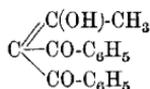
⁴⁷⁾ So lange, bis die Mischung sich beim Uebersättigen mit Natriumcarbonat nicht mehr gelb färbt.

salzes in dem Alkohol gelöst bleibt, wird besser so verfahren, dass man nach abgelaufener Umsetzung die äquivalente Menge Eisessig zufügt, mit Wasser verdünnt, mit Aether aufnimmt und letzterem den Benzoylmalonsäureäther durch Ausschütteln mit Sodalösung wieder entzieht. Nach erneuter Ausfällung mit Essigsäure wird ausgeäthert, der Aether verdunstet und das zurückbleibende Oel im Vacuum getrocknet.

Die von Bischoff⁴⁸⁾ aus Natriummalonsäureäther und Benzoylchlorid gewonnene und als Monobenzoylmalonsäureäther angesprochene Substanz dürfte nach ihren Eigenschaften (sie ist im Vacuum nicht destillirbar) sowie nach den Erfahrungen, welche Bischoff und Rach⁴⁹⁾ später bei der entsprechenden Umsetzung mit Nitrobenzoylchlorid gemacht haben, wohl zur Hauptsache Dibenzoylmalonsäureäther gewesen sein. Das Monobenzoylderivat ist erst kürzlich von Bernhard⁵⁰⁾ durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natrium- und Kupferbenzoylessigäther erhalten worden; wegen des reichlichen Auftretens von Nebenproducten bei dieser Reaction kann indessen für die *Darstellung* des Körpers nur der obige Weg in Betracht kommen.

α - und β -Acetyldibenzoylmethan.

Nach der mitgetheilten Vorschrift arbeitend — mit schliesslicher Fällung des „Triketons“ aus der Sodalösung durch Essigsäure — erhält man den Körper in *der aciden* oder α -Form



Etwa beigemengtes Benzoylacetone, leicht durch den Geruch erkennbar, kann durch nochmaliges Lösen in Natriumcarbonat, Ausschütteln mit Aether und Wiederausfällen mit Essigsäure

⁴⁸⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 1044.

⁴⁹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2788.

⁵⁰⁾ Diese Annalen **282**, 166.

beseitigt werden⁵¹⁾. Völlig rein erhält man die Substanz durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin (Siedep. 70—100°); beim Erkalten kommt sie in farblosen, glasglänzenden, ziemlich kurzen Prismen heraus, über deren krystallographische Beschaffenheit ich der Freundlichkeit meines Collegen Herrn Professor Arzruni die folgenden Angaben verdanke:

„Krystallsystem monoklin; Habitus prismatisch. Beobachtete Gestalten (110), (001) und untergeordnet und nicht an allen Krystallen, dabei mit sehr unvollkommenen Flächen ($\bar{1}11$). Winkelwerthe:

	Z ⁵²⁾	Gemessen	Berechnet
110 : $\bar{1}\bar{1}0$	8	82° 11'	—
110 : 001	15	66° 32'	—
$\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}0$	2	23° 11'	—
$\bar{1}11$: 001	2	90° 33'	90° 17'

Aus den drei ersten Winkelwerthen berechnen sich die geometrischen Constanten zu:

$$a : b : c = 1,0271 : 1 : 4,8560;$$

$$\beta = 121^\circ 54'.$$

Auf die eigenthümlichen Schmelzpunktverhältnisse ist schon früher⁵³⁾ hingewiesen worden. Ganz im Gegensatz zu der gleichzeitigen bzw. späteren Angabe von Nef⁵⁴⁾ und Freer⁵⁵⁾, dass das intermediäre Erweichen bzw. Schmelzen einer Verunreinigung zuzuschreiben sei, tritt dasselbe um so deutlicher auf, je reiner die Substanz ist. Am schönsten ist es bei dem aus Ligroin umkrystallisirten Präparate zu beobachten, welches zwischen 80° und 85° fast völlig schmilzt, dann bei sehr langsamer Steigerung der Temperatur auf 87—89° wieder erstarrt

⁵¹⁾ Für alle folgenden Versuche wurde frisch dargestelltes bzw. durch die obige Behandlung neu gereinigtes Material benutzt, da beim Aufbewahren langsam Umwandlung in die β -Form erfolgt.

⁵²⁾ Z bedeutet die Anzahl gemessener gleichwerthiger Winkel.

⁵³⁾ Diese Annalen **277**, 191.

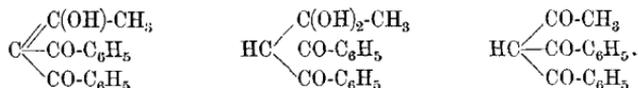
⁵⁴⁾ Diese Annalen **277**, 66.

⁵⁵⁾ Diese Annalen **278**, 136.

und bei 99—101° zum zweiten Male schmilzt. Nur bei äusserst langsamem Anwärmen, so dass erst nach 30 Minuten oder länger die Temperatur von 80° erreicht wird, tritt statt des völligen Schmelzens bloss ein Erweichen ein. Viel undeutlicher bezw. gar nicht zeigt sich die Erscheinung bei der aus Sodalösung mit Essigsäure gefällten Substanz: selbst bei raschem Erhitzen wird zwischen 80° und 85° nur ein geringes Erweichen (kein Schmelzen) wahrgenommen; bei langsamem Erhitzen bleibt die Probe ganz fest bis 99° oder 100°; indess kann auch hier das Schmelzen durch directes Eintauchen des Röhrchens in das schon auf 90—92° vorgewärmte Bad hervorgerufen werden. Diese Differenz bleibt auch bestehen, wenn die ganz reine, das heisst aus Ligroïn umkrystallisirte Substanz nachher in Natriumcarbonat gelöst und mit Essigsäure wieder gefällt wird.

Sofern nun die frühere Ansicht⁵⁶⁾ richtig ist, dass die α -Verbindung an sich etwas über 80° schmilzt, dass das Wiederfestwerden auf einer Umwandlung in das β -Isomere beruht und dass somit der zweite Schmelzpunkt (99—101°) der des nicht völlig reinen β -Triketons ist (rein schmilzt dasselbe bei 107—110°), so kann die erwähnte Abweichung nicht gut anders als durch die Annahme erklärt werden, dass der aus alkalischer Lösung mit Essigsäure gefällten Substanz irgend eine Beimengung anhaftet, welche die Umwandlung in das β -Isomere befördert, so dass dieselbe beim Erhitzen schon eintritt, ehe der Schmelzpunkt der α -Verbindung (80—85°) erreicht ist. Am ersten wäre wohl an die Beimengung eines Hydrats mit chemisch gebundenem Wasser zu denken, das ja eine Mittelstellung zwischen den beiden Isomeren einnimmt und sich durch Wasserabspaltung, je nach der Art wie die letztere erfolgt, sowohl in die eine wie in die andere Verbindung umwandeln könnte:

⁵⁶⁾ Bezüglich der Bestätigung dieser Ansicht vergleiche man die späteren Versuche.



Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wurde auch das aus alkalischer Lösung gefällte Product analysirt und zwar ohne vorherige Trocknung im Exsiccator, nach 12stündigem Liegenlassen an der Luft. Die Fällung war unter starker Abkühlung vorgenommen worden, da unter dieser Bedingung das vorausgesetzte Hydrat am ersten hätte bestehen bleiben sollen. Die Analysen ergaben:

I. 0,28 g gaben 0,788 CO₂ und 0,1323 H₂O.

II. 0,081 g „ 0,2287 CO₂ „ 0,039 H₂O.

Berechnet für das wasserfreie Triketon C ₁₇ H ₁₄ O ₃		Gefunden	
		I.	II.
C	76,69	76,75	77,00
H	5,26	5,25	5,35

Man ersieht also, dass das Product die vermuthete Beimengung nicht enthält; denn für ein Hydrat C₁₇H₁₄O₃ + H₂O berechnen sich die ganz abweichenden Zahlen:

Berechnet für	
C ₁₇ H ₁₆ O ₄	
C	71,83
H	5,63

Ueber das physiologische Verhalten des Körpers hat Herr Dr. Heinz einige Versuche angestellt, welche durch die Erwartung veranlasst wurden, die Substanz möchte, als Abkömmling des Acetophenons, hypnotische Wirkungen äussern, namentlich in der leicht löslichen Form des Natriumsalzes. Das letztere ist in fester Form leicht erhaltbar durch Lösen des Triketons in *viel* absolutem Aether und Zufügen der berechneten Menge von alkoholischem Natriumäthylat; es scheidet sich dann reichlich als gelber, pulvriger Niederschlag ab. Ueber die Wirkung berichtete Herr Dr. Heinz mir Folgendes:

„Das Natriumsalz, ein gelbes Pulver von brennendem Geschmack, wirkt reizend auf Schleimhaut und subcutanes Bindegewebe. Zweiprocentige Lösung reizt nach einiger Zeit die

Augenbindehaut zur Röthung; öfters wiederholte Einträufelung von zehnprocentiger Lösung macht zwar, nach anfänglicher starker Reizung und Ueberempfindlichkeit, das Auge weniger empfindlich; doch wird die Pupille direct nicht beeinflusst, sie verengert sich nur reflectorisch in Folge der Reizwirkung. — Einspritzung ins subcutane Gewebe erzeugt bei zehnprocentiger Lösung heftige Schmerzen; auch zweiprocentige ist noch schmerzhaft. Die Muskulatur wird bei directer Einwirkung von einprocentiger und stärkerer Lösung allmählich steif und unerregbar.

„Resorptive Wirkungen: 1) am Frosch. Bei grossen Dosen (0,1 g und mehr) rasche Betäubung, die unmittelbar in Lähmung von Hirn- und Rückenmark übergeht. Bei mässigen Dosen vorher ein Stadium der Reflexübererregbarkeit: irradiirende Reflexe und Reflexkrämpfe. Das Herz wird erst nach Eintritt völliger Lähmung ebenfalls gelähmt. In der Umgebung der Injectionsstelle ist die Muskulatur steif und unerregbar, aber auch die entfernteren Muskeln sind weniger erregbar. 2) am Kaninchen: 1 g subcutan injicirt bewirkt zunächst ziemlich starken Schmerz; 15 Minuten nach der Injection erfolgt Verlust der Spontaneität, immer mehr zunehmende Betäubung, Abschwächung der Reflexe, platt ausgestreckte Lage, grosse Gliederschwäche, schliesslich Halbschlaf. Bei grösseren Dosen erfolgt stärkste Betäubung („Coma“) und schliesslich Tod. — Die Athmung wird verlangsamt, der Herzschlag bleibt kräftig; Herz und Blutdruck werden bei mittelstarken Dosen nicht geschädigt. Die Betäubung bezw. der Schlaf dauert zwei bis drei Stunden, dann folgt Erholung. — Bei Hunden waren bezüglich der schlafferregenden Wirkung nur negative Ergebnisse zu verzeichnen.“

Darstellung des β -Acetyldibenzoylmethans. — Die frühere Vorschrift⁵⁷⁾ — Lösen der α -Verbindung in wenig heissem

⁵⁷⁾ Diese Annalen **277**, 193; man vergleiche auch die spätere Berichtigung Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 115.

Alkohol und langsames Auskrystallisirenlassen — ist insofern ungenau, als aus heissem *absolutem* Alkohol die Hauptmenge des α -Triketons unverändert auskrystallisirt. Es ist *wässriger* Alkohol anzuwenden, welcher die Umwandlung um so vollständiger bewirkt, je verdünnter er ist. Je 10 g des α -Triketons erhitzt man mit 300 ccm 50 procentigen Alkohols auf dem Drahtnetz zum Sieden; nach erfolgter Auflösung der anfangs zu einem Oel schmelzenden Substanz wird das Kochen noch eine halbe Minute fortgesetzt. Die Lösung lässt man dann *von selbst, ohne sie äusserlich abzukühlen*, auf gewöhnliche Temperatur erkalten. Sie trübt sich milchig durch ausgeschiedene Oeltröpfchen und erstarrt allmählich zu einem Brei schneeweisser⁵⁸⁾ zarter Nadeln. Nach dreistündigem Stehenlassen saugt man ab und wäscht mit etwas Aether nach. Die Substanz wird auf Tellern an der Luft und nachher im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Sie schmilzt dann, in Uebereinstimmung mit der früheren Angabe, bei 107—110°, doch variirt der Schmelzpunkt etwas mit der Art des Erhitzens; intermediäres Erweichen oder Schmelzen bei 80—85° findet niemals statt. Unzutreffend in der früheren Beschreibung ist die Angabe bezüglich der Leichtlöslichkeit in heissem absolutem Alkohol; die Substanz löst sich dabei nicht als solche auf, sondern unter Rückumwandlung in das α -Isomere.

Die Ausbeute aus 10 g α -Verbindung beträgt 9 g. Zur Prüfung des Körpers auf seine Reinheit suspendirt man etwas davon in kaltem Alkohol und versetzt mit Eisenchlorid, wobei direct keine Färbung eintreten darf.

Mit Rücksicht auf die Beobachtung, dass die vollständige Umwandlung der α - in die β -Verbindung nur durch wässrigen, nicht durch absoluten Alkohol erzielbar ist, war eine erneute Prüfung der Frage geboten, ob in dem β -Körper nicht ein Hydrat vorliegt. Die früheren Analysen bezogen sich auf

⁵⁸⁾ In allen bisher untersuchten Fällen sind die β -Verbindungen schneeweiss, während die α -Körper manchmal einen schwachen Stich ins Gelbliche haben.

vacuumtrockne Substanz, von welcher damals verabsäumt worden war festzustellen, ob sie bei dem Trocknen nicht einen Gewichtsverlust und damit zugleich eine Rückumwandlung in die ursprüngliche Verbindung erlitten hatte. Nunmehr wurde Substanz, welche einige Tage an der Luft gelegen und dabei alle ihre Eigenschaften beibehalten hatte, einerseits ein paar Tage im Vacuum über Schwefelsäure und andererseits drei Stunden im Luftbade bei 70° getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug in beiden Fällen nur einige Zehntel Procent⁵⁹⁾ (offenbar hygroskopisches Wasser); die Eigenschaften waren völlig unverändert geblieben. Erneute Analysen mit diesem Material ergaben genaue Uebereinstimmung mit den früheren; der Körper ist also thatsächlich mit dem erstbeschriebenen isomer und kein Hydrat desselben.

- I. 0,1676 g gaben 0,4703 CO₂ und 0,0828 H₂O.
 II. 0,2445 g „ 0,6833 CO₂ „ 0,1183 H₂O.
 III. 0,3338 g „ 0,937 CO₂ „ 0,156 H₂O.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₃	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	76,69	76,53	76,22	76,56
H	5,26	5,49	5,38	5,19

Nach erwiesener Gleichheit der Zusammensetzung verblieb noch die *Feststellung der Gleichheit des Molekulargewichts*. — Herr Professor K. Auwers hat gelegentlich einer ausführlichen Arbeit über die Abweichungen, welche manche hydroxylhaltige organische Körper in ihrem kryoskopischen Verhalten zeigen, auch die beiden Modificationen des Acetyldibenzoylmethans, welche ich ihm in frischdargestelltem Zustand übersandt hatte, untersucht. Die gefundenen Werthe zeigen, dass das Molekulargewicht der beiden Isomeren dasselbe ist; für C₁₇H₁₄O₃ berechnet es sich zu 266.

⁵⁹⁾ Der Gewichtsverlust hätte für ein Molekül H₂O 6,34 pC. betragen müssen.

α-Verbindung.

Lösungsmittel (Benzol)	Substanz	Beobachtete Erniedrigung	Substanz auf 100 g Lösungsmittel	Gefundenes Mol.-Gew.
g	g		g	
15	0,0560	0,076 ^o	0,37	241
10	0,0500	0,091 ^o	0,50	269
10	0,0770	0,136 ^c	0,77	277
10	0,1740	0,326 ^o	1,74	262
10	0,4665	0,884 ^o	4,67	259
10	0,0280	0,050 ^o	0,28	275
10	0,0845	0,150 ^o	0,85	276
10	0,4135	0,754 ^o	4,14	269
10	0,9770	1,783 ^o	9,77	269
15	0,2220	0,302 ^o	1,48	240
15	0,4975	0,670 ^o	3,32	243
15	0,7155	0,957 ^o	4,77	244
15	1,0690	1,397 ^o	7,13	250

β-Verbindung.

10	0,0370	0,060 ^o	0,37	302
10	0,0780	0,145 ^o	0,78	264
10	0,1560	0,292 ⁿ	1,56	262
10	0,0430	0,078 ^o	0,43	270
10	0,0780	0,128 ^o	0,78	299
10	0,0190	0,035 ^o	0,19	266
10	0,0600	0,110 ^o	0,60	267

Nachzuweisen blieb noch, dass das angewandte Lösungsmittel (Benzol) keine Umwandlung der einen Form in die andere bewirkt hatte. Nachdem ein Vorversuch gezeigt, dass zur Lösung von 2 g der *β*-Modification circa 200 ccm Benzol erforderlich sind, wurden 2 g der einen wie der anderen Verbindung in je 200 ccm Benzol durch Schütteln in der Kälte gelöst. Der Lösung von *α* konnte durch fünf Minuten langes Durchschütteln mit 150 ccm einprocentiger Sodalösung die gelöste Substanz ziemlich vollständig wieder entzogen werden; durch Fällen mit Essigsäure wurden 1,8 g zurückgewonnen. Im anderen Falle, wo genau ebenso verfahren wurde, färbte die Sodalösung sich kaum gelb und gab mit Essigsäure nur

eine minimale Fällung (0,1 g). In keinem Falle hatte also bei dem Lösen in Benzol eine Umwandlung der einen Modification in die andere stattgefunden; von der kleinen Menge α -Verbindung bei dem zweiten Versuche darf angenommen werden, dass sie erst unter dem Einflusse der Sodalösung entstanden war (man vergleiche darüber im Folgenden).

