

Aus Methylalkohol umgelöst, krystallisirt er in glänzenden, flächenreichen Prismen vom Schmp. 109—110°. Schon bei 70—80° verflüchtigt sich der Ester langsam. Die alkoholische Mutterlange des Esters riecht stark terpenartig, wohl nach etwas entstandenem Furfuran.

Versuche, durch partielle Verseifung des Esters zu Estersäuren und durch (Kalk-)Destillation dieser letzteren zu Estern einbasischer Säuren zu gelangen, konnten wegen schwieriger Beschaffung grösserer Mengen des kostbaren Materials bis jetzt nicht ausgeführt werden.

Kiel. Chem. Institut der Universität.

### 307. Fr. Fichter und Heinrich Schiess: Ueber benzylirte Acetondicarbonensäureester.

(Eingegangen am 14. Juni 1901.)

Vor etwa 10 Jahren stellte v. Pechmann den Acetondicarbonsäureester dar, der infolge seiner Constitution eine noch viel grössere Mannigfaltigkeit bei der Ausführung von Synthesen erlaubt als der Acetessigester<sup>1)</sup>. v. Pechmann führte im Verein mit Dünschmann die Synthesen mehrerer alkylsubstituierter Acetondicarbonensäureester durch: unter diesen beschrieb er auch den  $\alpha\alpha'$ -Dibenzylacetondicarbonensäureester in folgender Art: »In üblicher Weise gewonnen, erstarrt er in Winterkälte zu einem dicken Brei feiner Nadelchen, welche an der Pumpe abgesaugt und aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

$C_{23}H_{26}O_5$ . Ber. C 72.25, H 6.81.

Gef. » 72.39, » 6.82.

Schmp. 92°. Eisenchlorid giebt keine Farbenreaction<sup>2)</sup>

Wir wollten diesen Ester darstellen zu dem Zwecke, daraus durch Reduction die entsprechende symmetrische Dibenzyl- $\beta$ -oxyglutarsäure zu gewinnen, die uns dann bei der Destillation eine Dibenzylvinylessigsäure hätte liefern sollen<sup>3)</sup>. Aber wir kamen bei diesen Versuchen theilweise zu anderen Resultaten als v. Pechmann und Dünschmann.

Zur Synthese wurde ein Mol.-Gewicht Acetondicarbonensäureester<sup>4)</sup> mit einem Mol.-Gew. Natriumäthylat und einem Mol.-Gew. Benzyl-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 261, 159 [1891].      <sup>2)</sup> loc. cit. pag. 185.

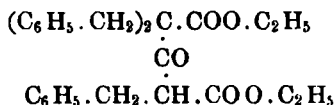
<sup>3)</sup> Vergl. Fichter und Krafft, diese Berichte 32, 2799 [1899].

<sup>4)</sup> Der Acetondicarbonensäureester wurde durch Sättigen einer absolut alkoholischen Lösung bezw. Suspension von Acetondicarbonsäure mit Chlorwasserstoffgas nach den Angaben von v. Pechmann bereitet: nach 12-stündigem Stehen wurde die grösste Menge des gelösten Chlorwasserstoffes durch anhaltendes

chlorid bis zur neutralen Reaction gekocht, dann nochmals ein Mol.-Natriumäthylat und ein Mol.-Gew. Benzylchlorid zugesetzt und wieder bis zur neutralen Reaction erhitzt.

Das Product war ein Oel, aus welchem sich in der Kälte glänzende Krystallnadelchen ausschieden; aber die Menge der krystallisirten Anteile war sehr klein im Vergleich mit der Menge der angewandten Componenten, und ausserdem schmolz unser Körper  $10^{\circ}$  niedriger als derjenige von v. Pechmann und Dünschmann, nämlich bei  $82^{\circ}$ . Wir haben diesen niedrigeren Schmelzpunkt bei allen unsern, zum Theil unter andern Verhältnissen ausgeführten Synthesen immer wieder beobachtet, sodass wir schliesslich zu der Annahme gelangt sind, die höhere Schmelzpunktsangabe beruhe auf einem Irrthum oder auf einem Druckfehler.

Dieser krystallisirte Ester ist nun aber durchaus nicht der symmetrische Dibenzylacetondicarbonsäureester, sondern der Tribenzylacetondicarbonsäureester von der Constitution:



Wir haben diese Thatsache bewiesen

1) durch die Resultate der Elementaranalyse des aus Alkohol umkrystallisirten Esters:

$\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_5$ . Ber. C 76.27, H 6.78.  
Gef. » 75.89, 76.60, 76.13, » 7.16, 7.08, 6.92.

