

Es war demnach das so erhaltene Additionsproduct als das Dichlorhydrin eines zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoffes C_5H_8 aufzufassen, welch' letzterem nach seiner Entstehungsweise die Constitution des β -Methyldivinyls, $CH_2 : C(CH_3) . CH : CH_2$, zweifellos zukommt. Eine Vergleichung des Dichlorhydrins mit dem Unterchlorigsäureadditionsproduct $C_5H_{10}O_2Cl_2$, welches zuerst Mokiewsky¹⁾ bei Anlagerung von unterchloriger Säure an Isopren erhalten hatte, ergab bezüglich des Schmelzpunktes sowie der anderen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung, sodass der als Isopren bezeichnete Kohlenwasserstoff C_5H_8 mit dem synthetisch erhaltenen identisch sein musste und als β -Methyldivinyl aufzufassen ist.

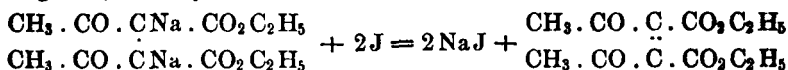
I. Chemisches Universitäts-Laboratorium in Leipzig.

361. C. Paal und F. Härtel: Ueber einige Derivate des Diacet- und Dibenzoyl-bernsteinsäureesters.

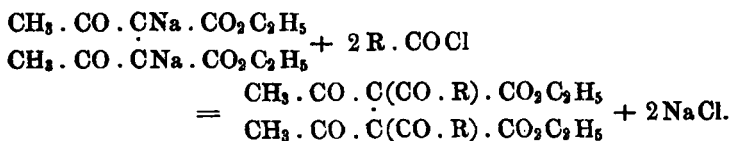
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. August.)

Durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters entsteht, wie F. Just²⁾ vor längerer Zeit gezeigt hat, Diacetylfumarsäureester:



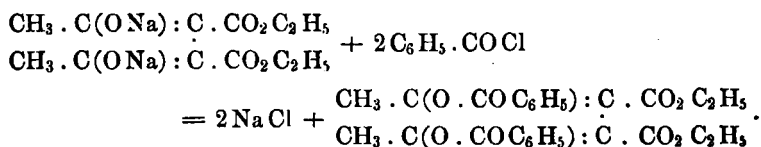
Wir haben diesen Ester nach den Angaben von Just dargestellt in der Absicht, durch Verseifung des Esters zur freien Diacetylfumarsäure zu gelangen, die in ihrer Eigenschaft als ungesättigte γ -Diketonsäure uns einer näheren Untersuchung werth schien. Leider scheiterten bisher alle Versuche, den Ester in glatter Weise zu verseifen. Die Entstehung des Diacetylfumarsäureesters aus der Natriumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters liess die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen erscheinen, durch Einwirkung von Säurechloriden auf die genannte Natriumverbindung zu Tetraketonsäureestern zu gelangen, wenn auch zu erwarten war, dass diese Reaction, wie bei der Bildung des Diacetfumarsäureesters, nur zum geringsten Theil in der vermutheten Weise verlaufen würde:



¹⁾ Chem.-Ztg. 1895, No. 101.

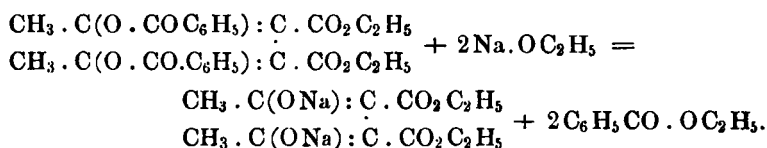
²⁾ Diese Berichte 18, 2636.

Wir liessen auf Natriumdiacetbernsteinsäureester Benzoylchlorid einwirken und erhielten allerdings in mässiger Ausbeute eine kristallisierte Substanz von der Zusammensetzung eines Diacetdibenzoylbernsteinsäureesters. Die nähere Untersuchung ergab aber, dass hier kein Tetraketonester, sondern Bis-Benzoyloxycrotonsäureester entstanden war.