Die β -Verbindung ist *an sich* zur Salzbildung nicht befähigt; die Salze, die man aus ihr erhält, sind allemal solche des α -Körpers. *An sich* ist sie in wässrigem Natriumcarbonat unlöslich; als 2,7 g⁶⁰⁾ eine Minute lang mit 250 ccm zehnpromcentiger Sodalösung geschüttelt wurden, blieb letztere fast farblos und gab nach dem Abfiltriren mit Essigsäure nur eine Spur von Fällung. Hingegen wurden 2,7 g α -Verbindung schon von 25 ccm Sodalösung bei gleich langem Schütteln so gut wie ganz gelöst. Mit der Zeit — in ein bis zwei Tagen bei den obigen Mengen — tritt allerdings Lösung ein, aber Essigsäure fällt nachher reine α -Verbindung. Rascher lösen kaustische Alkalien; 2,7 g hatten sich in 250 ccm Normalkali schon nach zwei bis drei Stunden ziemlich klar gelöst. Noch rascher erfolgte die Umwandlung bei vorherigem Lösen der 2,7 g in 300 ccm Benzol; zehn Minuten langes Schütteln mit 250 ccm Normalkali genügte, dem Benzol ziemlich die ganze Menge zu entziehen; Essigsäure fällte aus der Kalilösung 2,5 g. Fast momentan findet die Umwandlung beim Schütteln der festen Substanz mit alkoholischem Kali statt.

Auch das *Kupfersalz* ist ein Derivat der α -Verbindung, während Wislicenus⁶¹⁾ für den „Formylphenylessigäther“ gefunden hat, dass beiden Modificationen desselben ein besonderes Kupfersalz entspricht. Nach den früheren Angaben kann das Salz sowohl aus der α - wie aus der β -Verbindung erhalten werden. Aus der alkoholischen Lösung der ersteren fällt es auf Kupferacetatzusatz sofort aus; aus der β -Verbin-

⁶⁰⁾ Feingepulvert, wie bei allen folgenden Versuchen.

⁶¹⁾ Briefliche Mittheilung.

dung erhält man es durch Uebergiessen mit viel Alkohol und Zufügen von Kupferacetat, wobei die weisse Substanz sich ohne vorherige Auflösung allmählich in ein hellblaues, schlammiges Pulver verwandelt⁶²⁾. Absichtlich wurde der letztere, weniger bequeme Weg gewählt, um dem Einwand zu begegnen, dass jeder der beiden Modificationen ein Kupfersalz entspreche. Nach zweitägigem Zusammenstehen wurde das Salz durch Decantiren, Coliren und Absaugen von der Flüssigkeit getrennt; es wurde gut mit Alkohol und Wasser gewaschen, dann in Aether suspendirt und durch starke Salzsäure unter Eiskühlung zersetzt. Der abgehobene und verdunstete Aether hinterliess reine α -Verbindung.

Gegenseitige Umwandlungen der beiden Isomeren beim Erhitzen und beim Aufbewahren.

Um diese sowie die späteren Umwandlungen auch quantitativ verfolgen zu können, musste ein Verfahren zur Trennung der beiden Modificationen ausgemittelt werden. Annähernd kann dieselbe mit Aether bewirkt werden, worin α leicht, β nur wenig löslich ist; aus einem durch Pulvern innig vermischtem Gemenge von 3 g α und 3 g β lösten 50 ccm Aether bei viertelstündigem Zusammenstehen 3,4 g, unter Hinterlassung von 2,6 g reiner β -Verbindung. Genauer, aber auch zeitraubender, ist die Trennung mit sehr verdünnter Sodalösung, deren Zuverlässigkeit sich aus den folgenden Versuchen ergibt:

1) 3 g β wurden mit 180 ccm einprocentiger Sodalösung fünf Minuten geschüttelt. Ungelöst blieben 2,9 g (vacuumtrocken); aus der abgesaugten Lösung fällte Essigsäure 0,1 g.

2) 3 g α und 3 g β wurden durch Verreiben innig mit einander gemischt und mit 240 ccm einprocentiger Sodalösung fünf Minuten lang geschüttelt. Das Ungelöstgebliebene, abge-

⁶²⁾ Die Umwandlung der β -Verbindung in das Salz erfolgt rascher als ich früher angegeben habe; schon nach einigen Minuten hat der Niederschlag, wie man sich an einer abgesaugten Probe überzeugen kann, eine blaue Färbung angenommen.

saugt und im Vacuum getrocknet, wog 3,04 g; Essigsäure fällte aus der abgesaugten Lösung 2,9 g.

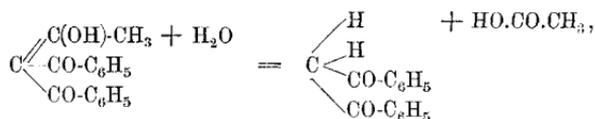
Die meisten der im Folgenden erwähnten Trennungen sind, nach Massgabe des zweiten Versuchs, in der Weise vorgenommen worden, dass auf je 1 g des Gemisches 40—50 ccm einprocentige Soda zur Anwendung kamen. Selbstredend muss das Gemisch sehr fein gepulvert und ganz trocken sein; namentlich darf es keinen Alkohol enthalten, da bei dessen Gegenwart auch die β -Verbindung nicht unbeträchtlich gelöst wird.

Umwandlung von α in β beim Aufbewahren. — Während die β -Verbindung unbegrenzt lange haltbar ist, wandelt sich der α -Körper allmählich in β um. Schon nach einigen Tagen löst er sich nicht mehr klar in Natriumcarbonat; nach einigen Wochen ist ein beträchtlicher, nach drei bis vier Monaten der grösste Theil in β übergegangen. Bei lange aufbewahrten Präparaten ist deutlich und mitunter sehr stark der Geruch nach Eisessig⁶³⁾ wahrzunehmen. Namentlich mit Rücksicht auf die letzte auffallende Thatsache wurden 100 g sehr reines und sorgfältig im Vacuum getrocknetes α -Product *nach einjährigem Aufbewahren* (in einer Flasche mit Glasstöpsel) daraufhin untersucht, ob neben der β -Verbindung noch andere Körper entstanden waren. Probeweise Behandlung mit Sodalösung ergab, dass von dem α -Product nur wenig mehr vorhanden war. Das Ganze wurde nun mit 500 ccm Aether $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen, wobei 80 g reine β -Verbindung (Schmelzp. 107—110°) ungelöst blieben. Dem abgesaugten Aether wurde durch mehrmaliges Ausschütteln mit Sodalösung (zehnprocentig), so lange als letztere sich noch gelb färbte, der gelöste α -Körper entzogen; Essigsäure fällte aus diesem Auszuge 8 g. Beim Verdunsten hinterliess der Aether 12 g einer krystallinischen Substanz, welche nach dem Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol

⁶³⁾ Nach Wislicenus ist auch bei der bei gewöhnlicher Temperatur langsam erfolgenden Umwandlung des festen Formylphenyllessigäthers in den flüssigen ein stechender Geruch (von Ameisensäure? wahrzunehmen; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, 770.

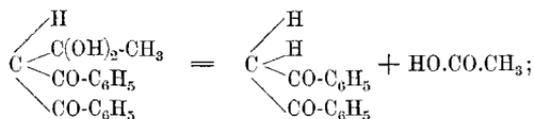
bei 79—81° schmolz. Durch ihre Reactionen (Rothfärbung mit Eisenchlorid, Fällung eines gelben Kupfersalzes durch Kupferacetat) wurde sie als *Dibenzoylmethan* erkannt⁶⁴⁾.

Das Auftreten des Dibenzoylmethans⁶⁵⁾ ist schwer zu erklären. Wenn auch frühere Versuche gezeigt haben, dass das Triketon sich leicht in Essigsäure und Dibenzoylmethan spaltet:



⁶⁴⁾ Damit ist auch der Weg gegeben, um Präparate, welche man längere Zeit aufbewahrt hat, in reines α -Triketon zurückzuverwandeln. Was von letzterem noch vorhanden ist, wird mit Soda-lösung ausgezogen und mit Essigsäure wieder gefällt. Das Ungelöste digerirt man mit Aether, zur Entfernung des Dibenzoylmethans; das auch von dem Aether ungelöst Gelassene — reine β -Verbindung, gewöhnlich die Hauptmenge — wird durch Lösen in alkoholischem Natriumäthylat, Verdünnen mit Wasser und Fällung mit Essigsäure wieder in α -Triketon übergeführt.

⁶⁵⁾ Eben diese Beobachtung des Auftretens von Dibenzoylmethan beim Aufbewahren war es, die mich zu der erfolglos gebliebenen Suche nach einem Hydrat des Triketons veranlasste. Man beachte, dass der erste Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des α -Triketons (80—85°) mit dem Schmelzpunkt des Dibenzoylmethans (81°) fast zusammenfällt; lag ein Hydrat vor, so konnte an ein bei 80—85° eintretendes temporäres Dissociiren in Essigsäure und Dibenzoylmethan gedacht werden:



bei etwas gesteigerter Temperatur hätten diese Dissociationsproducte wieder auf einander einwirken und *unter Wasseraustritt* das β -Isomere bilden können. Diese Ansicht wird aber widerlegt dadurch, dass 1) das vermuthete Hydrat nicht existirt, 2) die Umwandlung von α in β bei 85° *ohne Gewichtsabnahme* erfolgt, 3) Eisessig auf Dibenzoylmethan bei 80—100° keinerlei Wirkung ausübt. Das Zusammenfallen des ersten Schmelzpunktes des α -Triketons mit dem des Dibenzoylmethans ist demnach ein rein zufälliges.

so setzt diese Spaltung die Gegenwart von Wasser voraus, von dem ich kaum glauben kann, dass es in dem sorgfältig getrockneten Producte noch enthalten war. Auch ein nachheriges Anziehen von Wasser halte ich wegen des dichten Verschlusses der Flasche für unwahrscheinlich. Uebrigens werden, wie die späteren Versuche zeigen, dieselben Spaltungsproducte noch viel reichlicher beim Erhitzen des Triketons für sich auf 260—280° erhalten, unter Verhältnissen also, wo von einem Rückhalt an Wasser keine Rede sein kann.

Umwandlung von α in β bei 85°. — 3 g sowohl von α wie von β wurden im Luftbade eine Stunde lang auf 85° erhitzt. Gewichtsabnahme fand in keinem Falle statt. β war in Aussehen und Eigenschaften völlig unverändert geblieben (Schmelzpunkt 107—110°; keine Rothfärbung mit Eisenchlorid). α sah etwas zusammengebacken aus, als hätte vorübergehendes Erweichen stattgefunden; Natriumcarbonat zog nur eine Spur (0,1 g) aus; die restirenden 2,9 g erwiesen sich durch den Schmelzp. (107—110°) und das Ausbleiben der Eisenchloridreaction als reine β -Verbindung.

Umwandlung von β in α bei 110°. — Da nach Ausfall des vorigen Versuchs α bei 70° in β übergeht, brauchte für höhere Temperaturen nur das Verhalten von β untersucht zu werden. 6 g desselben wurden in ein auf 110° erwärmtes Luftbad eingestellt und so lange — ungefähr eine halbe Stunde — darin belassen, bis die Probe klar geschmolzen war. Geruch nach Essigsäure trat nicht auf; das Gewicht blieb unverändert. Durch Abkühlen des Schälchens mit Eiswasser und Umrühren mit einem Glasstabe wurde die Schmelze möglichst rasch zum Erstarren gebracht, fein gepulvert und mit 300 ccm einprocentiger Soda fünf Minuten lang geschüttelt. 1,5 g unverändertes β blieben ungelöst zurück; aus der Sodalösung wurden durch Fällen mit Essigsäure 4,4 g reiner α -Verbindung erhalten.

Bei 110° findet also gerade das Umgekehrte wie bei 70° statt; β wird bei dieser Temperatur zu ungefähr drei Vierteln

in α verwandelt. Vielleicht besteht die Schmelze in der Hitze ganz aus α und hat sich die in der erstarrten Substanz vorgefundene kleine Menge von β erst beim Abkühlen (bei Durchlaufen der Temperatur von 80—90°) zurückgebildet.

Verhalten des Triketons bei 260—280°. — Beim Erhitzen der Substanz (α oder β) im Reagircylinder über freier Flamme nimmt man Bräunung, einiges Aufkochen und starken Geruch nach Eisessig wahr. Um diese Zersetzung näher zu verfolgen, wurden je 10 g des Triketons (β -Modification) in einer Retorte im Oelbade erhitzt, wobei zwischen 260° und 280° unter schwachem Aufsieden etwas einer eisessigartig riechenden Flüssigkeit überdestillirte. Der Rückstand, ein braunschwarzes, zähflüssiges Oel, gab an Ligroïn beim Auskochen ziemlich reichlich *Dibenzoylmethan* ab; dasselbe wurde dem Ligroïn durch Ausschütteln mit Alkali entzogen und durch Kohlensäure wieder gefällt. Nach dem Auskochen mit Ligroïn blieb ein schwärzliches, festes, sprödes, in Alkohol schwer lösliches Harz zurück, aus welchem sich keine zur Untersuchung geeigneten Producte gewinnen liessen. — Aus 40 g Triketon wurden 11 g Dibenzoylmethan und 5 g von dem sauren Destillat erhalten. Das letztere siedete der Hauptsache nach bei 110° bis 120° und war demnach *Eisessig*.

*Gegenseitige Umwandlungen der beiden Isomeren
in Lösungsmitteln.*

Nach dem Früheren wird α durch Kochen mit 50 procentigem Alkohol (der 30 fachen Menge) und *langsames Abkühlenlassen der Lösung* quantitativ in β verwandelt. Eine kleine und scheinbar ganz unwesentliche Abänderung genügt, das Resultat völlig anders zu gestalten. In einem Falle war, um die Abscheidung zu beschleunigen, die Flüssigkeit noch heiss⁶⁶⁾ unter gutem Umrühren in Eiswasser gegossen worden; die rasch erstarrte Fällung hatten wir abgesaugt und dann

⁶⁶⁾ Die Temperatur einer solchen Lösung, angezeigt durch ein in die kochende Flüssigkeit eintauchendes Thermometer, ist 85°.

mittelst Alkohol und Eisenchlorid auf ihre Reinheit geprüft, wobei wider Erwarten starke Rothfärbung eintrat. Um den hierdurch angezeigten Gehalt an α -Triketon wegzuschaffen, wurde das Product (9,5 g) nach vorherigem Trocknen und Pulvern mit 500 ccm einprocentiger Soda durchgeschüttelt. Nur 1 g (reines β , Schmelzp. 107—110^o) blieb ungelöst zurück; aus der Sodalösung wurden durch Fällung mit Essigsäure 8,5 g unverändert gebliebenes α -Triketon zurückgewonnen.

Ein Gegenversuch mit 10 g β ergab das nämliche Resultat; aus der *langsam erkaltenden Lösung* krystallisirte die Substanz unverändert aus, während beim *Eingiessen in Eiswasser* die Abscheidung zu $\frac{9}{10}$ aus α -Verbindung bestand.

Um nachzuweisen, dass das veränderte Resultat nur durch den plötzlichen Temperaturwechsel und nicht durch die zur Anwendung gelangende grössere Wassermenge veranlasst wird, wurden 10 g sowohl von α wie von β mit 300 ccm 50 procentigem Alkohol zwei Minuten lang gekocht. Noch heiss wurden die Kolben in Eiswasser eingetaucht und durch Umschwenken so rasch wie möglich abgekühlt. Die Abscheidung betrug in beiden Fällen 9,5 g; bei Anwendung von α bestand sie aus 7,7 g α und 1,7 g β , bei Anwendung von β aus 7,7 g α und 1,8 g β . Dass hier etwas mehr β als in den vorigen Fällen vorhanden war, erklärt sich zur Genüge daraus, dass die bloss äusserliche Abkühlung der Kolben keinen so raschen Temperaturwechsel bewirken konnte, wie das Eingiessen in Eiswasser.

Das Verhalten der beiden Modificationen gegen *heissen absoluten Alkohol* ergibt sich aus dem folgenden Versuche. 5 g von dem einen wie dem anderen Isomeren wurden mit je 15 ccm absolutem Alkohol zehn Minuten auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt; beide hatten sich dann klar gelöst. Die Lösungen wurden von selbst (ohne äussere Abkühlung) erkalten gelassen und nach einer halben Stunde von dem Auskrystallisirten abgesaugt. In dem einen Falle (α) hatten sich 4,3 g, in dem anderen (β) 4,4 g abgeschieden. Die nach

dem Trocknen und Pulvern vorgenommene Trennung mit einprocentiger Soda erwies, dass die Abscheidung aus α 1,5 g β und 2,8 g α , die aus β 1,4 g β und 3 g α enthielt. Somit stellt sich, mag man von der α - oder β -Modification ausgehen, beim Auflösen in heissem absolutem Alkohol dasselbe Mengenverhältniss zwischen den beiden Isomeren her; die aus concentrirter Lösung anschliessende Krystallisation besteht in beiden Fällen aus circa $\frac{2}{3}$ α und $\frac{1}{3}$ β .