2. durch synthetische Versuche, indem durch Verwendung von dreimal je ein Mol.-Gew. Natriumäthylat und dreimal je ein Mol.-Gew. Benzylchlorid auf ein Mol.-Gew. Acetondicarbonsäureester die Ausbeuten an krystallisirtem Ester bis auf 25 pCt. der theoretisch berechneten Menge gesteigert wurden.

3. durch die Producte der Spaltung und Verseifung unseres krystallisirten Esters. Man mag die Spaltung und Verseifung des krystallisirten Tribenzylacetondicarbonsäureesters mit Hülfe von Alkali leiten, in welcher Weise man will, mit wässrigem Alkali, mit alkoholischem Alkali in der Kälte oder auf dem Wasserbad: immer erhält man dieselben drei Producte, nämlich erstens die in kaltem

Evacuiren bei niedriger Temperatur entfernt, und der Ester durch Eingiessen in eine eisgekühlte, verdünnte Kochsalzlösung gefällt; nach dem Trocknen in ätherischer Lösung wurde der Ester ohne Weiteres direct im Vacuum destillirt. Er siedet unter 10–12 mm Druck bei  $135\text{--}137^{\circ}$  und bildet ein farbloses Oel von schwachem Geruch: er ist vollkommen rein und frei von Acetessigester.

Wasser fast unlösliche Dibenzylelessigsäure, die aus Petroläther in derben Tafeln vom Schmp.  $87^{\circ}$  krystallisirt:

$C_{16}H_{16}O_2$ . Ber. C 80.00, H 6.67.  
Gef. » 79.66, 80.04, » 6.58, 6.49.

Neben der Dibenzylelessigsäure erhält man als zweites Product — namentlich beim Arbeiten in der Kälte — den bisher unbekannten Dibenzylelessigsäure-Aethylester in grossen Prismen aus verdünntem Alkohol, oder in kleineren Nadelchen aus Aether-Petroläther vom Schmp.  $88-89^{\circ}$ :

$C_{18}H_{20}O_2$ . Ber. C 80.60, H 7.46.  
Gef. » 80.94, » 6.72.

Durch Verseifung mit Baryumhydroxyd resultirt aus dem Dibenzyleessigester dibenzyleessigsaures Baryum:

$(C_{16}H_{16}O_2)_2Ba + H_2O$ . Ber. Ba 21.64,  $H_2O$  2.84.  
Gef. » 21.62, » 2.72. <sup>1)</sup>

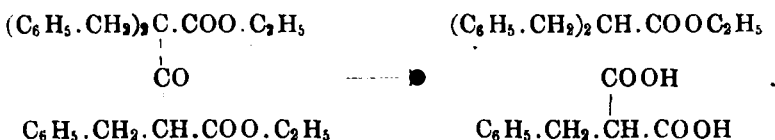
Das dritte Product aus der Verseifung und Spaltung des krystallisirten Tribenzylacetondicarbonsäureesters ist die in kaltem Wasser leicht lösliche Benzylmalonsäure, die aus Chloroform-Petroläther in Nadeln vom Schmp.  $120^{\circ}$  krystallisirt:

$C_{10}H_{10}O_4$ . Ber. C 61.86, H 5.15.  
Gef. » 61.87, » 5.34.

Das daraus gewonnene benzylmalonsaure Baryum ist in Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich in Krusten von feinen Nadelchen aus:

$C_{10}H_8O_4Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Ber. Ba 38.48,  $H_2O$  7.58.  
Gef. » 38.79, » 7.08.

Die Spaltung des krystallisirten Tribenzylacetondicarbonsäureesters in Dibenzylelessigsäure und Benzylmalonsäure lässt sich folgendermaassen formuliren:



Der naheliegenden Vermuthung, dass unser krystallisirter Tribenzylacetondicarbonsäureester identisch sei mit dem von v. Pechmann und Dünschmann als Dibenzylacetondicarbonsäureester beschriebenen Körper stehen die Angaben jener beiden Forscher entgegen, die aus dem reinen Ester durch Behandlung mit kaltem alkoholischem Kali die Dibenzylacetondicarbonsäure, mit kochendem alkoholischem Kali das symmetrische Dibenzylacetone erhielten.

<sup>1)</sup> Aus den Angaben von Merz und Weith, diese Berichte 10, 759 [1877] kann man nicht mit Sicherheit erkennen, ob das Baryumdibenzylacetat mit oder ohne Krystallwasser krystallisirt.

