

Golddoppelsalz, $C_6H_4(CH_2C_2H_2N_2O_2Cl)_2 \cdot 2AuCl_3$.

In derselben Weise, wie beim Platindoppelsalz angegeben, wurde die Base in das entsprechende Chlorid übergeführt.

Dasselbe gibt mit Goldchlorid einen dunkelgelben Niederschlag, welcher unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 210° .

0.35 g Sbst.: 0.0945 g Au.

Ber. Au 27.14. Gef. Au 27.0.

322. H. Pauly und Hans v. Berg:

Ueberführung von α - β -ungesättigten Ketonen in α -Diketone.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 25. Juni 1901.)

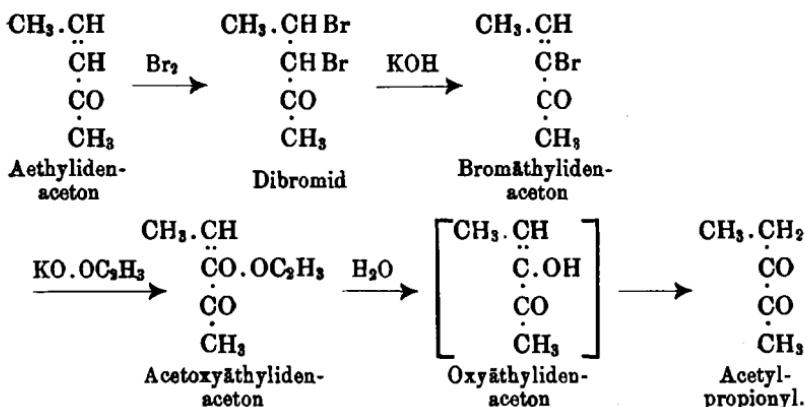
Vor etwa Jahresfrist theilte der Eine von uns gemeinschaftlich mit Hans Lieck¹⁾ mit, dass man aus Mesityloxyd unschwer das von R. Otte und H. v. Pechmann²⁾ beschriebene Acetylisobutyryl gewinnen kann. Zu diesem Zwecke setzt man das aus dem Dibromid des Mesityloxyds durch alkoholisches Kali entstehende Monobrommesityloxyd mit Kaliumacetat zu dem Acetat eines Oxymesityloxyds um und versetzt Letzteres mittels zehnprozentiger Schwefelsäure, wobei sich an Stelle des Oxymesityloxyds das tautomere α -Diketon bildet.

Analog lässt sich auch das niedrigere Homologe des Mesityloxyds, das von Claisen³⁾ erhaltene Aethylidenaceton, $CH_3 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$,

¹⁾ Diese Berichte 33, 500 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 22, 1221 [1889].

³⁾ Ann. d. Chem. 306, 324 [1899]. Bei der Darstellung des Aethylidenacetons nach Claisen's Vorschrift machten wir einige Beobachtungen, welche gestatten, dasselbe in etwas besserer Ausbeute zu gewinnen und die hier Platz finden mögen. Erstens haben wir gefunden, dass sich das Hydracetyleton, das Condensationsproduct von Aldehyd und Aceton, aus dem durch Wasserabspaltung das Aethylidenaceton hervorgeht, mit Chlorcalcium verbindet; es ist daher zweckmäßig, zum Trocknen der ätherischen Lösungen wasserfreies Natriumsulfat zu verwenden. Zweitens bewirkt man die Abspaltung von Wasser aus dem Hydracetyleton besser mit entwässerter Oxalsäure an Stelle von Essigsäureanhydrid. Wir verfahren in der Weise, dass wir in das Ketol ohne Anwendung eines Verdünnungsmittels eineinhalb Mol.-Gew. entwässerte Oxalsäure eintragen und ein bis zwei Standen auf dem Wasserbade erhitzen. Die Oxalsäure löst sich auf, während die Flüssigkeit sich dunkel färbt, und krystallisiert häufig nach Beendigung der Einwirkung in wasserhaltiger Form wieder aus. Dann wird mit Wasser versetzt, durch Wasserdampf das ungesättigte Keton abgeblasen und mit Chlorcalcium getrocknet, und von unverändertem Ketol befreit. Die Ausbeute übersteigt gewöhnlich 60 pCt. der Theorie.

in Acetylpropionyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ¹⁾, überführen im Sinne des Schemas:



Von diesen Körpern ist das Dibromid des Aethylidenacetons noch unbeständiger als dasjenige des Mesityloxyds; es lässt sich daher ebenso wenig wie jenes rein darstellen. Es wurde daher mittels alkoholischen Kalis (1 Mol.-Gew.) sofort in das Monobromäthyliden-aceton umgewandelt. Letzteres ist eine Flüssigkeit, die unter 16 mm Druck bei 68° siedet. Mit Kaliumacetat setzt es sich zwar rascher um als Brommesityloxyd, doch ist das entstehende Acetoxyäthyliden-aceton von höher und niedriger siedenden Nebenproducten begleitet, die seine Reindarstellung erschweren. Es wurde daher vorläufig darauf verzichtet, ein Product von constantem Siedepunkt zu gewinnen, und die Gesammtmenge des vorher im Vacuum destillirten Productes mit verdünnter Schwefelsäure zum Diketon verseift. Letzteres liess sich mit Hülfe von Bisulfit, mit dem es, wie v. Pechmann gezeigt hat, eine wohlkristallisierte Verbindung eingeht, leicht abscheiden.

Wir haben auch aromatische α - β -ungesättigte Ketone, insbesondere das Benzalaceton, in den Kreis der Untersuchung gezogen; doch zeigte sich, dass der Benzolkern eine solche Festigkeit des Brom-atoms in den Monobromiden bewirkt, dass dieselben ohne durchgreifende Veränderung des Moleküls nicht gegen den Essigsäurerest ausgetauscht werden können.

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 21, 1412 [1888].