Aehnlich wie gegen Alkohol ist das Verhalten gegen Aceton, mit welchem folgende Versuche ausgeführt wurden:

1) 5 g einerseits von α und andererseits von β mit je 10 ccm reinem Aceton 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Erkalten gelassen und das Lösungsmittel im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Trennung der trocknen und gepulverten Rückstände mit Sodalösung ergab bei angewandtem α das Vorhandensein von 3,5 g α und 1,5 g β , bei angewandtem β das Vorhandensein von 3,6 g α und 1,4 g β .

2) 5 g α -Verbindung auf dem Drahtnetz eine Minute lang mit 250 ccm 50 procentigem wässrigem Aceton gekocht und die Lösung von selbst erkalten gelassen; nach vierstündigem Stehen abgesaugt. Menge der Ausscheidung 4,9 g, zerlegbar in 1,8 g α und 3 g β . — Mit wässrigem Aceton erfolgt die Umwandlung also nicht so vollständig wie mit wässrigem Alkohol.

3) Mit 5 g α -Verbindung verfahren wie in 2), aber die heisse Lösung in Eiswasser gegossen. Die Ausscheidung (nach dem Trocknen 4,9 g) enthielt 3,5 g α und 1,3 g β . Auch hier wird also durch plötzliches Abkühlen die Menge von β bedeutend vermindert.

Ein abweichendes und einigermassen unerwartetes Resultat ergab die Behandlung des Triketons in der Wärme mit wässriger Essigsäure. 10 g α -Verbindung⁶⁷⁾ wurden mit

⁶⁷⁾ Die β -Verbindung verhält sich, wie durch einen besonderen Versuch constatirt wurde, ebenso. — Durch Erwärmen mit *Eisessig* und nachheriges Eingiessen in Eiswasser wird β ziemlich vollständig in α verwandelt.

80 procentiger Essigsäure (75 ccm) drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Bei nachfolgender äusserlicher Abkühlung mit Eiswasser krystallisirten allmählich 6 g einer Substanz aus, welche in Natriumcarbonat ganz unlöslich war und danach nicht das α -Isomere sein konnte; andererseits löste sie sich leicht in Aether und gab intensive Röthung mit Alkohol und Eisenchlorid, konnte also auch nicht das β -Triketon sein. Durch Umkrystallisiren aus heissem Holzgeist resultirte sie in kurzen Prismen vom Schmelzp. 79 — 81°; dies und ihr sonstiges Verhalten, z. B. die Bildung eines rein gelben Kupfersalzes mit Kupferacetat, zeigten, dass *Dibenzoylmethan* vorlag.

Durch wässrige Essigsäure wird also das Triketon bei Wasserbadwärme fast glatt in Essigsäure und Dibenzoylmethan zerlegt. Ueber die unter denselben Bedingungen stattfindende Spaltung des Benzoylacetessigäthers in Essigsäure und Benzoyl-essigäther ist schon im Früheren berichtet worden.

p-Brombenzoylirtes Benzoylacetone
(Acetyl-benzoyl-*p*-brombenzoylmethan)

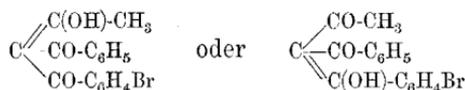
kann leicht nach dem Alkalicarbonatverfahren erhalten werden, unter Anwendung von 16,2 Benzoylacetone in 100 g Aether, 28 g Kaliumcarbonat und 22 g *p*-Brombenzoylchlorid. Nach dem Zufügen des Carbonats wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, erkalten gelassen, das Säurechlorid zugegeben und das Erwärmen noch eine Stunde fortgesetzt. Man extrahirt mit Eiswasser, saugt von einem ungelöst bleibenden festen Körper⁶⁸⁾ ab, schüttelt noch einige Male mit Sodalösung aus und fällt die vereinigten Lösungen mit Essigsäure. Der krystallinische Niederschlag (10 g) wird aus möglichst wenig Alkohol in der Wärme umkrystallisirt.

⁶⁸⁾ Dieser Körper ist schwer löslich in Aether, Chloroform und Benzol; aus heissem Chloroform kommt er beim Erkalten in kurzen Prismen und Täfelchen vom Schmelzp. 218—220° heraus. Er ist zweifellos *p*-Brombenzoesäureanhydrid, für welches Jackson und

- I. 0,3225 g gaben 0,6965 CO₂ und 0,1155 H₂O.
 II. 0,2485 g „ 0,5379 CO₂ „ 0,086 H₂O.
 III. 0,4387 g „ 0,2371 AgBr.

	Berechnet für C ₁₇ H ₁₃ O ₃ Br	Gefunden	
		I.	II.
C	59,13	58,89	59,03
H	3,77	3,98	3,85
Br	23,19	23,00	—

Der Körper, von dem es dahingestellt bleiben muss, ob er die Formel



besitzt, ist in kaltem Alkohol nur mässig, in heissem leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in kleinen, kurzen, oft sternförmig vereinigten Prismen. Schmelzp. 105—106°. In der alkoholischen Lösung bewirkt Eisenchlorid intensive Rothfärbung und Kupferacetat Fällung eines blauen Kupfersalzes.

Nur die acide Form scheint existenzfähig zu sein; die neutrale wurde durch längeres Kochen mit 50 procentigem Alkohol darzustellen versucht, aber ohne Erfolg; die beim Erkalten auskrystallisirende Substanz schmolz wieder bei 104° bis 106° und löste sich nach einigem Schütteln klar in einprocentiger Sodalösung auf.

Tribenzoylmethan.

Es seien zunächst die Beobachtungen mitgetheilt, welche bei der Darstellung dieses Triketons nach dem v. Baeyer-Perkin'schen Verfahren⁶⁹⁾ gemacht wurden. 4 g Dibenzoyl-

Rolfe (*Americ. chem. Journ.* **9**, 85) den Schmelzp. 212 — 213° angeben. Der Bromgehalt entsprach der Formel (C₇H₄BrO)₂O.

0,7315 g gaben 0,7189 AgBr.

	Berechnet für C ₁₄ H ₈ Br ₂ O ₃	Gefunden
Br	41,67	41,82

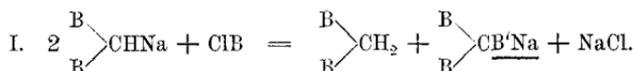
⁶⁹⁾ v. Baeyer und Perkin, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **16**, 2135; Perkin, *Journ. chem. Soc.* **47**, 252. Ueber Bildung des Körpers

methan lösten wir in 60 ccm warmem absolutem Alkohol, liessen auf circa 25° erkalten, fügten eine Lösung von 0,4 g Natrium in 10 ccm Alkohol zu und versetzten allmählich — unter gutem Schütteln, aber ohne Abkühlung — mit 2,5 g Benzoylchlorid. Unter spontaner Erwärmung auf etwa 40° erstarrte das Ganze zu einem *canariengelben Brei*, der aber in Bälde *rein weiss* wurde. Die stark nach Benzoëäther riechende Mischung liessen wir zwei Stunden stehen, erwärmten dann einige Minuten auf dem Wasserbade und gossen nach dem Erkalten in Eiswasser. Von dem abgesaugten und getrockneten Rohproducte wurden aus acht der obigen Portionen (also 32 g Dibenzoylmethan) 40 g erhalten; durch Auskochen mit Alkohol konnten dieselben in 16 g ungelöst bleibendes Tribenzoylmethan und 14 g Dibenzoylmethan zerlegt werden.

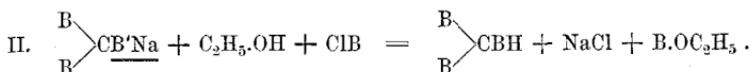
Die Gesamtumsetzung entspricht also nicht der von v. Baeyer und Perkin gegebenen einfachen Gleichung:



sondern verläuft in ihrer ersten Phase (Bildung des gelben Natriumsalzes) folgendermassen:



Da nun aber Benzoylchlorid und Natriumdiketon in äquimolekularem Verhältniss angewandt werden, bildet der Ueberschuss des ersteren mit dem Alkohol Benzoëäther und Salzsäure und letztere macht aus dem Natriumsalz das Triketon frei (Weisswerden des gelben Niederschlags):

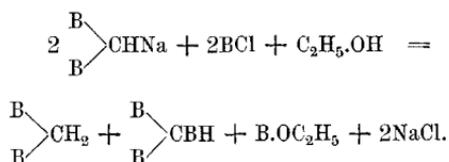


aus Dibenzoylmethankupfer und Benzoylchlorid vergleiche man Bernhard, diese Annalen **282**, 178.

⁷⁰⁾ B = Benzoyl, B' (in der folgenden Gleichung) = Isobenzoyl



Durch Summirung von I und II ergibt sich also als Gesamtgleichung:



Auch hier kann nun durch fortgesetzte Behandlung mit immer abnehmenden Mengen Natriumäthylat und Benzoylchlorid das Diketon in die Reaction zurückgeführt und die Ausbeute dadurch auf das Dreifache der früheren gesteigert werden; nur muss, was bei dem Dibenzoylaceton wegen der etwas anders verlaufenden Umsetzung nicht nöthig war, vor jedem neuen Zusatz von dem ausgeschiedenen Triketon abgesaugt werden. Man löst also beispielsweise 45 g Dibenzoylmethan in 600 ccm heissem Alkohol, setzt sogleich die Lösung von 4,6 g Natrium in 100 ccm Alkohol zu und lässt ziemlich rasch, aber unter gutem Schütteln, 28 g Benzoylchlorid zufließen. Sobald die Gelbfärbung verschwunden ist, was bei Innehaltung einer Temperatur von 50—60° fast gleich geschieht, lässt man erkalten und saugt von dem ausgeschiedenen Triketon ab. Von der abgesaugten Flüssigkeit wird ungefähr die Hälfte abdestillirt, worauf man sie noch heiss mit einer Lösung von 2,3 g Natrium in 50 ccm Alkohol und mit 14 g Benzoylchlorid versetzt. Wiederum lässt man erkalten, saugt von dem neu entstandenen Triketon ab, concentrirt durch Abdestilliren auf die Hälfte und nimmt die Behandlung mit der Hälfte der vorigen Zusätze ein drittes Mal vor. — Das Triketon wird mit etwas heissem Alkohol und dann, zur Entfernung des Kochsalzes, mit Wasser gewaschen (Menge 56 g); nach dem Trocknen krystallisirt man es aus siedendem Aceton um (Menge 40 g).

Das *Tribenzoylmethan* (β -*Modification*, *wahrscheinlich* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO})_3\text{CH}$) bildet eine aus feinen Nadelchen bestehende, schneeweisse, lockere Masse. Es schmilzt, vorher (von etwa

215° ab) stark zusammensinternd, gewöhnlich bei 223—226°, doch wurden bei reinstem Material (dem aus der aciden Form regenerirten β -Triketon) auch höhere Schmelzpunkte (bis zu 228—231°) beobachtet, namentlich wenn das Bad vor dem Eintauchen der Probe schon auf 200° erhitzt war. In kaltem Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform ist der Körper so gut wie unlöslich; rohe Bestimmungen, bei welchen die feingepulverte Substanz mit dem Lösungsmittel einige Stunden unter häufigem Schütteln stehen gelassen worden war, ergaben, dass sich gelöst hatten in

100 g Aceton	= 0,48 g
100 g Chloroform	= 0,21 g
100 g Alkohol	= 0,14 g
100 g Benzol	= 0,04 g.

Ziemlich reichlich löst siedender Amylakohol, Eisessig und Nitrobenzol. Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Suspension direct keine, nach längerem Zusammenstehen eine schwach bräunlich-röthliche Färbung hervor. — Bei fünf Minuten langem Schütteln der feingepulverten Substanz mit zehncprocentiger Soda ging nichts in Lösung; bei ebenso langem Schütteln mit Normalkali wurde aus dem Filtrat durch Essigsäure eine Spur gefällt. In einer Probe, die bis zum Schmelzen erhitzt und dann rasch abgekühlt worden war, konnte die Gegenwart des aciden Isomeren nicht nachgewiesen werden. Bei stärkerem Erhitzen tritt — entgegen den vorliegenden Angaben — völlige Zersetzung ein; das für unverändertes Triketon gehaltene Sublimat ist Benzoëssäure; ausser ihr wird Dibenzoylmethan gebildet und eine schmierige, bräunliche Substanz, welche beim Auskochen des Erhitzungsproductes mit Ligroin ungelöst zurückbleibt.

*α -Tribenzoylmethan*⁷¹⁾

(wahrscheinlich $(C_6H_5.CO)_2C=C(OH)-C_6H_5$). — Von alkoholischem Natriumäthylat wird das Triketon nach einigem Schütteln klar

⁷¹⁾ Vorläufige Mittheilung Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 116.

gelöst. Als in eine solche, unter Abkühlung bereitete und dann mit Eiswasser verdünnte Lösung Kohlensäure eingeleitet wurde, schied sich das α -Isomere als dichter, krystallinischer Niederschlag ab.

Bei diesem Versuche muss stark mit Eiswasser verdünnt werden, da sonst in Folge des vorhandenen Alkohols bald, manchmal schon während des Ausfällens, Rückumwandlung in die voluminöse Form des β -Triketons stattfindet. Geeigneter ist deshalb folgendes Verfahren: 6,6 g der β -Verbindung und 6 g feingepulvertes Kaliumcarbonat übergiesst man mit 200 ccm Essigäther und kocht eine Viertelstunde auf dem Wasserbade, wobei die Potasche wie der Essigäther eine canariengelbe Farbe annehmen. Nach dem Erkalten schüttelt man mit 100 g Wasser, trennt die gelbe Lösung von dem aufschwimmenden Essigäther und fällt sie unter guter Abkühlung mit Essigsäure. Ausbeute 6 g.

Um sicher zu sein, dass kein Hydrat vorlag, wurde die Substanz *lufttrocken* (nach 12 stündigem Liegenlassen an der Luft) analysirt⁷²⁾.

- I. 0,2938 g gaben 0,8659 CO₂ und 0,1315 H₂O.
 II. 0,2745 g „ 0,8105 CO₂ „ 0,1222 H₂O.
 III. 0,2145 g „ 0,631 CO₂ „ 0,094 H₂O.

	Berechnet für C ₂₂ H ₁₆ O ₃	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80,49	80,38	80,53	80,22
H	4,88	4,97	4,95	4,87

Schon äusserlich, durch ihre dichtere Beschaffenheit, unterscheidet die Substanz sich völlig von den lockeren, leichten Nadeln des β -Körpers. Sie schmilzt, vorher in das Isomere übergehend, unscharf bei 210—220°. Frisch dargestellt, einige Stunden an der Luft getrocknet und feingepulvert, ist sie in einprocentigem wässrigem Natriumcarbonat und Kali beim Schütteln leicht und fast klar löslich; die Lösungen sind hell-

⁷²⁾ Zu Analyse I und II diente die mit Kaliumcarbonat, zu III die mit Natriumäthylat dargestellte Substanz.

gelb gefärbt. Beim Aufbewahren findet Rückumwandlung in den Ausgangskörper statt und zwar bedeutend rascher als beim Acetyldibenzoylmethan; durch quantitative Versuche ähnlich denen, wie sie mit dem letzteren ausgeführt wurden, liess sich feststellen, dass nach 20 Stunden 30 pC., nach 44 Stunden 90 pC. und nach 60 Stunden alles in die neutrale Modification zurückverwandelt war. Vollständiger Uebergang fand auch bei einstündigem Erhitzen auf 100° statt.

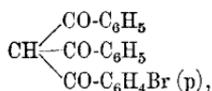
In allen Lösungsmitteln ist der Körper bedeutend leichter löslich wie die β -Verbindung. 0,5 g lösten sich in 3 ccm Chloroform in der Kälte fast klar⁷³⁾ auf, während das Isomere über 150 ccm zur Lösung braucht. Andere Löslichkeitsbestimmungen liessen sich nicht ausführen wegen der grossen Unbeständigkeit der Substanz in den betreffenden Mitteln. Beim Uebergiessen mit Alkohol oder Aceton fand fast momentane Umwandlung in die β -Verbindung statt. Beim Aceton liess sich die vorher erfolgende Auflösung noch eben dadurch feststellen, dass wir 0,5 g mit 15 ccm Aceton von 0° schüttelten; es entstand eine klare Lösung, die aber binnen zwei Minuten zu einem dicken Brei kleiner Nadelchen erstarrte. Fast ebenso rasch erfolgt die Umwandlung beim Uebergiessen mit Methylalkohol, Aether und Eisessig. Beständiger ist die Substanz in Chloroform- und Benzollösung, indem die einigermassen vollständige Wiederabscheidung daraus sechs bis acht Stunden in Anspruch nimmt.

In alkoholischer und Aceton-Lösung wird das α -Triketon durch Eisenchlorid tief dunkelroth gefärbt.

⁷³⁾ Das heisst bis auf Spuren beigemengter β -Verbindung. Zu den obigen Versuchen wurde frisch dargestellte und zwei Stunden im Vacuum getrocknete Substanz in feinpulvrigem (gesiebten) Zustande angewandt.

p-Brombenzoyl-Dibenzoylmethan.

In der neutralen Form, als



resultirt dieses Triketon, wenn man unter den bei der Darstellung des Tribenzoylmethans definirten Bedingungen *p*-Brombenzoylchlorid auf eine Lösung von Dibenzoylmethan in alkoholischem Natriumäthylat einwirken lässt; das feste Säurechlorid wird vorher in etwas Aether gelöst. Wegen der grösseren Zersetzlichkeit des Brombenzoylchlorids gegenüber dem Benzoylchlorid empfiehlt es sich, die Temperatur während der Umsetzung etwas niedriger als in dem vorigen Falle zu halten.

