

schöne, sehr schwach gelbliche, fast farblose Nadeln, die bei 231—232° schmelzen.

$C_{15}H_{10}O_3$ . Ber. C 75.63, H 4.20.  
Gef. » 75.42, » 4.44.

Mit concentrirter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rein-gelb, die Lösung erscheint fast farblos und zeigt eine äusserst schwache, grünliche Fluorescenz. In verdünnter Natronlauge ist das 2-Oxyflavon mit grünlich gelber Farbe leicht löslich; bei Zusatz von mehr Alkali krystallisiert das Natriumsalz des 2-Oxyflavons in gelben Nadeln aus.

2-Acetoxyflavon,  $C_{15}H_9O_2(O.COCH_3)$ , wurde durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat dargestellt. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, sehr langen, dünnen, seidenglänzenden, blendend weissen Nadeln, vom Schmp. 157—158°.

$C_{17}H_{12}O_4$ . Ber. C 72.85, H 4.28.  
Gef. » 72.49, » 4.39..

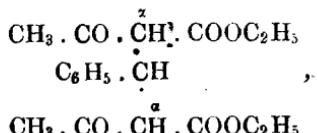
Bern, Universitätslaboratorium.

50. Robert Schiff: Ueber die isomeren Formen des Benzalbisacetessigesters.

[Eingeg. am 8. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marekwald.]

In dem soeben erschienenen ersten Hefte des laufenden Jahrganges<sup>1)</sup> beschreibt P. Rabe die Darstellung der Enolform des Benzalbisacetessigesters. Bei Fortsetzung meiner früher beschriebenen Versuche<sup>2)</sup> bin ich ebenfalls, und zwar in ähnlicher Weise wie Rabe, auf diesen Ester gestossen und habe den Angaben Rabe's darüber nichts hinzuzufügen, sehe mich jedoch veranlasst, früher als es eigentlich meine Absicht war, meine Erfahrungen über einige andere, isomere Formen des Benzal-bis-acetessigesters kurz mitzutheilen.

Nach van 't Hoff müssen die den Weinsäuren vergleichbaren Keto-Benzal-bis-acetessigester,



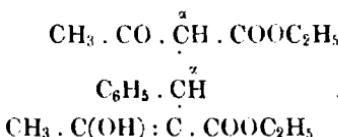
in zwei inaktiven Formen existenzfähig sein, während, wie schon Knorr<sup>3)</sup> in seinen schönen »Studien zur Tautomerie« bemerkt, diese

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 84.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 205, 608 und 1388.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 293, 71.

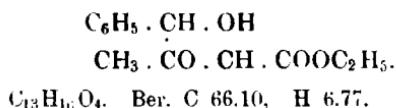
Zahl sich bedeutend vermehrt, wenn wir die Möglichkeit von Keto-Enol-Mischformen in's Auge fassen: z. B.



Es ist mir geglückt, abgesehen von der Bis-Enolform, eine Anzahl isomerer, wie mir scheint, wohl charakterisirter Formen darzustellen; daneben habe ich aber auch unentwirrbare Gemenge von Isomeren erhalten. Es ist eine allgemeine Eigenschaft aller dieser Formen, beim Erwärmen mit Acetanhydrid sogleich in denselben gewöhnlichen Benzal-bis-acetessigester (Schmp. 151°) von Hantzsch<sup>1)</sup> überzugeben. Ehe ich aber zur Beschreibung meiner Beobachtungen schreite, muss ich einen früher begangenen Fehler berichtigen.

Schon im vorigen Jahre habe ich drei verschiedene, isomere Benzal-bis-acetessigester erhalten, dieselben aber unter einem falschen Namen beschrieben<sup>2)</sup>.

Bei Einwirkung geringer Mengen von Natriumäthylat auf alkoholische Lösungen der drei isomeren Benzal-Anilin-Acetessigester (Schmp. 104°, 78° und 95°) erhielt ich drei isomere, bei 150°, 134° und 120° schmelzende Körper, welche ich als isomere Phenylcarbinol-acetessigester auffasste:



Die Analysen stimmten, aber bei nochmaliger Durcharbeitung<sup>3)</sup> des Gebietes stellte es sich heraus, dass aus zwei Molekülen der verschiedenen Benzal-Anilin-Acetessigester, unter Austritt von zwei Molekülen Anilin und einem Molekül Benzaldehyd, drei verschiedene Benzal-bis-acetessigester,  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6$ , entstanden waren.