Der Nachweis, dass in der That der Process gemäss der vorstehenden Gleichung vor sich gegangen war, ergab sich aus dem Verhalten des neuen Esters gegen alkoholisches Kali und Natriumalkoholat. Claisen¹⁾ hat die Regel aufgestellt, dass, wenn an ein Kohlenstoffatom zwei Acylreste gebunden sind, beim Behandeln mit Alkali stets die negativere Acylgruppe abgespalten wird. Wäre der Ester das gesuchte Tetraketonderivat, so hätte sich bei der Verseifung Essigsäure abspalten müssen. In der That erhält man aber durch Einwirkung von alkoholischem Kali Benzoësäure.

Wendet man die berechnete Menge Natriumalkoholat an, so spaltet sich die Verbindung in Natriumdiacetbernsteinsäureester und Aethylbenzoat:



Auch die durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, alkoholischem Ammoniak und Phenylhydrazin stattfindenden Spaltungen (s. u.) erklären sich leicht unter der Annahme, dass die eingeführten Benzoylreste an Sauerstoff gebunden sind.

Nachdem unsere Versuche beim Diacetbernsteinsäureester nicht den gewünschten Erfolg hatten, wurden sie auf den Dibenzoylbernsteinsäureester übertragen. Durch Behandlung der Natriumverbindung dieses Esters mit Acetyl- und Benzoyl-Chlorid bekamen wir zwei Verbindungen, die sich chemisch wie der vorstehend er-

¹⁾ Ann. d. Chem. 291, 48.

wähnte Bis-Benzoyloxycrotonsäureester verhalten und die demnach als Bis-Phenylacetoxycrotonsäureester:



und Bis-Phenylbenzoyloxycrotonsäureester:



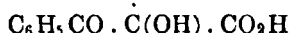
aufzufassen sind.

Mit Rücksicht auf die inzwischen erschienenen Mittheilungen von L. Knorr¹⁾ haben wir diese Versuche abgebrochen und uns nur mit dem Verhalten des Natriumdibenzoylbernsteinsters gegen Jod beschäftigt, wobei wir den noch nicht bekannten Dibenzoylfumarsäureäthylester:



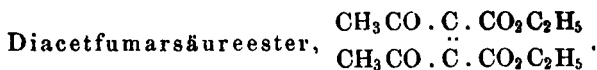
erhielten, der in weit besserer Ausbeute, als der analog constituirte Diacetfumarsäureester entsteht.

Die Verseifung des neuen Esters nimmt einen ziemlich complicirten Verlauf. Neben viel öligen Producten entstehen zwei krystallisirende Säuren, von denen die schwerer lösliche und höher schmelzende in reiner Form gewonnen wurde. Wir vermutheten in ihr die Dibenzoylfumarsäure; die Analyse ergab jedoch Zahlen, welche einer um 1 Mol. Wasser reicheren Säure entsprechen. Wir glauben annehmen zu dürfen, dass hier derselbe Vorgang stattgefunden hat, wie beim Uebergang von Fumar- in Aepfel-Säure. Die neue Säure, die aus Mangel an Material — sie entsteht nur in sehr geringer Menge — noch nicht näher untersucht werden konnte, wäre daher als Dibenzoyläpfelsäure:



anzusehen.

Ob die Anlagerung des Wassers an die Dibenzoylfumarsäure während der Verseifung oder nachträglich durch die Wirkung der freien Mineralsäure vor sich gegangen ist, konnte noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden, doch scheint uns erstere Annahme mehr Wahrscheinlichkeit zu besitzen.



Die Darstellung des Esters geschah nach den Angaben von Just (l. c.) durch Einwirkung der berechneten Menge Jod in ätherischer

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 70.

Lösung auf das in trockenem Aether suspendirte Natriumsalz des Diacetbernsteinsäureesters. Das Reactionsproduct bildete eine öldurchtränkte Krystallmasse, die durch Aufstreichen auf porösen Thon und Umkrystallisiren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol in schönen, farblosen, bei 95—96° schmelzenden Nadeln in einer Ausbeute von 5—10 pCt. der theoretischen Menge erhalten wurde. Versuche, aus dem Ester die freie Säure darzustellen, sind uns bis jetzt nicht gelungen. Mineralsäuren, wässriges und alkoholisches Kali in der Kälte und in der Wärme bewirkten stets eine fast vollständige Verharzung.