Aus der abgeseugten und mit Wasser gewaschenen rohen β -Verbindung wurde zunächst durch Erwärmen mit Essigäther und Kaliumcarbonat das Kaliumsalz des α -Triketons dargestellt. Die Fällung des wässrigen Auszugs mit Essigsäure ergab einen schweren körnigen Niederschlag, welcher vacuumtrocken bei 186—189° schmolz und in Aceton und Alkohol beim Schütteln verhältnissmässig leicht löslich war. In diesen Lösungen wurde durch Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung bewirkt. Von Alkalicarbonaten wurde die feingepulverte Substanz leicht und mit gelber Farbe gelöst.

Zur Rückumwandlung in das β -Triketon wurde die α -Verbindung durch Schütteln möglichst concentrirt in Alkohol gelöst und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Zum Theil schon in der Wärme und reichlicher noch beim Erkalten schied sich ein voluminöser Brei aus, welcher unter dem Mikroskop feinnadlige Structur zeigte. Die abgeseugte, mit etwas Alkohol nachgewaschene und im Vacuum getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2752 g gaben 0,653 CO₂ und 0,096 H₂O.

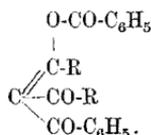
II. 0,4555 g „ 0,2125 AgBr.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₂₂ H ₁₅ BrO ₃	
C	64,87	64,71
H	3,68	3,87
Br	19,66	19,85

Die β -Modification schmilzt bei 206—208°. In kaltem Alkohol ist sie kaum, in Aceton (heissem) mässig löslich. Gegen Eisenchlorid und wässriges Alkalicarbonat verhält sie sich wie die übrigen β -Triketone.

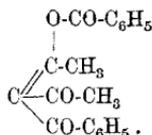
Die Umwandlung von α in β erfolgt nicht so rasch wie bei dem Tribenzoylmethan. Durch Schütteln von α in der Kälte mit Alkohol und Abfiltriren von einer geringen Trübung lassen sich klare Lösungen herstellen, welche erst beim Erwärmen oder nach einigem Stehen die β -Verbindung abscheiden. Während trocknes α -Tribenzoylmethan, wie schon erwähnt, nach drei bis vier Tagen ganz in β verwandelt ist, waren von α -Dibenzoylbrombenzoylmethan nach 20 Stunden nur 25, nach 70 Stunden 35, nach 140 Stunden 50 pC. in das neutrale Isomere übergegangen.

Dibenzoylderivate der 1,3-Diketone,



Auch zur Darstellung dieser Verbindungen ist das Alkalicarbonatverfahren recht geeignet. Die Menge des Benzoylchlorids ist natürlich entsprechend zu vergrössern und statt des Natriumcarbonats wird besser feinpulvrige Pottasche angewandt. Als Lösungsmittel wurden Aether oder Essigäther benutzt. Statt von den Diketonen kann auch von den Triketonen (den Monobenzoylderivaten der ersteren) ausgegangen werden; die Umsetzung verläuft dann noch glatter als bei der directen Dibenzoylirung.

Dibenzoylirtes Acetylaceton (Benzoat des Benzoyldiacetylmethans),



Der Körper selbst ist schon in der vorigen Abhandlung⁷⁴⁾ beschrieben worden, so dass nur noch seine Darstellung nach

⁷⁴⁾ Diese Annalen **277**, 203; vgl. auch Nef, diese Annalen **277**, 69. Annalen der Chemie **291**. Bd.

dem eben erwähnten Verfahren, sowie seine Spaltung durch Anilin nachzutragen sind.

Darstellung aus Acetylaceton. 50 g von dem Diketon löst man in 800 ccm Aether, bringt 210 g feingepulverte Pottasche dazu und erwärmt 20 Minuten lang auf dem Wasserbade. Hierauf kühlt man äusserlich mit Eis ab und fügt langsam (in ungefähr zwei Stunden) 140 g Benzoylchlorid zu, worauf man noch sechs Stunden in Eis und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach nochmaligem Zusatz von Benzoylchlorid (70 g) wird einige Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Versetzt man nunmehr mit Eiswasser, bis alles Salz sich gelöst hat, so schwimmt schon ein Theil des entstandenen Dibenzoylproducts in dem Aether herum. Davon saugt man ab und gewinnt den Rest durch Verdunstenlassen des Aethers. Ausbeute 80 g Rohproduct und 70 g von reiner (einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirter) Verbindung.

Darstellung aus Benzoyldiacetylmethan. — 10 g desselben, in 200 ccm Essigäther gelöst, versetze man mit 28 g Kaliumcarbonat und 14 g Benzoylchlorid und lasse einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Bald tritt Erwärmung und Weisswerden der vordem gelben Mischung ein. Alsdann sauge man ab, wasche die Essigätherlösung mit wässrigem Natriumcarbonat und dampfe sie auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand, wenn er nach einigem Stehen erstarrt ist, streiche man auf Teller und krystallisire ihn aus heissem 80procentigem Alkohol um. Ausbeute 12 g.

Spaltung des Körpers mit Anilin; Anilid des Benzoyldiacetylmethans. — Die ätherische Lösung des Dibenzoylderivats (15,4 g) wurde mit der berechneten Menge Anilin (4,7 g) versetzt, der Aether sodann abdestillirt und das hinterbleibende Oel zehn Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte es zu einem festen, gelben Kuchen, welchem die beigemengte Benzoësäure (4,5 g) durch Schütteln mit Natriumcarbonat entzogen wurde. Aus sehr concentrirter, heisser, methylalkoholischer Lösung schied sich der Körper allmählich in kurzen, canariengelben Prismen ab (Menge 11 g).

- I. 0,1212 g gaben 0,3455 CO₂ und 0,0655 H₂O.
 II. 0,7414 g „ 31,5 ccm Stickgas bei 11° und 752 mm Druck.

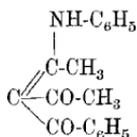
	Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ NO ₂	Gefunden
C	77,42	77,74
H	6,09	6,00
N	5,02	5,01

Molekulargewichtsbestimmung.

0,2331 bzw. 0,5485 g bewirkten beim Auflösen in 13,7968 g Benzol eine Gefrierpunktniedrigung von 0,315° bzw. 0,695°.

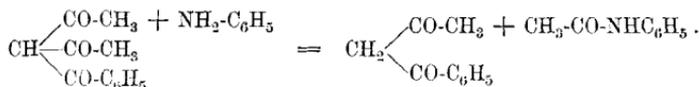
	Berechnet für C ₁₈ H ₁₇ NO ₂	Gefunden	
M	279	263	279

Das Anilid, welchem wohl die Formel

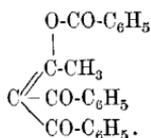


zukommen dürfte, schmilzt bei 87—89° und ist in den gewöhnlichen organischen Solventien ziemlich leicht löslich. Es besitzt saure Eigenschaften; nach Auflösen in Alkohol und Zusatz von Natronlauge wird es durch Wasser nicht mehr gefällt, ausser bei sehr starker Verdünnung, indem dann ein Theil des entstandenen Salzes dissociirt; Kohlensäure fällt die Substanz vollständig wieder aus. Zusatz von viel Natronlauge zu der alkoholischen Lösung bewirkt nach einigem Stehenlassen reichliche Abscheidung des Natriumsalzes in hellgelben flimmernden Kryställchen.

Aus dem Benzoyldiacetylmethan haben wir dieses Anilid nicht erhalten können; nach viertelstündigem Erwärmen mit der berechneten Menge Anilin hatte sich die Gesamtmenge des Triketons in Acetanilid und Benzoylacetone gespalten:



Dibenzoylirtes Benzoylacetone
(*Benzoat des Acetyldibenzoylmethans*),



Die in der früheren Mittheilung⁷⁵⁾ unter diesem Namen beschriebene ölige Verbindung muss entweder unrein oder ein anderer Körper gewesen sein. Als schönkrystallisierende feste Substanz erhält man das Dibenzoylderivat, wenn man 16,2 g Benzoylacetone nach Auflösen in 100 ccm Aether mit 28 g Kaliumcarbonat und 28 g Benzoylchlorid zusammenbringt und zwei Tage stehen lässt; bald nach dem Zusammenmischen tritt ein spontanes Aufkochen ein. Den abgesaugten Aether wäscht man mit Sodalösung und dampft ihn auf dem Wasserbade ein. Das allmählich erstarrende Product wird nach Absaugen des beigemengten Oeles aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 18 g. — Auch aus dem α -Acetyldibenzoylmethan ist die Verbindung leicht und mit guter Ausbeute gewinnbar, indem man der ätherischen Lösung des Triketons Kaliumcarbonat (zwei Moleküle) zufügt, einige Zeit kocht und unter fortgesetztem Erwärmen auf dem Wasserbade Benzoylchlorid (zwei Moleküle) allmählich zutropfen lässt.

Aus der heissgesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in farblosen, kurzen, flachen Prismen und Täfelchen vom Schmelzpt. 87—88°.

- I. 0,1695 g gaben 0,4821 CO₂ und 0,078 H₂O.
 II. 0,3685 g „ 1,048 CO₂ „ 0,164 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₂₄ H ₁₈ O ₄	I.	II.
C	77,84	77,57	77,56
H	4,87	5,11	4,94

⁷⁵⁾ Diese Annalen **277**, 196; vgl. auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 3183 Anm.

Molekulargewichtsbestimmung.

- I. 0,142 bezw. 0,4383 g bewirkten beim Auflösen in 12,47 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,155° bezw. 0,49°.
 II. 0,4855 g bewirkten beim Lösen in 13,81 g Eisessig eine Erniedrigung von 0,37°.

	Berechnet für	Gefunden		
	$C_{21}H_{18}O_4$			
M	370	360	351	370

Mehrständiges Erhitzen mit Alkohol im geschlossenen Rohre auf 100° greift die Verbindung nicht an, was anbetrachts ihrer den Säureanhydriden ähnlichen Constitution einigermaßen auffallend ist. Leicht aber gelingt die

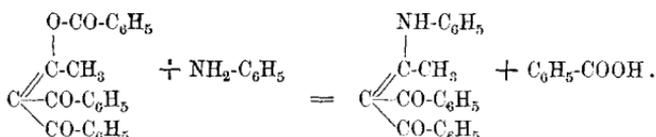
Spaltung des Körpers mit Alkalien. — Der auf dem Wasserbade erwärmten Lösung der Substanz (7,4 g) in ziemlich viel Alkohol wurde allmählich die berechnete Menge (zwei Moleküle) Normalnatronlauge zugegeben und das Kochen so lange fortgesetzt, bis eine Probe beim Verdünnen mit Wasser nur noch schwache Trübung gab. Durch Abdestilliren im Vacuum wurde ein Theil des Alkohols entfernt, dann wurde Wasser zugefügt und die vorhandene Trübung durch Ausäthern beseitigt. Andauerndes Einleiten von Kohlensäure fällte 3,5 g einer Substanz vom Schmelzp. 100 — 101° (*Acetyldibenzoylmethan*); aus der abfiltrirten und durch Eindampfen eingeeengten Lösung wurden durch Salzsäure 1,5 g *Benzoësäure* gefällt.

Spaltung mit Anilin. — Genau so arbeitend wie bei dem Dibenzoylderivate des Acetylacetons erhielten wir nach dem Abdestilliren des Aethers und kurzem Erwärmen des Rückstandes auf dem Wasserbade einen gelben, krystallinischen Kuchen, welchem durch Auskochen mit Aether die beigemengte *Benzoësäure* leicht zu entziehen war. Durch Umkrystallisiren des Rückstandes aus siedendem Alkohol resultirten feine, lockere, strohgelbe Nadelchen, deren Analyse die Formel $C_{23}H_{19}NO_2$ ergab.

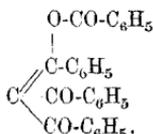
- I. 0,20 g gaben 0,595 CO_2 und 0,10 H_2O .
 II. 0,3275 g „ 12 ccm Stickgas bei 14° und 760 mm Druck.

	Berechnet für $C_{23}H_{19}NO_2$	Gefunden
C	80,94	81,13
H	5,57	5,55
N	4,11	4,31

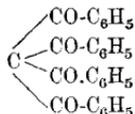
Die Verbindung schmilzt bei 166—167°, ist in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich und besitzt gleich dem vorher beschriebenen Anilid des Benzoyldiacetylmethans die Eigenschaften einer schwachen Säure. Ihre Bildung entspricht der Gleichung:



Dibenzoylirtes Dibenzoylmethan (Benzoat des Tribenzoylmethans),



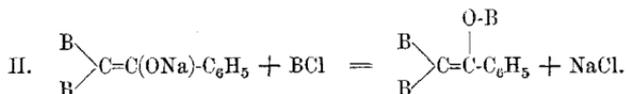
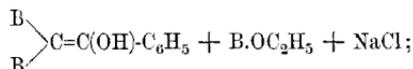
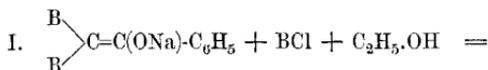
Durch Behandlung des Tribenzoylmethans mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid erhielt W. H. Perkin jun.⁷⁶⁾ in kleiner Menge einen bei 260—270° schmelzenden und in Alkohol sehr schwer löslichen Körper, in welchem er *Tetra-benzoylmethan*,



vermuthete. Die Wiederholung dieses Versuchs ergab uns ein abweichendes Resultat. Tribenzoylmethan wurde durch Schütteln in alkoholischem Natriumäthylat gelöst, worauf sich bald das gelbe Natriumsalz des Triketons abschied. Auf Zusatz von Benzoylchlorid (ohne Erwärmen) verschwand allmählich die gelbe Farbe und der Niederschlag wurde rein weiss. Nach Zugeben von mehr Alkohol wurde erwärmt und von dem Un-

⁷⁶⁾ Journ. chem. Soc. **47** (1885), 253.

gelöstgebliebenen abgesaugt. Letzteres erwies sich als Tribenzoylmethan mit beigemengtem Kochsalz; es wurde mit Wasser gewaschen und so oft mit Alkohol ausgekocht, bis nur noch ein kleiner Rest vorhanden war; derselbe schmolz bei 228—231°. Die alkoholischen Auszüge wie den erstabgesaugten Alkohol engten wir durch Eindampfen ein, saugten von dem ausgeschiedenen Tribenzoylmethan ab und dampften noch stärker ein; beim Erkalten schied sich eine schönkrystallisirende Verbindung ab, welche bei 120° schmolz und die Zusammensetzung des oben formulirten Benzoats des Tribenzoylmethans besass. Gleichzeitig hatten also die beiden folgenden Umsetzungen stattgefunden⁷⁷⁾:



Da auch Perkin uns auf eine diesbezügliche Anfrage mittheilte, dass er bei späteren Versuchen den hochschmelzenden Körper nicht mehr beobachtet habe, dürfte derselbe wohl aus der Reihe der bekannten Verbindungen zu streichen sein.

Bequemer und viel ausgiebiger ist die Darstellung nach dem Carbonatverfahren. Das Triketon (β -Modification) bringt man mit der zwölffachen Menge Essigäther und mit Kaliumcarbonat (zwei Molekülen) zusammen, kocht eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, fügt dann mit einem Male das Benzoylchlorid (ein Molekül) zu und erwärmt weiter, bis das gelbe Natrium- α -Triketon in weisses Kochsalz verwandelt ist. Nach dem Absaugen destillirt man die Hauptmenge des Essigäthers ab und dampft den Rest in einer Schale auf dem Wasserbade ein. Der Rückstand erstarrt beim Durchrühren sofort zu einer

⁷⁷⁾ B = Benzoyl.

krystallinischen Masse. Aus 28 g Triketon wurden 35 g von dem Rohproduct erhalten. — Zur Reinigung empfiehlt sich Auflösen der Substanz in wenig warmem Essigäther und Zufügen des mehrfachen Volumens von niedrigsiedendem Ligroin, worauf man die Mischung langsam (ohne Umrühren) erkalten lässt; diese Behandlung ist so lange zu wiederholen, bis man eine ganz homogene Ausscheidung von glänzenden, wasserklaren, vielflächigen Krystallen von tafelförmigem Habitus erhält.

- I. 0,2704 g gaben 0,7983 CO₂ und 0,1154 H₂O.
 II. 0,3032 g „ 0,8927 CO₂ „ 0,1277 H₂O.
 III. 0,2038 g „ 0,6021 CO₂ „ 0,086 H₂O.
 IV. 0,2881 g „ 0,8524 CO₂ „ 0,1221 H₂O.

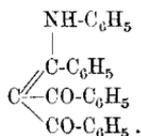
	Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ O ₄	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	80,56	80,51	80,29	80,57	80,69
H	4,63	4,74	4,68	4,68	4,71

Molekulargewichtsbestimmung.

0,398 g bewirkten beim Auflösen in 15,5 g Eisessig eine Erniedrigung von 0,235°.

	Berechnet für C ₂₀ H ₂₀ O ₄	Gefunden
M	432	426

Der Körper schmilzt bei 121—122°. Er ist leicht löslich in Chloroform und warmem Benzol, Essigäther und Schwefelkohlenstoff, nur mässig löslich in kaltem Aethyl- und Methylalkohol; aus den heiss gesättigten Lösungen scheidet er sich erst nach längerem Stehen oder beim Reiben der Wände mit einem Glasstabe ab. *Anilin* zerlegt ihn schon bei Wasserbadwärme in *Benzoësäure* und das *Anilid des Tribenzoylmethans*:



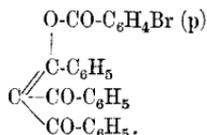
Aus siedendem Alkohol krystallisirt letzteres in kleinen, kurzen, gelben Prismen vom Schmelzp. 140—142°.