Für  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_6$  berechnet sich: C 65.52, H 6.90.

Mittel aller s. Z. mitgetheilten Analysen: » 65.51, » 6.98.

Das bei 150—151° schmelzende Einwirkungsproduct von Acetanhydrid auf jene drei Isomere hat sich als gewöhnlicher Benzal-bis-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 2583. Vergl. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 281, 25.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 605.

<sup>3)</sup> Zu derselben wurde ich durch eine freundliche Privatmittheilung des Hrn. E. Knoevenagel veranlasst, welcher mich darauf aufmerksam machte, dass das bei 150° schmelzende Isomere denselben Schmelzpunkt wie der gewöhnliche Benzal-bis-acetessigester habe und dass auch die mitgetheilten Analysen auf diesen Ester ebenso gut als auf meine Formel stimmen.

acetessigester (Schmp. 151°) erwiesen. Das Product gab bei erneuter Darstellung und Reinigung folgende, mit den vorjährigen übereinstimmende Zahlen:

$C_{13}H_{24}O_6$ . Ber. C 65.52, H 6.90.

Gef. 65.27. » 7.08.

Die weiteren, für die drei Isomeren neu erzielten, mit den früheren gut stimmenden Analysenresultate und Molekulargewichtsbestimmungen werden unten angeführt.

Die drei, bei 151°, bei 134° und bei 120° schmelzenden Benzal-bis-acetessigester geben in alkoholischer Lösung mit wässrigem Eisenchlorid erst gar keine, nach längerer Zeit roth-violette Färbung, und zwar färbt sich unter vergleichbaren Versuchsbedingungen der bei 120° schmelzende zuerst, viel später der bei 134° schmelzende und endlich zuletzt der bei 151° schmelzende gewöhnliche Ester.

Dieselben isomeren Formen bilden sich auch gleichzeitig bei der bekannten Synthese aus Acetessigester (2 Mol.), Benzaldehyd (1 Mol.) und Piperidin oder Dipropylamin unter Zusatz eines dem Gewichte des Substanzgemisches gleichen Gewichts Weingeist. Man saugt alle 3—4 Tage vom Ausgeschiedenen ab, wäscht den Niederschlag mit 50-procentigem Alkohol, erwärmt die Mutterlauge einige Zeit auf dem Wasserbade und stellt sie wieder zur Krystallisation bei Seite.

So erhält man eine Reihe von Portionen, von welchen die erste (die Hauptportion) aus gewöhnlichem Ester (Schmp. 151°) besteht, während aus den späteren, niedriger schmelzenden Fractionen die anderen isomeren Formen abscheidbar sind.

Das bei 151° schmelzende Isomere entsteht:

1. bei der angeführten Synthese des Benzal-bis-acetessigesters als erste und reichlichste Fraction;

2. bei Einwirkung geringer Mengen von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des bei 104° schmelzenden Benzal-Anilin-Acetessigesters;

3. bei Einwirkung von Acetanhydrid auf alle anderen isomeren Formen.

Diese Form ist aber sehr beständig und in Lösungsmitteln von allen Isomeren am wenigsten löslich. Sie unterscheidet sich von allen anderen dadurch, dass sie beim Schnelzen im Röhrchen reichlich Gasbläschen entwickelt. Zwei Stunden auf 170° erhitzt, langsam abgekühlt und aus Alkohol umkristallisiert, bleibt die Substanz unverändert.

$C_{13}H_{24}O_6$ . Ber. C 65.52, H 6.90.

Gef. » 65.20, » 7.24.

**Molekulargewicht<sup>1)</sup> in Benzol nach der Siedemethode:**

Ber. 348. Gef. 340.