Just (l. c.) erwähnt, dass Phenylhydrazin auf den Ester einwirkt. Wir erwarteten hierbei die Bildung von Pyrazolblau.

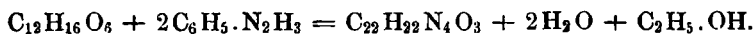
Die Substanz wurde mit Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss gemischt, wobei nach kurzer Zeit von selbst Reaction eintrat. Das krystallinisch erstarrte Reactionsproduct stellte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol glänzende, weisse, flache Nadeln oder längliche Blättchen vom Schmp. 138° dar, die sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol in der Wärme leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{22}N_4O_3$.

Procente: N 14.36.

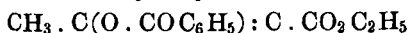
Gef. » » 14.73.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung zweier Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül des Esters nach folgender Gleichung:



Bei stärkerem Erhitzen zersetzt sich das Condensationsproduct; die erwartete Bildung von Pyrazolblau blieb jedoch aus.

Bis-Benzoyloxycrotonsäureäther,



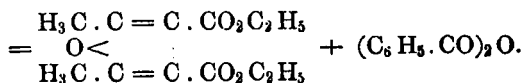
Zu seiner Darstellung wurde die trockne Natriumverbindung des Diacetbernsteinsäureesters in absolutem Aether suspendirt und die berechnete Menge Benzoylchlorid, in wenig Aether gelöst, hinzugegeben. Nach längerem Stehen ist der Geruch des Chlorids verschwunden. Die durch Waschen mit Wasser von Kochsalz befreite Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten des Aethers weisse Nadeln, die von einem nach Benzoëster riechenden Oel durchtränkt waren. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bekamen wir den neuen Ester in schönen, weissen, bei 111° schmelzenden Nadeln, die sich schwer in Ligroin, mässig in kaltem Alkohol, leichter in Aether lösen. Aus Ligroin krystallisirt die Substanz in langen, farblosen Nadeln. Sehr verdünntes, wässriges Alkali wirkt erst nach längerer Zeit verseifend auf den Ester ein.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{26}O_8$.

Procente: C 66.95, H 5.58.

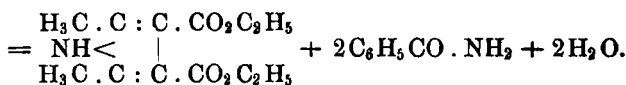
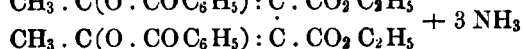
Gef. » » 66.54, 66.32, 66.53, » 5.67, 5.79, 5.85.

Conc. Schwefelsäure spaltet den Ester in Carbopyrotritar-säureester und Benzoëssäureanhydrid:



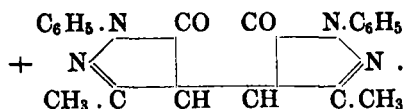
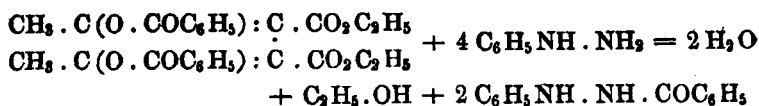
Die Spaltung erfolgt leicht durch gelindes Erwärmen des mit conc. Schwefelsäure im Ueberschuss vermischten Esters. Wenn dieser vollständig in Lösung gegangen ist, wird mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Der sich hierbei ölig aus-scheidende Carbopyrotritarsäureester lieferte durch Verseifung die freie Säure in feinen, weissen, bei 230° schmelzenden Nadelchen. Die wässrige, ammoniakalische Flüssigkeit schied auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Benzoëssäure aus.