- I. 0,2452 g gaben 0,7497 CO₂ und 0,123 H₂O.
 II. 0,3894 g „ 12,3 ccm Stickgas bei 14° und 734 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₉ H ₂₁ NO ₂	Gefunden
C	83,38	83,38
H	5,21	5,57
N	3,47	3,58

Als weitere Belege für den Satz, dass aus den triacylirten Ketonen bei der alkalischen Spaltung immer das zuletzt eingeführte Säureradical abgetrennt wird, wurden noch das *p*-brombenzoylirte und das α -naphtoyirte Tribenzoylmethan dargestellt.

p-Brombenzoat des Tribenzoylmethans,

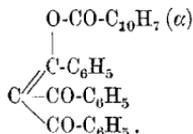


In genau derselben Weise dargestellt und gereinigt wie das entsprechende Benzoat, bildet die Verbindung farblose, in kaltem Alkohol ziemlich schwerlösliche Prismen vom Schmelzpunkt 155—156°. Durch Erwärmen mit zwei Molekülen wässrig-alkoholischer Natronlauge wird sie in Natrium-Tribenzoylmethan und *p*-brombenzoësaures Natrium zurückgespalten.

- I. 0,2205 g gaben 0,55 CO₂ und 0,077 H₂O.
- II. 0,4175 g „ 1,0435 CO₂ und 0,138 H₂O.
- III. 0,4178 g „ 0,1555 AgBr.

	Berechnet für C ₂₉ H ₁₉ O ₄ Br	Gefunden	
		I.	II.
C	68,10	68,02	68,16
H	3,72	3,88	3,67
Br	15,66	15,84	—

α -Naphtoat des Tribenzoylmethans



Krystallisirt aus warmem Essigäther nach Zufügen von Ligroin in kurzen, glänzenden Prismen. Schmelzpt. 150—151°. Zerfällt

beim Erwärmen mit alkoholischer Natronlauge zurück in Tribenzoylmethan und α -Naphthoesäure.

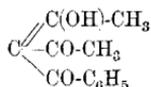
I. 0,2372 g gaben 0,7131 CO_2 und 0,101 H_2O .

II. 0,183 g „ 0,5519 CO_2 „ 0,076 H_2O .

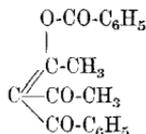
	Berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_4$	Gefunden	
		I.	II.
C	82,16	81,99	82,25
H	4,56	4,73	4,61

Nachtrag zu den Dibenzoylderivaten der Diketone.

Nachdem das Vorige schon niedergeschrieben war, ist von meinem Assistenten Herrn Dr. Hofmann die interessante Beobachtung gemacht worden, dass das *monobenzoylirte Acetylaceton* (Benzoyldiacetylmethan)



bei der weiteren Benzoylirung je nach den Bedingungen *zwei isomere Dibenzoylivate* giebt. Behandlung des Triketons in Essigätherlösung mit Pottasche und Benzoylchlorid führt zu dem schon beschriebenen Benzoat⁷⁸⁾ vom Schmelzp. 102—103°, für welches im Vorigen die Formel



angenommen worden ist. Ein Isomeres dieses Körpers resultirt, wenn man die Benzoylirung mit *Benzoylchlorid* und *Pyridin*⁷⁹⁾ vornimmt.

Das Triketon wurde mit der berechneten Menge Pyridin übergossen und nach erfolgter Verflüssigung mit einem Molekül

⁷⁸⁾ Ausser dem Vorigen vergl. man auch die Mittheilungen diese Annalen **277**, 69 und 203.

⁷⁹⁾ Gute Resultate giebt bei dieser Methode nur das *reine* Pyridin aus dem Zinksalz, wie es von der chemischen Fabrik Erkner bei Berlin in den Handel gebracht wird.

Benzoylchlorid versetzt. Dabei eintretende Erwärmung wurde durch Eintauchen in Eiswasser unterdrückt. Gleich nach dem Zusatz des Säurechlorids erstarrte die Mischung zu einem festen Brei von salzsaurem Pyridin. Nach einer halben Stunde wurden Aether und Wasser zugefügt, bis alles sich gelöst hatte. Die ätherische Schicht wurde abgehoben, einigemal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und dann unter Abkühlung mit niedrigsiedendem Ligroin versetzt. Es fiel ein weisses, krystallinisches Product aus, dessen Menge sich beim Reiben der Wände mit einem Glasstabe noch stark vermehrte.

Die abgesaugte Fällung enthält ausser dem neuen Isomeren II auch etwas von dem früher beschriebenen I. I ist in Aether schwierig, II sehr leicht löslich; um I zu entfernen, digerirt man daher die Mischung in der Kälte mit wenig Aether, saugt ab, lässt den Aether abdunsten, nimmt wieder mit wenig Aether auf und fährt in dieser Weise fort, bis eine aus den Aethermutterlaugen gefällte Probe den ungefähren Schmelzpt. 60—63° zeigt. Sobald dies der Fall, scheidet man alles mittelst Ligroin (unter Abkühlen) ab und krystallisirt die Substanz einmal aus warmem niedrigsiedendem Ligroin um. — Aus 29 g Benzoyldiacetylmethan wurden 32 g Rohproduct und daraus 22 g von dem neuen Isomeren II und 5 g von dem schon bekannten I erhalten.

I. 0,2419 g gaben 0,6556 CO₂ und 0,115 H₂O.

II. 0,3115 g „ 0,846 CO₂ „ 0,1486 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₆ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	74,03	73,91	74,06
H	5,19	5,28	5,30

Auch die Molekulargewichtsbestimmung ergab annähernd stimmende Werthe:

Lösungsmittel Benzol.

Menge Substanz auf 15,831 g Lösungsmittel	Gefrierpunkts- erniedrigung	Gefundenes Molekular- gewicht
0,2800	0,305°	286
0,5127	0,565°	280
0,9805	1,085°	280

Berechnet für



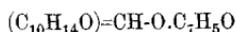
308

M

Aus der langsam verdunstenden Ligroinlösung krystallisirt der Körper in scharf ausgebildeten, glänzenden, flachen Prismen, welche an beiden Enden zugespitzt sind. Er schmilzt bei 66° bis 67° und ist in allen Solventien bedeutend leichter löslich als das Isomere vom Schmelzp. 102—103°; von Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform und Benzol wird er schon in der Kälte, von Ligroin beim Erwärmen leicht aufgenommen. Mit Alkohol und Eisenchlorid giebt er keine Rothfärbung. Bei stärkerem Erhitzen bräunt er sich und lässt den Geruch nach Benzoyl-aceton wahrnehmen.

Beim Erhitzen auf dem Wasserbade lagert er sich langsam in das isomere Benzoat um. Nach sieben Stunden waren ungefähr 30 pC. von dem letzteren entstanden. Etwas rascher erfolgt die Umwandlung bei 120°; aus 5 g, welche 12 Stunden lang auf diese Temperatur erhitzt worden waren, konnten durch nachherige Behandlung mit Aether 3 g von der höherschmelzenden Modification (also 60 pC.) isolirt werden. Zum Gegenversuch wurden 5 g von der nicht erhitzten Substanz mit demselben Quantum Aether digerirt und lösten sich darin klar und ohne Hinterlassung einer Spur von dem höherschmelzenden Körper auf.

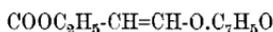
Eine Isomerie ähnlicher Art habe ich früher bei dem Benzoat des Oxymethylenkamphers



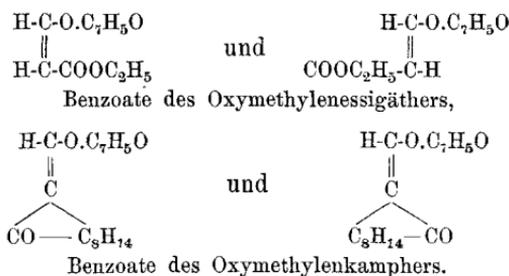
beobachtet⁸⁰⁾. Neben der stabilen Form dieses Körpers (Schmelz-

⁸⁰⁾ Diese Annalen **281**, 327, 372.

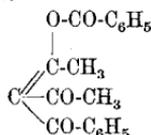
punkt 119—120°) wurde eine labile (Schmelzp. 91—92°) erhalten, welche sich leicht in die erstere umlagert. Auch von dem Benzoat des Oxymethylenessigäthers



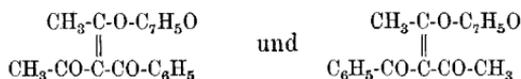
haben frühere Untersuchungen⁸¹⁾ die Existenz von zwei Isomeren (Schmelzp. 5° und 35°) wahrscheinlich gemacht. Diese Isomerie habe ich auf räumliche Verhältnisse zurückgeführt und die Beziehungen der Benzoate zu einander durch die folgenden Formeln ausgedrückt:



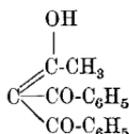
Dieselbe Art der Isomerie ist nun auch bei dem *Benzoat des Benzoyldiacetylmethans*



möglich:

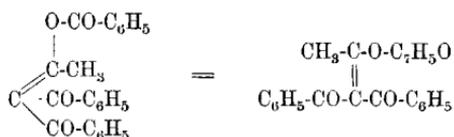


Gut vereinbar mit dieser Auffassung ist die Leichtigkeit, mit welcher das niedrigerschmelzende Benzoat sich in das höherschmelzende umwandelt. Eine weitere Bestätigung erhält diese Annahme durch die Beobachtungen, welche wir bei der *Benzylierung des Acetyldibenzoylmethans*



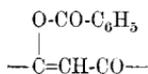
⁸¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1785; v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 1048.

gemacht haben. Bei dem Benzoat dieses Körpers

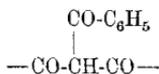


ist Stereoisomerie ausgeschlossen; verschwindet also hier die Isomerie, so würde dies durchaus zu Gunsten der obigen Ansicht sprechen. Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Acetyldibenzoylmethan bei Gegenwart von Alkalicarbonaten ist nun schon im Vorigen berichtet und gezeigt worden, dass dabei das Benzoat vom Schmelzp. 87—88° resultirt. Festzustellen blieb also noch, ob die Benzoylirung mittelst Pyridin und Benzoylchlorid hier — wie in dem anderen Falle — zu einem Isomeren führt. Indessen zeigte sich, dass auch unter diesen Bedingungen nur das Benzoat vom Schmelzp. 88° entsteht; trotz eifrigen Suchens und sorgfältiger Aufarbeitung der Krystallisationsmutterlaugen konnte ein leichter lösliches und niedriger schmelzendes Isomere nicht aufgefunden werden.

Einmal mit diesem vorzüglichen Benzoylirungsverfahren (mittelst Benzoylchlorid und Pyridin) bekannt geworden, habe ich es durch Herrn Dr. Hofmann auch auf die Diketone und 1,3-Ketonsäureäther anwenden lassen. Es ergab sich das interessante Resultat, dass dabei fast ausschliesslich die *O-Benzoylderivate* der betreffenden Körper



gebildet werden, während die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Alkalisalze ausschliesslich die *C-Benzoylderivate*



ergiebt. Somit ist man jetzt in der Lage, sowohl bei der *Acylylirung* wie auch bei der *Alkylylirung* des *Acetessigäthers* und seiner Analogen die beiden Vorgänge, *Bildung der C- und der O-Derivate*, scharf von einander zu trennen; hinsichtlich der

Alkylierung habe ich ja schon früher gezeigt, dass man in dem Orthoameisenäther ein vortreffliches Mittel besitzt, die noch wenig bekannten O-Alkylderivate der Diketone und der Keton-säureäther zu gewinnen.

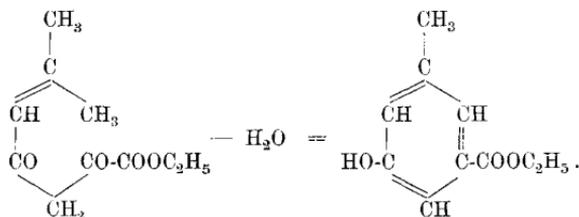
Näheres über diese am Schlusse angedeuteten Reactionen werde ich in Bälde mittheilen und hoffe, dass man mir das betreffende Arbeitsgebiet (Einwirkung von Säurechloriden und tertiären Basen auf Körper, welche die Gruppierung $-CO-CH_2-CO-$ enthalten) noch einige Zeit überlassen wird.

II. Ueber Isomerieerscheinungen bei den Mesityloxyd-oxal-äthern und der Mesityloxydoxalsäure;

(mitbearbeitet von J. B. Tingle und C. Kerstiens).

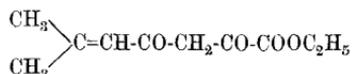
Einige Versuche, welche ich vor sieben Jahren durch Herrn J. B. Tingle¹⁾ über die Einwirkung des Oxaläthers auf Mesityloxyd anstellen liess, hatten als Product der ziemlich glatt verlaufenden Umsetzung einen schön krystallisirenden und im Vacuum ohne Zersetzung siedenden Körper ergeben,

¹⁾ Tingle, Inaug.-Dissert., München 1889. Veranlasst wurden diese Versuche durch die Erwartung, es möchte sich der Mesityloxyd-oxaläther durch innere Condensation in die symmetrische Oxytoluylsäure, welche ich damals (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **22**, 3271) aus Acetonoxaläther erhalten hatte, umwandeln lassen:

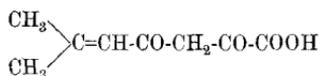


Die gleich im Beginn der Arbeit gemachten Beobachtungen über das Auftreten des Ketonoxaläthers und seiner Derivate in zwei isomeren Formen haben indessen dieses Ziel später in den Hintergrund treten lassen und sind Versuche in der angedeuteten Richtung daher unterblieben.

welcher die empirische Formel $C_{10}H_{14}O_4$ besass und demnach der gesuchte *Mesityloxydoxaläther*



sein konnte. Aus ihm war durch Verseifen eine krystallinische Säure (Schmelzpt. 166°) erhalten worden, welche zwar die Zusammensetzung der *Mesityloxydoxalsäure*



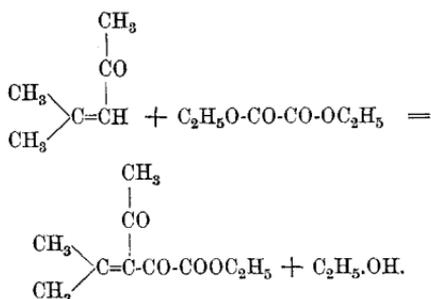
hatte, aber von den schon bekannten Körpern dieser Gattung (Aceton- und Acetophenonoxalsäure) darin abwich, dass sie in alkoholischer Lösung weder mit Eisenchlorid eine Rothfärbung noch mit Eisenvitriol eine Blaufärbung gab.

Nach Herrn Tingle's Weggang liess ich die Arbeit durch meinen Assistenten Herrn Dr. Zedel fortsetzen und konnten wir feststellen, dass auch der Aether, wenn völlig rein, die für die übrigen Ketonoxaläther so charakteristische Rothfärbung mit Eisenchlorid nicht zeigt. Weiterhin fanden wir, dass der Aether, im Gegensatz zum Aceton- und Acetophenonoxaläther, in Sodalösung vollkommen unlöslich ist. Um so mehr musste es nun überraschen, dass der Körper, wenn kurze Zeit auf 200° erhitzt, alle die Eigenschaften erlangt, welche die anderen Ketonoxaläther kennzeichnen. Theilweise — die Umwandlung ist ziemlich unvollständig — löst er sich dann in Natriumcarbonat und kann durch Ansäuern als Oel wieder gefällt werden. Dieses Oel verseiften wir und erhielten so eine der ersterwähnten isomere, aber viel niedriger schmelzende Säure, welche in ihrem Verhalten den schon bekannten Ketonoxalsäuren genau entsprach.

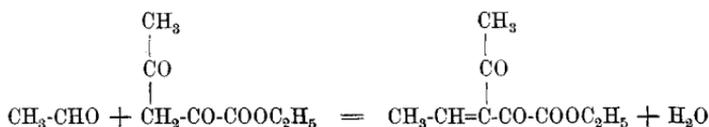
Die erste Ansicht, welche ich mir über diesen Thatbestand bildete und durch den die weitere Bearbeitung des Themas übernehmenden Herrn C. Kerstiens²⁾ sogleich

²⁾ C. Kerstiens, Inaug.-Dissert., München 1890.

experimentell prüfen liess, war die, dass bei der Condensation die Aethoxalylgruppe nicht in das Methyl, sondern in das Methin des Ketons eingetreten sei:



Diese Formel würde die neutralen Eigenschaften des Aethers erklären; für die beim Erhitzen eintretende Umlagerung in das acide Isomere $\text{C}_4\text{H}_7\text{-CO-CH}_2\text{-CO-COOC}_2\text{H}_5$ müsste dann eine Wanderung des Aethoxalyls aus der Methin in die Methylgruppe angenommen werden. Zur Begründung dieser Ansicht war es nothwendig, entweder den obigen Körper oder einen anderen Vertreter derselben Körperklasse auf einem Wege darzustellen, der jeden Zweifel an seiner Constitution ausschloss. Gelang es z. B. Aldehyd mit Acetonoxaläther nach dem folgenden Schema



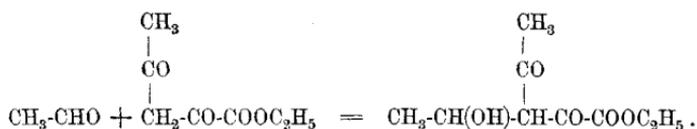
zu condensiren, liess sich von diesem Aethyliden-Acetonoxaläther nachweisen, dass er ähnliche Eigenschaften besitzt und beim Erhitzen dieselbe Umlagerung erleidet wie der neutrale Mesityloxydoxaläther, so konnte die obige Ansicht als bewiesen gelten.

