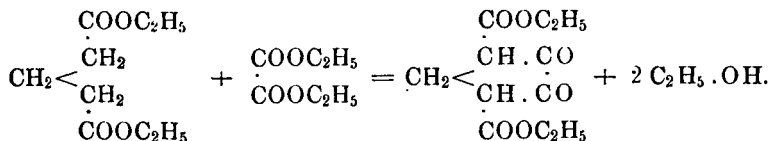


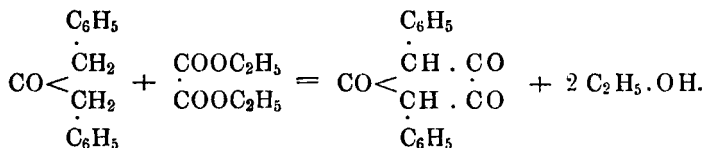
252. L. Claisen: Notiz über die Einwirkung von Oxaläther auf Dibenzylketon.

[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 10. Mai.)

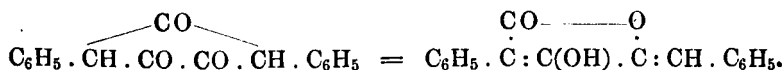
In dem letzten Heft dieser Zeitschrift (S. 965) theilt W. Dieckmann mit, dass es ihm gelungen sei, Glutarsäureäther mit Oxaläther zu dem Dicarbonsäureäther des Diketopentamethylens zu verbinden:



Eine ganz ähnliche Synthese, die allerdings Hrn. Dieckmann nicht bekannt sein konnte, da sie bisher nur in der Dissertation des Hrn. T h. E w a n ¹⁾ mitgetheilt worden ist, habe ich in Gemeinschaft mit dem Letzteren schon vor 4 Jahren ausgeführt. Oxaläther verbindet sich mit Dibenzylketon bei Gegenwart von Natriumäthylat fast quantitativ zu Oxalyldibenzylketon ²⁾ (Diphenyltriketopentamethylen):



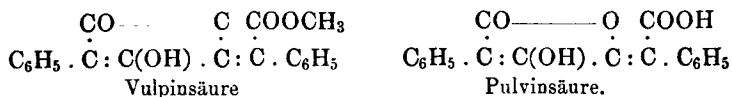
Eine Mittheilung über diesen Körper und die daraus dargestellten Derivate ist bisher unterlassen worden, weil ich erst die Constitution eines Isomeren aufzuklären wünschte, in welches das Oxalyldibenzylketon glatt übergeht, wenn dasselbe einige Grade über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird. Dieser zweite Körper scheint ein Oxylacton zu sein, dessen Entstehung aus dem Oxalyldibenzylketon vielleicht in folgender Weise zu deuten ist:



¹⁾ Inaugural-Dissertation, München 1890.

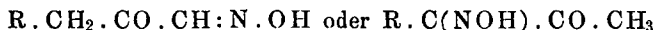
²⁾ Oxalyldibenzylketon löst sich in überschüssigen Alkalien mit dunkelblauvioletter Farbe. Es scheint danach fraglich, ob die von der Acetonoxalsäure aus dargestellten Salze, $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_3\text{Me}$, die ihnen früher beigelegte complicirtere Formel besitzen; sie können auch einfach Salze des Triketopentamethylens sein (vergl. diese Berichte 24, 128).

Trifft diese Auffassung zu, so würde in dem Körper die Mutter-
substanz der Vulpinsäure und Pulvinsäure vorliegen:



Ueber die Resultate der seit einiger Zeit wieder aufgenommenen
Untersuchung werde ich später im Zusammenhang berichten und
möchte mir durch diese Zeilen nur das Recht auf die weitere Be-
arbeitung des Oxalyldibenzylketons und anderer analog zusammen-
gesetzter Oxalylketone wahren.

Dasselbe Heft enthält eine Abhandlung von Gabriel und Pos-
ner (S. 1037), aus welcher hervorzugehen scheint, dass die aus den
Ketonen $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ dargestellten Isonitrosoketone die Oximido-
gruppe nicht, wie Manasse und ich ¹⁾ dies früher annahmen, im
Methyl-, sondern im Methylenrest enthalten. Ich darf wohl darauf hin-
weisen, dass ich in einer neueren Abhandlung (Ann. d. Chem. 278,
272) selbst Zweifel an der Richtigkeit der früheren Annahme ge-
äußert habe: »Der Verlauf der Condensationen der Säureäther mit
Ketonen von der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ bedarf in
diesem Punkte einer nochmaligen eingehenden Untersuchung; ebenso
muss von den aus solchen Ketonen mittels salpetriger Säure oder
Amylnitrit dargestellten Isonitrosoketonen noch genauer festgestellt
werden, ob sie die Formel



besitzen.«

Da ich, durch andere Arbeiten in Anspruch genommen, eine er-
neute Untersuchung der früher dargestellten Isonitrosoketone nicht
beabsichtige, würde es mich nur freuen, wenn es Gabriel und Pos-
ner gelingt, durch die von ihnen in Aussicht genommenen Reactionen
den für die Theorie der Säureäther-Condensationen überhaupt nicht
unwichtigen Sachverhalt aufzuklären. Möglicherweise erfolgt die Um-
setzung nach beiden Richtungen zugleich und erklären sich dadurch
die etwas zu niedrigen Schmelzpunkte, welche von Manasse und
mir beobachtet worden sind.

¹⁾ Diese Berichte 22, 526.