In ähnlicher Weise zerlegt alkoholisches Ammoniak schon in der Kälte den Bis-Benzoyloxycrotonsäureester in Knorr's $\alpha\alpha'$ -Dime-thylpyrroldicarbonsäureester und Benzamid:



Der Ester wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst und die Flüssigkeit im verschlossenen Gefäss einen Tag stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des überschüssigen alkoholischen Ammoniaks hinterblieb eine blättrige Krystallmasse, die beim Behandeln mit heissem Wasser schmolz und zum Theil in Lösung ging. Aus der wässrigen Lösung fielen beim Erkalten Blättchen aus, welche bei 130° schmolzen, durch Erhitzen mit Alkali in Ammoniak und Benzoëssäure gespalten wurden und demnach Benzamid waren. Das in heissem Wasser unlösliche, beim Erkalten erstarrende Oel lieferte nach dem Umkrystallisiren bei 99° schmelzende Krystalle des Dimethyl-pyrroldicarbonesters.

Phenylhydrazin wirkt auf Bis-Benzoyloxycrotonsäureester ein unter Bildung von Bis-Phenylmethylpyrazolon und symmetrischem Benzoylphenylhydrazin:



Zur Darstellung der Spaltungsproducte wurde der Ester mit Phenylhydrazin längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das krystallinisch erstarrte Reactionsproduct wurde behufs Zerlegung in seine beiden Bestandtheile wiederholt mit warmem Alkohol behandelt, welcher nur das Benzoylphenylhydrazin aufnimmt, während ein weisses, krystallinisches Pulver ungelöst bleibt, das durch Waschen mit Aether, Alkohol und Wasser gereinigt, alle Eigenschaften des Knorr'schen Bis-Phenylmethylpyrazolons zeigte.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$.

Procente: N 16.18.

Gef. » » 16.14.

Zur sicheren Identificirung wurde das Pyrazolonderivat durch Oxydation mit salpetriger Säure in Pyrazolblau übergeführt.

Das in die alkoholische Lösung übergegangene Spaltungsproduct wird durch Wasser in gelblichen Flocken gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Wir erhielten die Substanz auf diese Weise in glänzenden, weissen, bei 168° schmelzenden Prismen, die als symmetrisches Benzoylphenylhydrazin erkannt wurden.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$.

Procente: N 13.20.

Gef. » » 13.05.

Die Lösung der Substanz in Chloroform reducirt Quecksilberoxyd und geht dabei in ein rothes Oel über, das beim Erhitzen verpufft, mit Wasser erhitzt Stickstoff entwickelt und so mit E. Fischer's Benzoyldiazobenzol identificirt werden konnte.

Bis-Phenylacetyloxyacrylsäureester,



wurde durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die in Aether suspendirte Natriumverbindung des Dibenzoylbernsteinsäureesters dargestellt. Die Umsetzung vollzieht sich ziemlich rasch unter Entfärbung des gelben Natriumsalzes und Bildung von Chlornatrium.

Die mit Wasser behandelte ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten ein gelbes Oel, welches nach längerem Stehen Krystalle des neuen Esters absetzt. Die Substanz krystallisirt aus Al-

kohol in weissen, bei 106° schmelzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in Aether, Alkohol und Benzol lösen. Die Ausbeute ist mässig.

Analyse: Ber. für $C_{26}H_{26}O_6$.

Procente: C 66.95, H 5.88.

Gef. » » 67.30, » 5.94.

Bis-Phenylbenzoyloxyacrylsäureester,



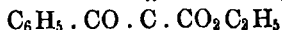
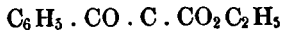
wurde wie der vorstehend beschriebene Ester dargestellt. Die Reaction zwischen Benzoylchlorid und dem Natriumbenzoylbernsteinsäureester geht schon in der Kälte vor sich. Das Reactionsproduct bildet eine öldurchtränkte Krystallmasse, die beim Behandeln mit kaltem Alkohol ein weisses Krystallmehl liefert, das durch Krystallisation aus siedendem Alkohol in feinen weissen Nadeln vom Schmp. 204° erhalten wird. Die Substanz ist in diesem Lösungsmittel schwer löslich, etwas leichter in Aether und Benzol. Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig.