Aldehyd und Acetonoxaläther verbinden sich in salzsaurer Lösung leicht zu einem krystallinischen Körper $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ ³⁾

³⁾ In einer späteren zusammenfassenden Abhandlung über die Ketonoxaläther sollen diese Condensationsproducte eingehender besprochen werden.

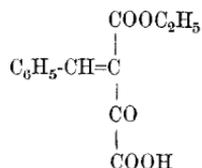
(Schmelzp. 97°), welcher durch längeres Trocknen bei 70° bis 80° in eine wasserärmere, ebenfalls krystallinische Verbindung $C_7H_8O_4$ (Schmelzp. $88-89^{\circ}$) übergeht. Die erste Substanz scheint also ein Hydrat der zweiten zu sein: $C_7H_8O_4 + H_2O$. In alkoholischer Lösung wird sie durch Eisenchlorid dunkelroth und durch Eisenvitriol blau gefärbt. Die wasserfreie Verbindung ist beim Erhitzen recht beständig und siedet ohne stärkere Zersetzung bei $260-270^{\circ}$. Beide Körper sind in verdünnten Alkalien leicht löslich und werden dadurch schon bei gelindem Erwärmen in Aldehyd und Acetonoxalsäure zurückgespalten.

Da Acetophenonoxaläther sich ebenso verhält — mit dem einzigen Unterschiede, dass statt des Hydrats gleich die anhydrische Verbindung $C_{12}H_{10}O_4$ entsteht — so kann man sich von dem Gange der Condensation nur die folgende Vorstellung machen. Durch einfache Vereinigung des Aldehyds mit dem Ketonoxaläther (ohne Wasseraustritt) wird intermediär Hydracetyl-Acetonoxaläther gebildet:

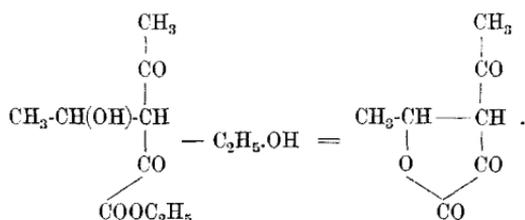


Dieser Körper, an sich wenig oder überhaupt nicht beständig, wandelt sich unter Alkoholabgabe gleich weiter in das Lacton der Hydracetyl-Acetonoxalsäure um⁴⁾:

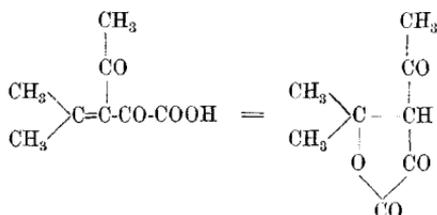
4) Oxalessigäther verhält sich ebenso. Aus ihm und Benzaldehyd hatten Wislicenus jun. und Jensen eine Verbindung $C_{13}H_{12}O_5$ erhalten, welche sie als Benzyliden-Oxalessigäthersäure



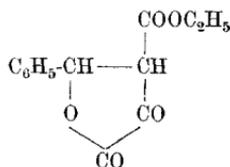
ansprechen. Brieflich habe ich Wislicenus auf die noch unveröffentlichte Kerstien'sche Arbeit und auf die Möglichkeit aufmerksam gemacht, dass der Körper ebenfalls ein Lacton wäre:



Daraus nun, dass die Aethyliden-Acetonoxalsäure nicht erhaltbar ist, indem an ihrer Stelle das isomere Lacton auftritt, war zu schliessen, dass auch die Isopropyliden-Acetonoxalsäure, wenn überhaupt existenzfähig, grosse Neigung besitzen müsste, in das gleich zusammengesetzte Lacton überzugehen :



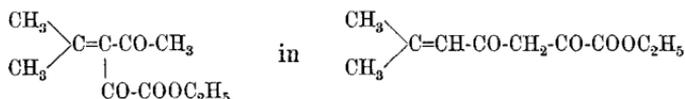
Diese Neigung ist aber bei dem Verseifungsproduct des neutralen Mesityloxydoxaläthers durchaus nicht vorhanden. An sich eine starke Säure, kann es — unter Vermittelung des öligen Aethers — wohl in eine isomere Substanz von ebenso ausgesprochenem Säurecharakter, aber nicht in ein Lacton verwandelt werden. Man sieht, dass diese Beobachtungen mit der für den neutralen Aether angenommenen Formel schlecht vereinbar sind.



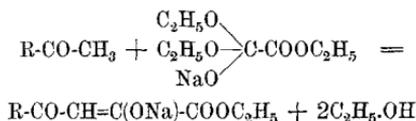
Dieser Ansicht ist Wislicenus später beigetreten und hat sie durch eine Reihe von Versuchen gestützt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, 3448 und **26**, 2144).

Inzwischen hatte die mit A. Smith begonnene und nachher von mir allein fortgesetzte Untersuchung des Acetyldibenzoylmethans zu dem Resultate geführt, dass dieses Triketon in zwei Modificationen auftritt, deren Unterschiede lebhaft an die zwischen den beiden Mesityloxydoxaläthern bestehenden erinnerten. Die Beobachtung, dass das neutrale Triketon durch Natriumäthylat glatt in das Natriumsalz der aciden Form verwandelt wird, gab Veranlassung, dieses Verfahren auch auf den neutralen Mesityloxydoxaläther anzuwenden. In der That ging der Aether dabei *vollständig* in das Natriumsalz des öligen Isomeren über. Von noch grösserem Interesse war die Beobachtung, dass der ölige Aether, wenn destillirt, sich zu reichlich drei Vierteln in den krystallinischen Aether zurückverwandelt.

Diesem Befunde gegenüber war die schon durch die vorhin mitgetheilten Gründe stark erschütterte frühere Ansicht über die Ursache der hier vorliegenden Isomerie nicht mehr aufrecht zu halten. Die einmalige Verschiebung von



mag ja möglich sein; dagegen war es undenkbar, dass diese Verschiebung sich *nach der einen wie der anderen Richtung* beliebig oft sollte wiederholen lassen. Aber nach einer anderen Seite hin begann sich durch diese Versuche die Sache zu klären. Die Hauptschwierigkeit liegt doch darin, dass bei der Einwirkung von Natrium auf Mesityloxyd und Oxaläther ein Körper entsteht, dem eine wesentliche Eigenschaft der bisher bekannten Ketonoxaläther, die Fähigkeit zur Salzbildung, mangelt. Wenn der Körper keine Salze bildet, welche Rolle hat bei seiner Entstehung denn das Natrium gespielt? Muss in diesem Falle auf die durch die Gleichung



gegebene, alle analogen Vorgänge so gut deutende Erklärung verzichtet werden? Liegt nicht der Fehler aller bisherigen Betrachtungen vielleicht darin, dass der neutrale Aether ohne Weiteres als das *primäre* Product der Reaction angesehen wurde? Verschwinden nicht alle Schwierigkeiten bei der Annahme, dass unmittelbar nach der Umsetzung nur das Natriumsalz des öligen Aethers vorhanden ist und dass der letztere erst dann, wenn man ihn freimacht und *destillirt*, in das krystallinische Isomere übergeht?

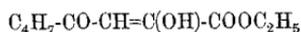
Dass die Sache thatsächlich so liegt, konnte leicht dadurch dargethan werden, dass wir dem dickflüssigen Liquidum, wie es bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Mesityloxyd und Oxaläther entsteht, erst Eisessig und dann Wasser zufügten. Den abgehobenen Aether schüttelten wir mit Sodalösung aus und erhielten durch Fällung der letzteren mit Essigsäure reichliche Mengen eines Oels, welches beim Destilliren in das soda-unlösliche krystallinische Isomere überging. Noch besser eignet sich zu dieser Nachweise der Methyläther, bei welchem beide Modificationen fest sind; in der angegebenen Weise verfahren kann man sich leicht davon überzeugen, dass in dem Rohproducte nur das Natriumsalz des aciden Methyläthers (Schmelzp. 84°) enthalten ist; scheidet man den Aether aus der Salzlösung ab und destillirt ihn, so lagert er sich grösstentheils in die neutrale Modification (Schmelzp. 67°) um.

Die Umwandlungen der beiden Isomeren beim Erhitzen sind also gegenseitige. Der acide Aether geht beim Destilliren *grösstentheils* in den neutralen und der neutrale *zum kleinen Theil* in den aciden über. Das Mengenverhältniss in der Hitze kann natürlich nur auf physikalischem Wege ermittelt werden; doch glaube ich, dass die auf etwa 200° erhitze Substanz der Hauptsache nach aus der aciden Modification besteht und dass die neutrale sich erst beim Erkalten, d. h. beim Durchlaufen der mittleren Temperatur von circa 80—100° zurückbildet.

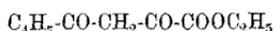
Ganz ähnlicher Art wie zwischen den Aethern sind die

Beziehungen zwischen den beiden isomeren Säuren. Aus dem aciden Aether (im Folgenden als α bezeichnet) resultirt durch Verseifung die α -Säure, welche als Hydrat bei 93° und wasserfrei bei 85° schmilzt; aus dem neutralen oder β -Aether wird in gleicher Weise die β -Säure (wasserfrei, Schmelzp. 167°) erhalten. Umwandlung von α -Säure in β -Säure findet bei kurzem Erwärmen auf 100° oder beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser statt. Die β -Säure ist in Alkalicarbonaten (auch in Alkalien, sofern ein Ueberschuss davon vermieden wird) unverändert löslich; kurzes Erwärmen mit überschüssigem Alkali (mindestens zwei Molekülen) führt sie dagegen in die Salze der α -Säure über.

Aus dem Mitgetheilten und deutlicher noch aus dem nachfolgenden experimentellen Theile wird man erkennen, dass die hier beobachtete Isomerie grosse Aehnlichkeit zeigt mit der bei den Triketonen wahrgenommenen. Zug um Zug kommt in den Eigenschaften und den gegenseitigen Umwandlungen der beiden Mesityloxydoxaläther das Verhalten des Acetyldibenzoylmethans zum Vorschein. Auch darin besteht Uebereinstimmung, dass es hier wie dort die aciden Formen sind, welche die Eisenchloridreaction zeigen, so dass alle diese Fälle in scharfem Gegensatze stehen zu dem von Wislicenus studirten Falle des Formylphenylessigäthers, welcher gerade in der stärker sauren Form die erwähnte Reaction nicht giebt. Acceptirt man nun die Deutung, welche ich dem Auftreten der Triketone in zwei isomeren Formen gegeben habe, so wird man nicht umhin können, den α -Mesityloxydoxaläther als



und den β -Aether als



zu betrachten.

Von allen auf den Typus $\text{-CO-CH}_2\text{-CO-}$ zurückführbaren Verbindungen ist der Mesityloxydoxaläther bis jetzt die einzige, welche diese Art von Isomerie zeigt; selbst bei dem nahe verwandten Aceton- und Acetophenonoxaläther tritt sie nicht auf.

Entweder muss es die lange Seitenkette sein oder die darin enthaltene Kohlenstoffdoppelbindung, welche das Hinüberwandern des einen Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff an den Sauerstoff und umgekehrt verhindert bzw. erschwert.

Mich nunmehr dem experimentellen Theile zuwendend, möchte ich bemerken, dass fast alle darin enthaltenen Versuche durch Wiederholung controllirt worden sind, so dass ich für ihre Richtigkeit einstehen kann. Bei dieser in den letzten Monaten vorgenommenen Revision der Arbeit bin ich durch meinen Privatassistenten Herrn Dr. Thomas unterstützt worden und spreche demselben für seinen geschickten und fleissigen Beistand meinen besten Dank aus.

*Neutrale oder β -Modification der Mesityloxydoxaläther;
 β -Mesityloxydoxalsäure.*

β -Mesityloxydoxalsäure-Aethyläther,
(wahrscheinlich $C_4H_7.CO.CH_3.CO.COOC_2H_5$).

Zu 23 g drahtförmigem Natrium, das sich in einem Kolben unter 700 ccm Aether befindet, wird unter guter Abkühlung mit Eis oder besser noch mit einer Kältemischung ein Gemenge von 98 g Mesityloxyd und 146 g Oxaläther allmählich zugegeben. Die Einwirkung, nach etwa zehn Minuten beginnend, ist sehr lebhaft; man wartet daher nach jedem Zusatze, bis die Umsetzung sich vollzogen hat. Nach erfolgter Auflösung des Natriums ist das Ganze in eine dunkelbräunliche, dickliche Flüssigkeit verwandelt, die man, nachdem sie einige Stunden gestanden hat, in überschüssige verdünnte Schwefelsäure einträgt und gut damit durchschüttelt; nach Abheben des Aethers wird die Schwefelsäure nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge trocknet man mit Chlorcalcium, destillirt den Aether ab und rectificirt den öligen Rückstand im Vacuum. Das Rohproduct enthält Verunreinigungen (vielleicht freie Säure), die sich beim Erhitzen unter Gasentwicklung zersetzen, so dass der Druck schwer constant zu halten ist; man destillire möglichst rasch, da sich der

Aether sonst krystallinisch im Kühlrohre abscheidet und dieses verstopft. Das Destillat, das in ziemlich weiten Grenzen, z. B. zwischen 125—160° bei 20 mm Druck, aufgefangen werden kann, erstarrt bald zu einer schön krystallinischen Masse. Durch Einstellen in eine Kältemischung wird die Abscheidung vervollständigt und die Krystallmasse durch Absaugen von dem anhaftenden Oel getrennt. Nach völliger Beseitigung des Oels durch Verreiben auf porösen Tellern tritt die Rothfärbung mit Alkohol und Eisenchlorid, die das Rohdestillat intensiv zeigt, nur noch schwach auf. Aus dem abgesaugten Oel kann durch erneute Destillation im Vacuum und abermaliges Abkühlen noch eine beträchtliche Menge der Krystalle erhalten werden. Die Ausbeute an Rohdestillat beträgt etwa 100 pC., die an festem Aether ungefähr 70 pC. von dem angewandten Mesityloxyd. Zur Reinigung wird die Substanz aus heissem Lignoïn (niedrigsiedendem) umkrystallisirt.

Die vacuumtrockne Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,2107 g gaben 0,4662 CO₂ und 0,1372 H₂O.

II. 0,1579 g „ 0,3481 CO₂ „ 0,1038 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₄	Gefunden	
		I.	II.
C	60,61	60,34	60,12
H	7,07	7,23	7,30

Aus der Lignoïnlösung krystallisirt der Aether beim Erkalten in farblosen, dünnen, vierseitigen Täfelchen und kurzen, flachen Prismen. Schmelzp. 59—60°. Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck (Therm. bis 120° i. D.) 260—263°; unter vermindertem Druck wurden folgende Siedepunkte beobachtet: 143° bei 11 mm und 165° bei 40 mm. Das Destillat, wenn auch gleich wieder erstarrend, enthält stets öligen α -Aether beigemengt. Der reine β -Aether giebt in alkoholischer Lösung keine Rothfärbung mit Eisenchlorid, keine Violettfärbung mit Eisenvitriol⁵⁾, keine Fällung mit Zinkacetat, keine Fällung und

⁵⁾ Allgemeine Reaction der aciden Ketonoxaläther.

nicht einmal eine Grünfärbung mit Kupferacetat; in verdünntem Natriumcarbonat ist er bei kurzem Schütteln vollkommen unlöslich; in der ätherischen Lösung wird bei kurzem Durchleiten von Ammoniakgas kein Niederschlag bewirkt (Unterscheidungsreactionen von dem β -Aether). Beim längeren Kochen mit Eisessig und mit festem Natriumacetat tritt — ebenso wie bei dem Acetonoxaläther — eine dunkelviolette Färbung ein.

β -Mesityloxydoxalsäure-Methyläther,
(wahrscheinlich $C_4H_7-CO-CH_2-CO-COOCH_3$).

Derselbe kann, unter Anwendung von 23 g Natrium, 400 ccm Aether, 118 g Methyloxalat und 98 g Mesityloxyd, genau auf dieselbe Weise wie der Aethyläther erhalten werden; nur wird der Mischung von Mesityloxyd und Methyloxalat vorher so viel Aether, als zur Auflösung des letzteren erforderlich ist, zugesetzt. Bei nachheriger Destillation ging das Meiste unter 13 mm Druck bei 140—150° über und erstarrte in der Vorlage rasch zu einer Krystallmasse. Diese, nach längerem Stehen und Abkühlen abgesaugt, wurde durch Verreiben auf porösen Tellern von anhaftendem Oel befreit, gab aber dann mit Alkohol und Eisenchlorid noch merkliche Rothfärbung; die hierdurch angezeigte Beimengung von α -Methyläther (derselbe ist ebenfalls fest) konnte erst durch Lösen der Substanz in Aether und mehrmaliges Ausschütteln mit wässrigem Natriumcarbonat entfernt werden. Nach dem Abdünsten des Aethers wurde der Körper aus heissem Ligroin umkrystallisirt.