Der krystallisirte Ester vom Schmp.  $82^{\circ}$  erleidet unter keiner Bedingung eine andere Spaltung als die oben geschilderte. Wohl aber gelingt es leicht, symmetrisches Dibenzylaceton durch Spaltung aus dem Product der Synthese aus Acetondicarbonsäureester mit je 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid und Natriumäthylat zu gewinnen, wenn man zu dem Verseifungsversuch nicht den krystallisirten Ester, sondern die ölig bleibenden, eigenthümlich riechenden Anteile verwendet. Aus diesen erhält man durch Kochen mit alkoholischem Kali ein Gemisch von zwei Ketonen, das durch Behandlung mit Natriumbisulfit getrennt werden kann in Monobenzylaceton, welches in eine Bisulfitverbindung übergeht, und nach dem Freimachen aus dieser den Sdp.  $236^{\circ}$  aufweist, und Dibenzylaceton, welches mit Bisulfit nicht reagirt und dessen Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck bei  $352^{\circ}$  liegt; im Kältegemisch erstarrt das Dibenzylaceton zu einer Krystallmasse, die bei  $8-10^{\circ}$  wieder schmilzt. Wir haben uns überzeugt, dass unser Keton identisch ist mit dem von v. Pechmann beschriebenen, durch Darstellung des in glänzenden, flachen Nadeln krystallisirenden Oxim's vom Schmp.  $92^{\circ}$  und durch Vergleich mit aus Hydrozimmtsäure dargestelltem Dibenzylaceton.

Der symmetrische Dibenzylacetondicarbonsäureester, für dessen Constitution das Dibenzylaceton als beweisend gilt, ist also thatsächlich in dem synthetischen Product enthalten, aber in den öligen Antheilen desselben; und neben dem Dibenzylacetondicarbonsäureester findet sich in den Oelen noch der Monobenzylacetondicarbonsäureester, der bei der Spaltung das Monobenzylaceton erzeugt. Bei der Synthese vollzieht sich offenbar eine Verschiebung der Natriumatome und damit der Benzylgruppen in folgendem Sinne: aus Natriumacetondicarbonsäureester und Benzylchlorid entsteht Monobenzylacetondicarbonsäureester, der seinerseits mit Natriumacetondicarbonsäureester so reagirt, dass Natriumbenzylacetondicarbonsäureester neben freiem Acetondicarbonsäureester entsteht: der Natriumbenzylacetondicarbonsäureester erzeugt mit weiteren Benzylchlorid Dibenzylacetondicarbonsäureester, der dann wieder aus Natriumacetondicarbonsäureester Natrium an sich reisst zur Bildung von Natriumdibenzylacetondicarbonsäureester, woraus mit Benzylchlorid Tribenzylacetondicarbonsäureester resultirt. So erklärt sich die Entstehung von Tribenzylacetondicarbonsäureester aus einem Gemisch der Componenten, das zur Bildung des Dibenzylderivates führen sollte, und das Vorhandensein von Monobenzylacetondicarbonsäureester in den Producten einer solchen Synthese. Aehnliche Verschiebungen sind bei analogen Synthesen schon oft beobachtet worden, so namentlich bei der Einführung stark negativer Reste in den Malonester<sup>1)</sup> und

<sup>1)</sup> Lellmann und Schleich, diese Berichte 20, 434 [1887].

beim Acetondicarbonsäureester selbst durch P. Petrenko-Kritschenko bei der Darstellung der mehrfach methylylirten und äthylirten Derivate<sup>1)</sup>.

Was die sogenannte Dibenzylacetondicarbonsäure betrifft, so können wir nicht entscheiden, ob sie aus krystallisirtem oder aus öligem Ester dargestellt wurde; im ersteren Falle wäre sie kaum das, was ihr Name sagt.

Wir haben dann noch weitere Versuche angestellt zur Synthese des Monobenzylacetondicarbonsäureesters, die uns die Richtigkeit unserer Anschauungen bezüglich des Verlaufes solcher Synthese auf's Beste bestätigt haben.

Je ein Mol.-Gew. Acetondicarbonsäureester, Natriumäthylat und Benzylchlorid, in üblicher Weise bis zur neutralen Reaction gekocht, ergab in guter Ausbeute ein öliges Estergemisch, in welchem Acetondicarbonsäureester, Monobenzylacetondicarbonsäureester und Dibenzylacetondicarbonsäureester nachgewiesen werden konnten.

Der nicht substituirte Acetondicarbonsäureester giebt sich durch seine starke Farbenreaction mit Eisenchlorid zu erkennen.