**Das bei 134—135° schmelzende Isomere entsteht:**

1. bei der angeführten Synthese des Benzal-bis-acetessigesters und ist aus den letzten Fractionen durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist, als der weniger lösliche Bestandtheil des Gemisches abzuscheiden;

2. bei Einwirkung von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des bei 78° schmelzenden Benzal-Anilin-Acetessigesters. Daneben bilden sich fast stets kleine Mengen des Isomeren, Schmp. 151°, welche durch ihre geringere Löslichkeit in Benzol leicht getrennt werden können. Einmal ergab diese Reaction ausschliesslich das bei 120° schmelzende Isomere;

3. bei raschem Eingießen in kaltgehaltenes Ligroin von fast bis zum Siedepunkt erhitztem, bei 151° schmelzendem Ester und Umlösen aus Benzol-Ligroin;

Dieses Isomere ist aus Alkohol unverändert unlösbar, nur das nach Methode No. 3 gewonnene Product geht hierbei leicht in die gewöhnliche Modification, Schmp. 151°, über. Es ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich, als der gewöhnliche Ester, Schmp. 151°, in welchen es durch Acetanhydrid sogleich übergeführt wird.

$C_{10}H_{24}O_6$ . Ber. C 65.52. H 6.90.  
Gef. » 65.21, 65.89. » 7.00, 7.32.

**Molekulargewicht in Benzol:**

Ber. 348. Gef. 347.

**Das bei 120° schmelzende Isomere entsteht:**

1. bei Einwirkung von Natriumäthylat auf die alkoholische Lösung des bei 95° schmelzenden Benzal-Anilin-Acetessigester. Die Reaction missglückt häufig und gibt alsdann aus mir unbekannten Gründen das bei 134° schmelzende Isomere;

2. zusammen mit einem noch niedriger schmelzenden Isomeren bei der directen Synthese des Esters. Es ist in den letzten löslichsten Fractionen enthalten, und ist es ausserordentlich mühsam, es daraus abzuscheiden;

3. bei raschem Eingießen in kalt gehaltenes Ligroin des einige Zeit zum vollen Sieden erhitzten, bei 134° schmelzenden Isomeren. Auch aus dem bei 151° schmelzenden Körper kann es auf diese Weise erhalten werden.

<sup>1)</sup> Die hier angeführten Molekulargewichtsbestimmungen sind nach der ausgezeichneten, von W. Landsberger (diese Berichte 31, 458) beschriebenen Methode ausgeführt. Dieselbe ist wegen ihrer einfachen, raschen Ausführbarkeit auf's Wärmste zu empfehlen.

Das auf diese letztere Weise erzielte Produkt schmilzt unscharf bei 119—122°, ohne vollkommen klar zu werden, und erhöht durch längeres Erhitzen mit Alkohol oder Benzol seinen Schmelzpunkt, welcher durch häufiges Umlösen bis auf 151° gebracht werden kann. Wie gesagt, geht auch dieses Isomere durch Acetanhydrid sogleich in die gewöhnliche Modification. Schmp. 151°, über; es ist in den Lösungsmitteln leichter löslich, als die beiden vorher beschriebenen Formen.

$C_{13}H_{24}O_6$ . Ber. C 65.52, H 6.90.  
Gef. 65.52, » 7.90.

Molekulargewicht in Benzol:

Ber. 348. Gef. 349.

Ein bei 142° schmelzendes Isomere entsteht bei Zersetzung der wässrigen Lösung des Dinatrium-benzal-bis-acetessigesters, Schmp. 151°, durch Säuren. Zersetzt man mit überschüssigen Mineralsäuren, so entsteht, wie auch Rabel<sup>1)</sup> gefunden hat, nur flüssiger, bald erstarrender, in Aether leicht löslicher Enolester; zersetzt man mit Essigsäure, so erhält man den ursprünglichen Ester, Schmp. 151° (wahrscheinlich Ketoform), zurück; zersetzt man aber mit Essigsäure und Salzsäure, indem man erst erstere, dann sogleich letztere zufügt, so erhält man ein bei 142—143° schmelzendes Isomere, welches auch nach viermaligem Umkristallisiren aus Benzol-Ligroin seinen Schmelzpunkt nicht im Mindesten ändert, wohl aber durch Umkristallisiren aus siedendem Weingeist oder durch langes Aufbewahren (einige Monate) in die gewöhnliche, bei 151° schmelzende Modification zurückgeht.

