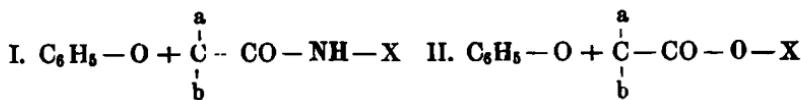


geringer als er seiner Zeit¹⁾ bei der Verwendung der Aethylester in Ligroinlösung vom Siedeintervall 65—70° nach einer Stunde beobachtet wurde:

	Prop.	Butt.	Isobutt.	Isovaler.
Amide	96	93	64	38
Aethylester	92	88	16	11

Bei den monosubstituirten Amiden ist Isobutyryl gleich normal-Butyryl nur im Falle α -Naphyl, sonst begünstigt Isobutyryl stets mehr als Butyryl, ein Verhältniss, dass hier zum ersten Male in 8 Fällen näher constatirt wurde.

Die in der Tabelle eingehaltene Reihenfolge der Basen gilt, wie man sieht, für alle vier Fettsäureradicale. Nur drei Ausnahmen fallen sofort auf: Die Isobutyryl-Combinationen mit *o*-Toluidin, *o*- und *p* Nitroanilin. Sie durchbrechen nicht allein die sonst gültige Reihenfolge der Basen, sondern sind auch die einzigen, bei denen die Isobutyrylwerthe um ein Beträchtliches sogar die Propionylwerthe überflügeln. Da gerade bei diesen drei Combiuationen nachgewiesen wurde, dass das dem normalen Verkettungsprocess entsprechende α -Phenoxyderivat nicht das einzige Reactionsproduct ist, dass die Bildung von β -Isomeren resp. von Methacrylsäurederivat nebenher läuft, so sind die ermittelten Zahlen natürlich nicht eindeutig. Es wird durch weitere Studien an dem System II:



aufzuklären sein, ob die beobachteten Anomalien von der Gruppe NH. oder von den Radicalen X veranlasst werden.

Meinen HHrn. Assistenten Dr. Koch und Reinfeld sage ich auch hier noch einmal meinen herzlichsten Dank für ihre bewährte Mitarbeiterschaft.

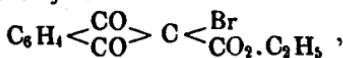
880. L. Flatow: Ueber die Einwirkung von Brom und Chlor auf Natrium diketohydrindencarbonsäureester.

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Im Anschluss an die Arbeit von C. Liebermann und mir¹⁾ über die Einwirkung von Jod auf Natrium diketohydrindencarbonsäureester habe ich jetzt auch das Verhalten desselben gegen Brom und Chlor studirt.

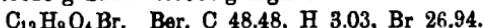
¹⁾ Diese Berichte 88, 1250 [1900]. ¹⁾ Diese Berichte 88, 2433 [1900].

Bromdiketohydrindencarbonsäureäthylester,



wird erhalten, indem man zu in Schwefelkohlenstoff suspendirtem Natriumdiketohydrindencarbonsäureester die berechnete Menge (1 Mol.-Gew.) Brom zusetzt. Aus der vom Bromnatrium filtrirten Lösung scheidet sich die neue Verbindung in langen, wasserklaren, schwefelkohlenstoffhaltigen Krystallen ab, die unter Verlust des letzteren schnell verwittern. — Die Verbindung wurde aus völlig absolutem Alkohol umkristallisiert.

0.2268 g Sbst.: 0.4022 g CO₂, 0.070 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 0.1026 g AgBr. — 0.1618 g Sbst.: 0.1022 g AgBr.



Gef. » 48.36, » 3.43, » 27.01, 26.87.

Schmp. 72—75°. Die Verbindung ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Wasserhaltige Krystalle derselben werden durch Fällen ihrer alkoholischen Lösung mit Wasser erhalten. Dieselben zersetzen sich nach wenigen Tagen freiwillig; augenblicklich dagegen beim Erwärmen auf ca. 80° unter heftiger Kohlensäureentwicklung. Hierbei entsteht Bromdiketohydrinden (s. u.).

Sehr bemerkenswerth ist die Umwandlung, welche der Bromdiketohydrindencarbonsäureester beim Kochen mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge erfährt. — Hierbei erhält man in guter Ausbeute durch Ersatz des Broms gegen Natrium Natriumdiketohydrindencarbonsäureester; gleichzeitig bildet sich Bromoform in Nebenreaction. Der eigenartige Eintritt von Natrium gegen Halogen, wie er hier vorliegt, ist bei Indenderivaten häufiger beobachtet worden. Dibromdiketohydrinden geht z. B. beim Lösen mit Alkali in das Alkalialz des Monobromdiketohydrindens¹⁾ über, ebenso Chlordiketohydrinden in dasjenige des Bisdketohydrindens²⁾ u. s. w.