Die Gegenwart von Monobenzylacetondicarbonsäureester folgt daraus, dass bei der Spaltung durch Kochen mit Salzsäure Benzylacetone resultirte, das in Form seiner in glänzenden Schüppchen erhaltenen Bisulfitverbindung der Analyse unterzogen wurde:

$C_{10}H_{12}O.NaHSO$ . Ber. Na 9.13. Gef. Na 8.78, 8.82.

In den Producten dieser Spaltung fand sich aber auch Dibenzylacetone, kenntlich an seinem Siedepunkt von  $352^{\circ}$ , seinem Schmelzpunkt von  $8-10^{\circ}$  und an Eigenschaften und Schmelzpunkt seines Oxims. Das Auftreten dieses Ketons beweist mit Sicherheit das Vorhandensein des Dibenzylacetondicarbonsäureesters in dem synthetischen Estergemisch.

Durch Spaltung des Rohesters mit alkoholischem Kali resultirte neben den beiden Ketonen Hydrozimmtsäure; sie kann sowohl aus Monobenzyl-, als auch aus Dibenzyl-Acetondicarbonsäureester entstanden sein.

Es ist uns schliesslich auch gelungen, aus dem synthetischen Estergemisch, dessen einen Bestandtheil der Monobenzylacetondicarbonsäureester ausmacht, durch Reduction mit Aluminiumamalgam die Monobenzyl- $\beta$ -oxyglutarsäure zu gewinnen; zu diesem Behuf wird das Reductionsproduct des Esters verseift und die erhaltenen Säuren mit Kupferacetat gefällt: das benzyl- $\beta$ -oxyglutarsäure Kupfer bleibt in

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289 54 (1896).

Lösung, während ein Gemisch schwer löslicher Kupfersalze in den Niederschlag geht. Aus der Lösung erhält man durch Fällen des Kupfers mit Schwefelwasserstoff die freie Benzyl- $\beta$ -oxyglutarsäure.

Benzyl- $\beta$ -oxyglutarsäure krystallisirt aus Aether-Petroläther in undeutlichen, zu Krusten verwachsenen Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei raschem Erhitzen zu 126–128° gefunden wird; sie ist in Wasser leicht, aber zum Unterschied von Benzylmalonsäure in Chloroform ganz unlöslich.

$C_{12}H_{14}O_5$ . Ber. C 60.50, H 5.88.

Gef. » 60.88, 60.91, 60.99, » 6.20, 6.09, 6.17.

Benzyl- $\beta$ -oxyglutarsaures Baryum ist in Wasser ziemlich leicht löslich: es scheidet sich in Krusten aus glänzenden Nadelchen ab:

$C_{12}H_{12}O_5Ba + H_2O$ . Ber. Ba 35.06,  $H_2O$  4.60.

Gef. » 35.36, 35.39, » 4.02, 3.84.

Die Menge der erhaltenen Benzyl- $\beta$ -oxyglutarsäure war aber viel zu klein, als dass Versuche bezüglich des Verhaltens bei der Destillation damit angestellt werden konnten.

Basel, im Juni 1901. Universitätslaboratorium.

### 308. Eug. Bamberger und Otto Schmidt: Ueber isomere Hydrazone.

(Eingegangen am 11. Juni 1901.)

Vor einiger Zeit machte Kjellin<sup>1)</sup> darauf aufmerksam, dass die Producte der Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Acetessigester bisweilen in zwei, durch Löslichkeit und Schmelzpunkt von einander unterschiedenen Formen auftreten und wies bei dieser Gelegenheit auf analoge Beobachtungen hin, welche vor ihm in E. v. Meyer's Laboratorium<sup>2)</sup> gelegentlich der Untersuchung von »Arylazocyanessigestern« gemacht worden sind.

Der Eine von uns ist derartigen Isomerieerscheinungen auf dem Gebiet der »gemischten Azokörper« schon früher begegnet, wie eine kurze Bemerkung<sup>3)</sup> aus dem Jahre 1892 ersehen lässt; damals und besonders im folgenden Jahre wurde constatirt, dass das aus Diazobenzol und Benzoylessigester erhaltliche Benzoylformaldehydrazon  $C_6H_5.CO.CH:N_2H.C_6H_5$ , in Form zweier Isomeren auftritt, welche sich überraschend leicht — z. B. durch Behandlung mit sogenannten

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 1965 [1897].

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. 49, 321; 51, 217; 52, 160.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 25, 3551 [1892].