0,2744 g gaben 0,5889 CO_2 und 0,1636 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_9H_{12}O_4$	
C	58,70	58,53
H	6,52	6,62

Aus heissem Ligroin krystallisirt der Aether in Blättern und Tafelchen, aus langsam verdunstendem Aether in schönen centimetergrossen, dicken Platten und kurzen Säulen. Schmelzpunkt 67°. In seinem Verhalten gegen die schon erwähnten Reagentien stimmt er genau mit dem Aethyläther überein.

β-Mesityloxydoxalsäure,(wahrscheinlich $C_4H_7-CO-CH_2-CO-COOH$).

Je 10 g des feingepulverten Aethyläthers werden unter Eiskühlung mit 15 ccm 30 procentiger wässriger Kalilauge bis zu der nach zwei bis drei Minuten erfolgten Auflösung geschüttelt. Die schwach gelbe Lösung saugt man durch Glaswolle von Spuren ungelöster Substanz ab und versetzt sie mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure (ein Molekül SO_4H_2 auf ein Molekül angewandtes Kali). Nach wenigen Augenblicken ist die Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei erstarrt, den man scharf absaugt und mit kleinen Mengen Wasser auswäscht. In diesem Zustande enthält die Säure noch eine kleine Beimengung von der α -Modification, wovon man sie leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser befreien kann (die α -Säure geht dabei in die β -Säure über). Aus 40 g Aethyläther wurden 30 g von der reinen Säure erhalten. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I.	0,2225 g	gaben	0,4599 CO_2	und	0,1239 H_2O .
II.	0,1871 g	„	0,3858 CO_2	„	0,1016 H_2O .
III.	0,1700 g	„	0,3517 CO_2	„	0,094 H_2O .
IV.	0,1559 g	„	0,3214 CO_2	„	0,0842 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden			
	$C_8H_{10}O_4$	I.	II.	III.	IV.
C	56,47	56,37	56,23	56,42	56,22
H	5,88	6,19	6,03	6,14	6,00

Die Säure, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich, krystallisirt beim Erkalten in harten, glasglänzenden, kurzen Prismen und schiefwinkligen Täfelchen, welche letztere wie Kochsalzkrystalle oft treppenförmig vertieft sind. In Alkohol ist sie leicht, in Aether, Chloroform und Essigäther nur mässig, in Benzol schwer löslich. Sie schmilzt bei $166-167^\circ$ unter Gasentwicklung (Aufschäumen). In der alkoholischen Lösung wird weder durch Eisenchlorid noch durch Ferrosulfat eine Färbung hervorgerufen. Auch Kupferacetat giebt weder Fällung noch Grünfärbung; erst nach längerem Stehen setzen sich einige blaue, compacte Kryställchen ab,

welche, wenn von der Flüssigkeit getrennt, in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Anilin bewirkt in der alkoholischen Lösung der Säure, direct wenigstens, keine Gelbfärbung; nach einigem Stehen oder sogleich beim Abkühlen scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, offenbar ein Anilinsalz, da er von warmem Wasser leicht gelöst und durch Zusatz von Kalilauge unter Anilinscheidung zersetzt wird. (Zu allen diesen Reactionen vergleiche man das im Späteren beschriebene abweichende Verhalten der α -Säure.)

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt zersetzt sich die Säure, aber nicht in glatter Weise; 10 g aus einer kleinen Retorte rasch destillirt, gaben unter Hinterlassung eines bedeutenden kohligen Rückstandes nur 2—3 ccm eines Destillats, das durch seinen Geruch und den bei 126—130° liegenden Siedepunkt als Mesityloxyd erkannt wurde.

Spaltung der Säure mit wässrigem Kali. — Durch Schütteln von 10 g des Aethyläthers mit Kalilauge in der oben beschriebenen Weise wurde eine Lösung von mesityloxydoxalsaurem Kalium dargestellt und diese mit soviel überschüssigem Kali versetzt, dass auf ein Molekül des Salzes zwei Moleküle freies Alkali vorhanden waren. Die Lösung wurde nach einigem Verdünnen mit Wasser einen Tag auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, dann mit Essigsäure übersäuert und mit Chlorcalcium gefällt. Der reichlich entstandene, alle Eigenschaften des Calciumoxalats besitzende Niederschlag wurde abgesaugt, bei 100° getrocknet und wog dann 7 g. Es war also *vollständige* Abtrennung des Oxalsäureesters eingetreten, was ja durch die Gleichung:

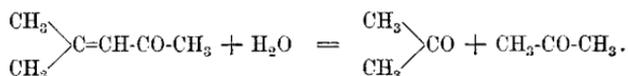
$$C_4H_7-CO-CH_2-CO-COOK + KOH = C_4H_7-CO-CH_3 + KO.CO.COOK$$

leicht zu erklären war. Auffallender Weise war aber von dem anderen Spaltungsstück, dem Mesityloxyd, nichts aufzufinden; wenn auch anfangs der Geruch danach deutlich aufgetreten war, so war nach Beendigung des achtstündigen Erhitzens kaum noch etwas davon zu bemerken.

Bei einem zweiten Versuche wurde daher zur Lösung des

Aethyläthers weniger Kali (nur zwei Moleküle) angewandt und das Erwärmen auf eine halbe Stunde beschränkt. Jetzt war der Geruch nach Mesityloxyd stark vorhanden und ölige Tropfen hatten sich an der Oberfläche abgeschieden. Mit Aether wurden diese aufgenommen und nach dem Abdunsten des Aethers destillirt. Das Oel erwies sich durch seinen Siedepunkt (127—131°) als reines Mesityloxyd; die Menge betrug aber nur 1,5 g (aus 10 g Aethyläther), also bedeutend weniger als der Theorie nach hätte entstehen müssen. Oxalsäure hingegen war, wie durch Fällung und Wägung als Calciumsalz constatirt werden konnte, wieder in der berechneten Menge entstanden.

Aufklärung über diese auffallenden Verhältnisse brachte erst ein dritter Versuch, welcher genau wie der erste ausgeführt wurde mit dem einzigen Unterschiede, dass wir nach Ende des achtstündigen Erwärmens etwa entstandene flüchtige Producte aus dem Wasserbade abdestillirten. Dabei gingen 7 ccm eines dünnflüssigen Liquidums über, welches intensiv nach Aceton roch und sich bei der Untersuchung als ein Gemenge von ungefähr $\frac{1}{3}$ Aethylalkohol und $\frac{2}{3}$ Aceton erwies. Der erstere entstammte natürlich der Verseifung des Aethyläthers; das Aceton aber konnte, nachdem durch den zweiten Versuch das intermediäre Auftreten von Mesityloxyd nachgewiesen worden war, nur durch die Einwirkung des wässrigen Alkalis auf das Mesityloxyd entstanden sein. Ein folgender Versuch, bei welchem 10 g Mesityloxyd mit 30 ccm zehnpotentem Kali einige Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt wurden, ergab hierfür die Bestätigung; durch nachheriges Abdestilliren (ebenfalls auf dem Wasserbade) wurden 10 ccm einer farblosen Flüssigkeit erhalten, welche nach dem Entwässern mit Kaliumcarbonat constant bei 58—60° siedete. Sämmtliches Mesityloxyd hatte sich also durch Wasseraufnahme in Aceton verwandelt:



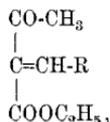
Verdünntes Alkali übt also auf das Keton beim Erwärmen dieselbe spaltende Wirkung aus wie verdünnte Mineralsäuren; bezüglich der letzteren habe ich ja schon vor 20 Jahren gezeigt, dass sie beim Kochen das Mesityloxyd glatt auf in zwei Moleküle Aceton und das Phoron in je ein Molekül Mesityloxyd und Aceton zerlegen⁶⁾.

*Acide oder α -Modification der Mesityloxydoxaläther;
 α -Mesityloxydoxalsäure.*

α -Mesityloxydoxalsäure-Aethyläther,
(wahrscheinlich $C_4H_7-CO-CH=C(OH)-COOC_2H_5$).

Bei der Darstellung des erstbeschriebenen festen Aethers musste es auffallen, dass das Rohdestillat — Krystalle nebst anhaftendem Oel — Reactionen zeigte, die der reine, von dem Oel befreite Aether nicht mehr gab. In der alkoholischen Lösung rief Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (mit Stich ins Gelbrothe) hervor und Eisenvitriol eine blauviolette bis blaue; Kupferacetat bewirkte Grünfärbung und gleich darauf Abscheidung eines feinnadligen grünen Kupfersalzes. Beim Schütteln mit wässrigem Natriumcarbonat löste sich das Oel

⁶⁾ Diese Annalen **180**, 19. Ich glaube, dass die meisten Körper, bei denen einer Kohlenstoffdoppelbindung eine negative Gruppe anliegt, sich leicht in einem der obigen Gleichung entsprechenden Sinne werden spalten lassen und zwar so, dass der Wasserstoff an das mit dem negativen Radical verbundene Kohlenstoffatom tritt und der Sauerstoff an das andere. Dass negative Gruppen den Zusammenhalt zwischen zwei doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen sehr lockern, ersieht man klar aus den Alkylden-Acetessigäthern



die, in Folge des Anliegens *zweier* solcher Gruppen, mit grösster Leichtigkeit wieder in Aldehyde und Acetessigäther zerfallen (Claisen und Matthews, diese Annalen **218**, 174).

theilweise auf und konnte aus dieser Lösung mit Essigsäure wieder gefällt werden; ein Gegenversuch mit dem reinen β -Aether ergab, dass derselbe in kaltem Natriumcarbonat vollkommen unlöslich war.

Es wurde nun der reine umkrystallisirte β -Aether aufs Neue im Vacuum destillirt; das Destillat, welches gleich wieder erstarrte, verhielt sich wie das Rohproduct und gab die betreffenden Reactionen in schönster Weise. Erhitzungsversuche mit dem reinen festen Aether zeigten, dass die Umwandlung um circa 130° beginnt und bei 200° schon so weit vorgeschritten ist, dass die erhitzten und dann in Alkohol gelösten Proben durch Eisenchlorid undurchsichtig-blutroth gefärbt werden.

Vollständige Umwandlung des festen Aethers in den öligen kann dadurch erzielt werden, dass man den ersteren, in Alkohol gelöst, unter Abkühlung mit der einem Molekül entsprechenden Menge alkoholischen Natriumäthylats versetzt. Die Mischung erstarrt sogleich zu einer halbfesten, gelblichen Masse, welche einige Zeit stehen gelassen und dann — ebenfalls unter Abkühlung, damit keine Verseifung eintritt — mit Wasser versetzt wird. Nach kurzem Durchrühren löst sich alles klar auf und Essigsäure scheidet nun den α -Aether als Oel ab.

Zur Reindarstellung des Aethers wurde das Kupfersalz benutzt. Der durch die vorbeschriebene Behandlung mit Natriumäthylat gewonnenen und mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit wurde Kupferacetatlösung zugefügt, worauf sich ein reichlicher grüner Niederschlag abschied, der durch Coliren und Aufstreichen auf Teller von der Flüssigkeit getrennt wurde. Die Menge desselben aus 30 g β -Aether betrug 32 g. Behufs Entfernung des Krystallwassers liessen wir das Salz eine Woche im Vacuum über Schwefelsäure stehen, krystallisirten es dann aus heissem Benzol unter Zusatz von Ligroin um und zersetzten es in Chloroformlösung durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Das Chloroform, nachdem es sich völlig entfärbt hatte, wurde abgehoben, über Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum unter Durchleiten eines trocknen Luftstroms abgedunstet. Es blieb

ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück, welches allmählich zu einer nadlig-krystallinischen Masse erstarrte⁷⁾.

0,1916 g gaben 0,4244 CO₂ und 0,1278 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₄ O ₄	Gefunden
C	60,61	60,41
H	7,07	7,41

Der α -Aether schmilzt bei 21—22° und erstarrt beim Abkühlen wieder bei etwas über 0°. Von seinen Reactionen sei die schöne blauviolette bis blaue Färbung hervorgehoben, welche der alkoholischen Lösung durch wässriges Eisenvitriol ertheilt wird; auf nachträglichen Zusatz von Natriumacetat fällt ein blaues Ferrosalz — unter dem Mikroskop kurze Nadelchen — aus, welches von warmem Alkohol mit dunkelblauer Farbe gelöst, in dieser Lösung aber allmählich zum Ferrisalz oxydirt wird. Zinkacetat scheidet ein weisses Zinksalz ab. In Natriumcarbonat ist der Aether schon in der Kälte ziemlich leicht löslich; Ueberschuss des Lösungsmittels salzt das Natriumsalz theilweise als hellgelben Niederschlag aus.

Bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade wandelt sich sich der α -Aether wieder in den β -Aether um.

Das *Kupfersalz* wird aus der alkoholischen Lösung des Aethers durch Kupferacetat als grasgrüner, krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung (C₁₀H₁₃O₄)₂Cu + H₂O gefällt. In heissem Benzol löst es sich mit dunkelgrüner Farbe und krystallisirt beim Erkalten in weichen, seideglänzenden Nadelchen aus. Das Krystallwasser wird im Vacuum über Schwefelsäure abgegeben, wobei die Farbe heller (mehr grau-grün) wird. Vacuumtrocken schmilzt das Salz unter Zersetzung bei 165°.

⁷⁾ Die Angabe über das Festwerden des Aethers verdanke ich Herrn Prof. Brühl, welchem ich eine Probe von sehr reinem Kupfersalz behufs physikalischer Untersuchung des Aethers eingesandt hatte. Die obige Analyse bezieht sich auf ein früher dargestelltes flüssiges Präparat.

I. 0,1200 g des lufttrocknen Salzes gaben 0,2219 CO₂ und 0,0665 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₀ H ₁₃ O ₄) ₂ Cu + H ₂ O	
C	50,53	50,43
H	5,90	6,15

II. 0,6083 g, lufttrocken, verloren im Vacuum 0,0241 g.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₀ H ₁₃ O ₄) ₂ Cu + H ₂ O	
H ₂ O	3,78	3,96

III. 0,1469 g, wasserfrei, gaben 0,282 CO₂ und 0,0791 H₂O.

IV. 0,4287 g, wasserfrei, „ 0,0725 CuO.

V. 0,2276 g, wasserfrei, „ 0,0386 CuO.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₁₀ H ₁₃ O ₄) ₂ Cu	
C	52,52	52,35 —
H	5,68	5,98 —
Cu	13,79	13,49 13,52

Das sehr charakteristische *Ferrisalz* wird erhalten, indem man der alkoholischen Lösung des Aethers erst Eisenchlorid (in Alkohol) und dann allmählich wässriges Natriumacetat zuzumischt (anzuwendendes Molekularverhältniss 3 : 1 : 3). Das Salz scheidet sich bald in braunrothen bis bordeauxrothen flimmernden Kryställchen — scharfbegrenzten spitzwinkligen Täfelchen — ab und wird durch Auswaschen erst mit verdünntem Alkohol und dann mit Wasser von beigemengtem Kochsalz befreit. Es schmilzt bei 140—141°. In kaltem Alkohol ist das Salz nur mässig löslich; die gelbrothe Lösung wird durch wenig Salzsäure dunkelblutroth gefärbt, durch viel Salzsäure aber entfärbt⁸⁾. Von Chloroform wird das Salz direct mit dunkelrother Farbe gelöst; durch Ligroin kann man es in sehr schön krystallinischer Form wieder fällen. Es enthält kein Krystallwasser und hat die Zusammensetzung (C₁₀H₁₃O₄)₃Fe.

0,2304 g gaben 0,4677 CO₂ und 0,1273 H₂O.

	Berechnet	Gefunden
C	55,64	55,36
H	6,03	6,14

⁸⁾ Zu diesem Verhalten der Eisensalze vergl. die Abhandlung über den Oxymethylenkampher, diese Annalen **281**, 344.

*Ammoniak*salz, $(C_{10}H_{13}O_4)NH_4$. Beim Einleiten von trockenem Ammoniakgas in die abgekühlte ätherische Lösung des α -Aethers schied sich *sofort* ein weisser, anscheinend krystallinischer Niederschlag ab, welcher rasch abgesaugt und mit Aether gewaschen wurde. Beim Aufbewahren tritt bald Zersetzung (Weichwerden) ein; die Substanz musste daher sofort nach dem Auftrocknen an der Luft analysirt werden. In diesem Zustande schmolz sie bei 95^0 .

0,1567 g gaben 0,319 CO_2 und 0,1147 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{17}NO_4$	Gefunden
C	55,81	55,52
H	7,91	8,13

Bei einem Gegenversuch mit dem β -Aether hatte Ammoniak nach fünf Minuten langem Durchleiten noch keine Abscheidung bewirkt; während zwölfstündigen Stehens setzte die gesättigte Lösung einige Oeltropfen und Kryställchen am Boden ab.

α -Mesityloxydoxalsäure-Methyläther,
(wahrscheinlich $C_4H_7-CO-CH=C(OH)-COOCH_3$).

Zur Umwandlung des β -Methyläthers in sein α -Isomeres wurde die methylalkoholische Lösung des ersteren mit methylalkoholischem Natriummethylat versetzt, wobei allmähliches Erstarren zu einem hellgelben, krystallinischen Brei eintrat. Die Hauptmenge des Methylalkohols wurde durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure entfernt und im Sonstigen genau so verfahren wie es bei der Bereitung des α -Aethyläthers mitgetheilt worden ist. Der durch verdünnte Schwefelsäure in der wässrigen Lösung des Natriumsalzes erzeugte Niederschlag war in diesem Falle fest und gut umkrystallisirbar aus heissem Holzgeist. Beim Erkalten schossen hübsche, flache, eine Spur ins Gelbliche gefärbte Prismen an, völlig verschieden von den Blättchen und Tafeln des β -Methyläthers. Die Substanz schmilzt bei $83-84^0$; von kaltem Methyl- und Aethylalkohol wird sie nur mässig, von heissem leicht gelöst.