Es könnte dieses Isomere vielleicht eine Keto-Enol-Mischform darstellen.

$C_{13}H_{24}O_6$ . Ber. C 65.52. H 6.90.  
Gef. » 65.67, » 7.40.

Ein bei 90—112° schmelzendes Isomerengemisch entsteht als letzte löslichste Portion, welche sich aus den wässrig-alkoholischen Mutterlaugen bei der directen Synthese des gewöhnlichen Benzal-bis-acetessigesters, Schmp. 151°, ausscheidet. Das Gemisch enthält ohne Zweifel etwas des bei 120° schmelzenden Isomeren, zusammen mit einer oder vielleicht auch mehreren, niedriger schmelzenden Modificationen. Eine Trennung ist mir trotz häufigen Fractionirens aus Weingeist oder aus Kohlenwasserstoffen nicht gelückt; dass es sich aber um ein Gemisch von isomeren Benzal-bis-acetessigestern handelt, beweisen folgende Zahlen:

$C_{13}H_{24}O_6$ . Ber. C 65.52, H 6.90.  
Gef. » 65.51, » 7.06.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 84.

Ich wage es nicht, Vermuthungen über die nähere **Constitution** dieser zahlreichen Isomeren Ausdruck zu geben, hierzu sind meine Erfahrungen noch viel zu lückenhaft. Wir haben es hier mit ungemein complicirten Verhältnissen zu thun und die Anzahl der für den Benzal-bis-acetessigester denkbaren Isomeren ist eine ausserordentlich grosse.

Hr. Paul Rabe hat unabhängig von mir die Untersuchung dieser Gruppe von Isomeren unternommen; wir sind übereingekommen, dass ich ihm das weitere Studium aller Alkyldien-bis-acetessigester allein überlassen und mich auf die schon ziemlich weit fortgeschrittene Untersuchung der desmotrop- und stereo-isomeren Alkyldien-bis-acetylacetone beschränken werde.

Pisa, 3. Februar 1899.

---

**51. A. Michaelis und M. Pitsch: Ueber das Verhalten des Phosphors gegen wässrig-alkoholisches Alkali.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Vorgetragen und demonstriert in der Sitzung von Hrn. A. Michaelis.)

Es ist bekannt, dass sich beim Erwärmen des gewöhnlichen Phosphors mit alkoholischem Alkali Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und unterphosphorige Säure bilden. Gelegentlich einer Untersuchung über die niederen Oxyde des Phosphors haben wir jedoch beobachtet, dass diese Reaction erst die zweite Phase der Einwirkung des alkoholischen Alkalis ist und dass derselben eine andere, eigenthümliche Reaction vorausgeht.

Uebergiesst man nämlich fein vertheilten Phosphor mit einer Mischung von 1 Vol. 10-proc. Natronlauge (oder Kalilauge) und 2 Vol. Alkohol, so beobachtet man, dass sich derselbe nach kurzer Zeit mit dunkelrother Farbe zu lösen beginnt. Zur Ausführung des Versuchs benutzt man am besten fein gekörnten reinen Phosphor, den man erhält, indem man den gewöhnlichen Phosphor zuerst durch Erwärmen mit wässrigem Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure reinigt und danu den ganz hellen, durchsichtigen Phosphor in einer starken Glasflasche mit genügend warmem Wasser so lange schüttelt (am besten in einer Schüttelmaschine), bis der anfangs flüssige Phosphor erstarrt ist<sup>1)</sup>. Er bildet dann feine, durchsichtige Kugelchen. Von diesen bringt man eine beliebige Menge in ein Kölbchen, giesst das Wasser ab und spült einige Male mit Alkohol nach, um an-

<sup>1)</sup> Vgl. Michaelis, Lehrb. der anorg. Chemie 2, 284 u. f.