Analyse: Ber. für $C_{36}H_{30}O_8$.

Procente: C 73.22, H 5.08.

Gef. » » 72.95, » 5.29.

Dibenzoylfumarsäureester,



Die Natriumverbindung des Dibenzoylbernsteinsäureesters wurde in trockenem Aether suspendirt und die berechnete Menge Jod, in Aether gelöst, in kleinen Antheilen hinzugegeben. Zur Entfernung des Jodnatriums und geringer Mengen unangegriffenen Jods wurde die ätherische Flüssigkeit mit einer verdünnten wässrigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron geschüttelt und dann die Hauptmenge des Aethers abdestillirt. Aus der concentrirten ätherischen Lösung schieden sich nach einiger Zeit neben öligen Producten grosse, gut ausgebildete, farblose, rechtwinklige Tafeln des neuen Esters aus. Die Substanz wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Der Ester schmilzt scharf bei 75° . Von wässrigem Alkali wird er nur langsam gelöst. Die Ausbeute beträgt bis zu 50 pCt. der theoretischen Menge.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{20}O_6$.

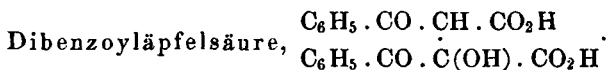
Procente: C 69.47, H 5.26.

Gef. » » 69.67, 69.19, » 5.56, 5.38.

Der neue Ester zeigt äusserlich einige Aehnlichkeit mit dem Dibenzoylbernsteinsäureester, doch unterscheidet er sich von diesem scharf durch den constanten Schmelzpunkt 75° , insbesondere aber durch sein chemisches Verhalten. So bewirkt Natriumalkoholat Abscheidung

eines rein weissen Salzes, während es mit dem Ausgangsproduct die intensiv gelb gefärbte Natriumverbindung liefert.

Wird Dibenzoylbernsteinester in Eisessiglösung unter zeitweiligem Zusatz von concentrirtem Ammoniak gekocht, so entsteht der von L. Knorr kürzlich beschriebene Diphenylpyrroldicarbonsäureester¹⁾, den wir durch Krystallisation aus Alkohol in grossen, farblosen, bei 150—151° schmelzenden Prismen erhielten. Erhitzt man dagegen Dibenzoylfumarsäureester in Eisessiglösung, so scheidet sich auf Zusatz von wässrigem Ammoniak fast augenblicklich in quantitativer Ausbeute eine in feinen, weissen, bei 195° schmelzenden Nadeln krystallisirende, in Alkohol schwer lösliche Substanz ab, deren nähere Untersuchung noch aussteht.



Dibenzoylfumarsäureester wird durch alkoholisches Kali oder Natron schon in der Kälte rasch verseift. Bei Anwendung von wässrigem Alkali bleibt nach eintägiger Einwirkung noch ein Theil des Esters ungelöst.

Zur Isolirung der Verseifungsproducte wurde die alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, die Flüssigkeit behufs Verdunstung des Alkohols einige Zeit sich selbst überlassen und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es fällt ein gelbes Oel aus, das sich bald in eine öldurchtränkte Krystallmasse verwandelt. Diese wurde, nachdem sie von anhängender Feuchtigkeit befreit worden war, mit wenig Essigester-Ligroïn behandelt, wobei die schwer lösliche Dibenzoyläpfelsäure ungelöst bleibt. Durch Lösen derselben in heissem Essigester und Zusatz von Ligroïn bis zur beginnenden Trübung wurde die neue Säure in kleinen, weissen, fest an den Gefässwänden haftenden Krystallkörnern erhalten. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in feinen, kurzen Nadelchen, die bei 157—158° unter starker Gasentwicklung schmelzen und leicht von heissem Alkohol, Essigester und verdünnter kalter Sodalösung aufgenommen werden. Die Ausbeute ist gering.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_7$.

Procente: C 63.16, H 4.09.

Gef. » » 63.28, 63.57, » 4.37, 4.41.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 293, 107.