0,3379 g gaben 0,7241 CO₂ und 0,2008 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₉ H ₁₂ O ₄	
C	58,70	58,44
H	6,52	6,60

Die Reactionen des Körpers (in alkoholischer Lösung) sind denen des α -Aethyläthers völlig gleich: Dunkelrothfärbung mit Eisenchlorid, auf nachherigen Zusatz von Natriumacetat Abscheidung kleiner, kurzer, glänzender Prismen von braunbis bordeauxrother Farbe; mit Eisenvitriol dunkelblaue Färbung; mit Kupferacetat Fällung eines hellgrünen Kupfersalzes. Ammoniakgas fällt aus der ätherischen Lösung ein weisses Ammoniaksalz (Schmelzp. 78—80°). Von kaltem Natriumcarbonat wird der Aether beim Schütteln reichlich gelöst. Durch Destilliren im Vacuum wird er ziemlich vollständig in das β -Isomere zurückverwandelt.

Bequemer kann übrigens der α -Methyläther, mit Umgehung der vorherigen Bereitung des β -Aethers, direct aus dem Producte der Einwirkung von Natrium auf Methyloxalat und Mesityloxyd gewonnen werden. Anfangs genau so verfahren wie bei der Darstellung des β -Methyläthers, dunstet man die nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure resultirende ätherische Lösung nicht ab, sondern entzieht ihr den darin vorhandenen α -Aether — der β -Aether wird ja erst durch die nachfolgende Destillation erzeugt — mit wässrigem Natriumcarbonat. Die erste Ausschüttelung (mit nur wenig Sodalösung) wird nachher nicht mit verarbeitet; sie entnimmt dem Aether nur braune Schmierer. Die folgenden Ausschüttelungen, braungelb gefärbt, lassen beim Stehen gewöhnlich einen Theil des Natriumsalzes des Methyläthers als krystallinischen Niederschlag ausfallen. Durch Zufügen von mehr Wasser wird dieses Salz wieder gelöst und dann der α -Aether mit Essigsäure⁹⁾ gefällt. Eine dem Niederschlage

⁹⁾ Mit Kohlensäure ist der Aether nicht fällbar; er ist auch in Natriumbicarbonat beträchtlich löslich.

anhaftende gelbe Färbung kann durch nochmaliges Lösen in Natriumcarbonat und Ausfällen mit Essigsäure beseitigt werden. Ausbeute aus 98 g Mesityloxyd 50 g Methyläther.

Aus Gründen, die im ersten Theile der Arbeit dargelegt worden sind, war es von Wichtigkeit festzustellen, dass auch der aus der Alkalicarbonatlösung gefällte Aether kein Hydrat ist. Die Analyse der *lufttrocknen* Substanz ergab die folgenden Zahlen:

0,1856 g gaben 0,3943 CO₂ und 0,1077 H₂O.

	Berechnet für den	Gefunden
	wasserfreien Aether C ₉ H ₁₂ O ₄	
C	58,70	57,93
H	6,52	6,44

α-Mesityloxydoxalsäure,

(wahrscheinlich C₄H₇-CO-CH=C(OH)-COOH).

Das Verhalten der *β*-Säure gegen Alkalien geht aus den folgenden Versuchen hervor:

1) *β*-Säure, feingepulvert, wurde in der *einem Molekül* entsprechenden Menge *Normalnatronlauge* durch Schütteln *in der Kälte* gelöst. Die Lösung war farblos; beim Ansäuern einer Probe mit Essigsäure und Zusatz von Eisenchlorid trat keine Rothfärbung ein.

2) Die Lösung wurde kurze Zeit *auf dem Wasserbade erwärmt*. Blieb farblos und verhielt sich gegen Eisenchlorid wie vorhin.

3) Nach dem Erkalten wurde *ein zweites Molekül Normalnatron* zugefügt. Lösung färbte sich schwach gelb; Prüfung der angesäuerten Flüssigkeit mit Eisenchlorid ergab mässige Rothfärbung.

4) Die vorige Lösung eine halbe Minute *auf dem Wasserbade erwärmt*. Färbte sich hellgelb und liess schwachen Geruch nach Mesityloxyd wahrnehmen. Auf Zusatz von Essigsäure und Eisenchlorid intensive blutrothe Färbung. Verdünnte Schwefelsäure fällte eine Säure, welche sich durch ihren viel niedrigeren Schmelzpunkt (circa 90°) als verschieden von dem Ausgangsproduct erwies.

Auf diese Weise, durch Lösen der β -Säure in zwei Molekülen Normalnatron, kurzes (höchstens zwei bis drei Minuten langes) Erwärmen auf dem Wasserbade und Ausfällen nach dem Erkalten mit Schwefelsäure, wurde eine grössere Menge der neuen Säure dargestellt. Die Ausbeute lässt aber zu wünschen, indem ein beträchtlicher Theil beim Erwärmen mit dem überschüssigen Alkali in Mesityloxyd und Oxalsäure gespalten wird.

Ein anderer Weg zur Gewinnung der α -Säure besteht darin, dass man β -Säure (ein Molekül) und Natriumäthylat (zwei Moleküle) in alkoholischer Lösung zusammenmischt. Das Ganze erstarrt sofort zu einem gelben Brei, welchen man einige Zeit stehen lässt und dann durch Wasserzusatz löst. Durch Schwefelsäure wird auch hier reine α -Säure abgeschieden.

Das bequemste und ausgiebigste Verfahren zur Darstellung der α -Säure besteht in der Verseifung des α -Methyläthers. Dieselbe erfolgt schon in der Kälte und ihr Ende kann scharf daran erkannt werden, dass Essigsäure aus der alkalischen Lösung keinen Methyläther mehr abscheidet (nur der letztere, nicht die α -Säure, wird durch Essigsäure gefällt). Je 10 g des sehr feingepulverten Aethers lässt man mit 23 ccm 30 procentiger wässriger Kalilauge unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen; nach einer Stunde hat sich der Aether mit gelber Farbe gelöst, nach zwei Stunden giebt Essigsäure keine Abscheidung mehr und kann nun die Säure mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure gefällt werden. Sie scheidet sich reichlich (in fast der berechneten Menge) und gutkrystallinisch ab; nach Absaugen und einigem Auswaschen mit Wasser wird sie *an der Luft* getrocknet. Gut und ohne Veränderung umkrystallisirbar ist sie aus heissem Benzol (Nädelchen); durch Lösen in warmem Aether und Zufügen von Ligroin erhält man sie in glänzenden Blättchen und Täfelchen, die einen ganz schwachen Stich in Gelbliche zeigen.

Die Analyse der umkrystallisirten *lufttrocknen* Säure ergab, dass sie im Gegensatz zu der β -Säure ein Molekül Krystallwasser enthält.

- I. 0,1771 g gaben 0,3328 CC_2 und 0,1052 H_2O .
 II. 0,1478 g „ 0,2779 CO_2 „ 0,0885 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$		
C	51,07	51,25	51,28
H	6,38	6,60	6,65

Die α -Säure schmilzt bei 92—93°; von etwa 110° ab treten Blasen (entweichendes Krystallwasser) auf; bei geringer Steigerung der Temperatur erstarrt die Probe wieder und schmilzt zum zweiten Male unter Gasentwicklung bei 160° bis 166° (Schmelzpunkt der β -Säure). Substanz, welche im Schälchen auf dem Wasserbade erhitzt wird, ist in drei bis vier Minuten — nach vorausgegangenem Schmelzen — in feste β -Säure verwandelt. Auch durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worunter sie zunächst zu einem Oel schmilzt, geht die α -Säure glatt in β -Säure zurück. In alkoholischer Lösung wird sie durch Eisenchlorid dunkelblutroth, durch einen Tropfen Eisenvitriol dunkelblau gefärbt; Kupferacetat bewirkt Grünfärbung und nach kurzem Stehen scheidet sich ein grasgrüner Niederschlag ab. Das Verhalten gegen Anilin, ebenfalls abweichend von dem der β -Säure, ist weiter unten besprochen.

Nachzuweisen blieb noch, dass die α -Säure nicht einfach ein Hydrat der β -Säure, sondern auch in wasserfreiem Zustande verschieden von der letzteren ist. Das Krystallwasser wird langsam (in zwei bis drei Tagen) im Vacuum über Schwefelsäure abgegeben, wobei etwas Gelbfärbung eintritt. Der Gewichtsverlust bestätigt das schon aus der Analyse der lufttrocknen Substanz abgeleitete Vorhandensein von einem Molekül Krystallwasser.

- I. 1,2392 g verloren 0,1151 H_2O .
 II. 1,6883 g „ 0,158 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden	
		I.	II.
	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$		
H_2O	9,57	9,28	9,36

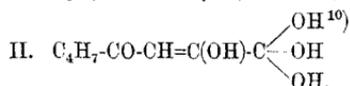
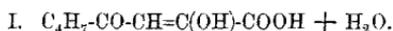
Die wasserfreie Säure schmilzt bei 84—86°, erstarrt bei 110° wieder und schmilzt zum zweiten Male bei 164—166°.

Kurzes Eintauchen der Substanz im Reagircylinder in ein siedendes Wasserbad genügt, um sie nach vorübergehendem Schmelzen wieder zum Erstarren zu bringen. Gegen Eisenchlorid, Eisenvitriol und Kupferacetat verhält sich die wasserfreie Säure (in alkoholischer Lösung) genau wie das Hydrat. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2692 g gaben 0,5571 CO₂ und 0,1429 H₂O.

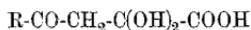
	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₀ O ₄	
C	56,47	56,44
H	5,88	5,90

Die wasserhaltige α -Säure kann eine der folgenden Formeln besitzen:



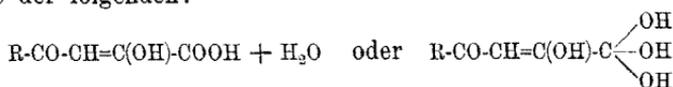
Von diesen dürfte III wohl am wenigsten in Betracht kommen. Es ist unwahrscheinlich, dass schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasserabgabe (im Vacuumexsiccator) eine doppelte Kohlenstoffbindung hergestellt und umgekehrt durch einfaches Auflösen der anhydrischen Säure in Wasser wieder aufgehoben wird. Ferner ist bei dieser Formel nicht einzusehen, warum nur die freie Säure und nicht auch die Aether mit Wasser krystallisiren. Endlich sollte *dasselbe* Hydrat (wohl noch leichter) auch aus der β -Säure erhaltbar sein (-CO-COOH + H₂O = -C(OH)₂-COOH), während thatsächlich diese Säure immer wasserfrei auskrystallisirt.

Da die Aceton- und Acetophenonoxalsäure, welche ebenfalls mit einem Molekül Wasser krystallisiren, in ihrem Verhalten der α -Säure durchaus ähnlich sind, glaube ich auch diesen statt der früheren Formel



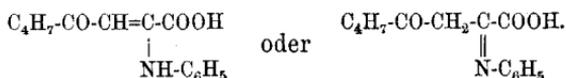
¹⁰⁾ Eine solche Form der Wasseranlagerung wird von Manchen in der wasserhaltigen Oxalsäure C₂O₄H₂ + 2H₂O angenommen.

eine der folgenden:



zuertheilen zu sollen.

Anilidoderivat der Mesityloxydoxalsäure,



α -Säure (als Hydrat) und β -Säure zeigen gegen Anilin einen charakteristischen Unterschied. Beide, wenn in concentrirter alkoholischer Lösung (kalt) mit der berechneten Menge Anilin versetzt, erstarren nach kurzer Zeit zu farblosen Anilinsalzen. Das der β -Säure löst sich bei nachfolgendem kurzem Erwärmen auf und zwar als solches, denn die Lösung bleibt auf Wasserzusatz klar und giebt nach dieser Verdünnung mit Natronlauge reichliche Abscheidung von Anilin. Im anderen Falle tritt beim Erwärmen ebenfalls Lösung ein, aber unter intensiver Gelbfärbung; verdünnt man nun mit Wasser, so fällt reichlich eine gelbe, in Natronlauge klar lösliche Anilidosäure aus.

Zur Darstellung derselben bereitet man sich in der angegebenen Weise das Anilinsalz der α -Säure, saugt ab, übergießt mit neuem Alkohol, kocht kurze Zeit und fügt der Lösung Ligroin zu. In Bälde krystallisirt die Anilidosäure in sattgelben, glänzenden Prismen aus, an denen nach dem Trocknen deutlich ein violetter Oberflächenschimmer wahrnehmbar ist. Die Säure schmilzt bei 120—121°; in Alkalicarbonaten ist sie leicht löslich; durch concentrirte Schwefelsäure wird sie fuchsinroth gefärbt.

I. 0,2448 g gaben 0,6165 CO₂ und 0,1348 H₂O.

II. 0,3832 g „ 21 ccm Stickgas bei 17° und 737 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₄ H ₁₅ NO ₃	
C	68,57	68,68
H	6,12	6,12
N	5,72	6,16

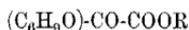
Zum Schluss sei noch ein Condensationsproduct erwähnt, welches entsteht, wenn man auf Mesityloxyd und Oxaläther in ätherischer Lösung Natrium in solchem Verhältniss einwirken lässt, dass auf zwei Moleküle des Ketons ein Molekül Oxaläther und zwei Atome Natrium vorhanden sind. Der Körper besitzt die Formel $C_{14}H_{18}O_4$ und scheint demnach *Oxalyldimesityloxyd*,
 $C_4H_7-CO-CH_2-CO$ oder $C_4H_7-CO-CH=C(OH)$ oder $C_4H_7-CO-CH=C(OH)$
 $C_4H_7-CO-CH_2-CO$ | | |
 $C_4H_7-CO-CH_2-CO$ $C_4H_7-CO-CH_2-CO$ $C_4H_7-CO-CH=C(OH)$
zu sein.

Als Product der lebhaft verlaufenden und daher unter Kühlung vorzunehmenden Umsetzung resultirt eine dickliche, braune Flüssigkeit, welche in Eiswasser gegossen und gut damit durchgeschüttelt wird. Nach Abheben des Aethers fällt man mit Essigsäure, saugt den Niederschlag ab und krystallisirt ihn möglichst concentrirt aus heissem Spiritus um. Die Substanz bildet canariengelbe Nadelchen vom Schmelzpt. 149—150°; in verdünnten Alkalien ist sie beim Schütteln leicht löslich.

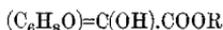
0,1667 g gaben 0,4102 CO_2 und 0,1125 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{18}O_4$	
C	67,20	67,11
H	7,20	7,50

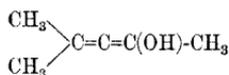
In der folgenden Abhandlung theilt Herr Professor Brühl die Resultate mit, zu welchen er bei einer auf meine Bitte unternommenen spectrometrischen Untersuchung der α - und β -Mesityloxydoxaläther gelangt ist. Dieselben decken sich mit meiner Auffassung insofern, als sie für die β -Aether die Formel



und für die α -Aether die Formel



wahrscheinlich machen. Mit der von Brühl für das Mesityloxyd für möglich gehaltenen Formel



vermag ich mich indessen, mit Rücksicht auf den entschiedenen Ketoncharakter der Substanz und auf das in organischen Verbindungen so äusserst selten beobachtete directe Aufeinanderfolgen zweier Kohlenstoffdoppelbindungen, nicht zu befreunden. Vielleicht sind es andere Verhältnisse, die bei dem Mesityloxyd und dem Phoron die starke Erhöhung der optischen Werthe verursachen. Für die hier vorliegende Frage kommt diese Meinungsverschiedenheit natürlich nicht in Betracht; hier handelt es sich um die Aenderungen, welche die thatsächlich beobachtete Refraction des Mesityloxyds durch den Eintritt der neuen Gruppen erleidet.

Spectrochemische Untersuchung
des α - und β -mesityloxydoxalsauren Methyls und
Aethyls von Claisen;

Vorläufiger Bericht von *J. W. Brühl*.

(Eingelaufen am 6. Februar 1896.)

Von den nachstehend behandelten Körpern erhielt ich das α - und das β -mesityloxydoxalsaure Methyl, ferner das β -mesityloxydoxalsaure Aethyl von Herrn L. Claisen, frisch bereitet, in schönen Krystallen von den unten angegebenen Schmelzpunkten. Das α -mesityloxydoxalsaure Aethyl wurde mir, wegen seiner Fähigkeit sich in die isomere β -Verbindung umzulagern, in Form der Kupferverbindung übersandt. Daraus habe ich, nach Herrn Claisen's Privatmittheilung, den freien Ester in folgender Weise abgeschieden. Die Lösung des Kupfersalzes in Chloroform, von einem kleinen Rückstande abfiltrirt, wurde mit Eiswasser versetzt und mit sehr verdünnter Eisschwefelsäure so lange geschüttelt, bis das Chloroform entfärbt war. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser gewaschen, filtrirt, mit granulirtem Chlorcalcium getrocknet und das nochmals Filtrirte im Vacuum bei einer Lufttemperatur von circa 5—6° und unter einem