Eine ähnliche, eigenthümliche Reaction zeigt der Bromdiketohydrindencarbonsäureester gegen Jodkalium. Fügt man zu seiner alkoholischen Lösung Jodkalium, so gesteht unter gleichzeitiger Jodabscheidung die ganze Masse zu einem Krystallbrei von Kaliumdiketohydrindencarbonsäureester.

Die Verseifung des Bromdiketohydrindencarbonsäureesters führt zu Monobromdiketohydrinden.



entsteht aus Bromdiketohydrindencarbonsäureester, wenn man dessen concentrirte, absolut alkoholische Lösung mit der berechneten Menge Wasser kocht, bis die Kohlensäureentwicklung aufhört. Beim Er-

¹⁾ Diese Berichte 21, 2395 [1888]. ²⁾ Diese Berichte 31, 1170 [1898].

kalten fällt Monobromdiketohydrinden aus der Lösung in derben, gelblichen Krystallen aus, die nach nochmaligem Umkristallisiren aus absolutem Alkohol rein sind.

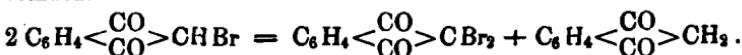
0.1545 g Sbst.: 0.2701 g CO₂, 0.0400 g H₂O. — 0.1494 g Sbst.: 0.1285 g AgBr.

C₆H₅O₂Br. Ber. C 48.00, H 2.22, Br 35.56.

Gef. » 47.84, » 2.88, • 35.18.

Schmp. 119—120°. Das Monobromdiketohydrinden ist bereits auf anderen Wegen von Zincke und Gerlach¹⁾, sowie von Roser und Haselhoff²⁾ erhalten worden; die genannten Autoren bezeichnen es als Bromoxyindon. — Die Verbindung ist in kalten Alkalien mit rother Farbe löslich und durch Säuren unverändert fällbar. Dagegen erleidet sie durch Kochen mit Wasser fast augenblicklich Zersetzung. — Das ist der Grund, weshalb beim Verseifen des Bromdiketohydrindencarbonsäureesters mit überschüssigem Wasser niemals Bromdiketohydrinden erhalten wird, sondern stets dessen Zersetzungspoducte. — Es glückte mir, was Roser und Haselhoff nicht gelungen war, diese rein zu erhalten und zu identificiren.

Zunächst bildet sich aus Bromdiketohydrinden Dibromdiketohydrinden, wahrscheinlich neben gleichzeitig entstehendem Diketohydrinden.



Die Reindarstellung des Dibromdiketohydrindens gelingt auf folgende Weise.



Bromdiketohydrindencarbonsäureester oder Bromdiketohydrinden wird mit der zehnfachen Menge Wasser erhitzt, bis eine plötzliche Trübung der gelben Flüssigkeit eintritt.

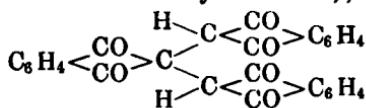
Sofort kühlte man bis zum Erstarren des am Boden des Gefäßes liegenden gelblichen Oels, welches nach dem Abgiessen der darüber stehenden trüben Flüssigkeit, aus Eisessig umkristallisiert wird. Nur wenn die Reaction im richtigen Augenblick unterbrochen wird, erhält man reines Dibromdiketohydrinden vom Schmp. 177—179°.

0.1842 g Sbst.: 0.2284 g AgBr.

C₆H₄O₂Br. Ber. Br 52.63. Gef. Br 52.76.

Wird das Erhitzen des Bromdiketohydrindens oder seines Carbonsäureesters mit Wasser zu lange fortgesetzt, so nimmt der Bromgehalt der entstehenden Producte schnell ab, ihre Schmelzpunkte steigen, und man erhält schliesslich

¹⁾ Diese Berichte 21, 2395 [1888]. ²⁾ Ann. d. Chem. 247, 149 [1888].

Trisdiketohydrinden¹⁾,

Seine Entstehung ist durch den Zusammentritt eines Moleküls Dibromdiketohydrinden mit 2 Molekülen Diketohydrinden leicht zu erklären.

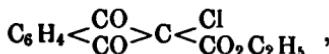
Dass dieser Zusammentritt in dem gedachten Sinne wirklich erfolgt, konnte ich durch folgende Synthese des Trisdiketohydrindens bestätigen, die auch die von C. Liebermann und mir¹⁾ angenommene Constitution dieses Körpers stützt.

Kocht man eine alkoholische Lösung von 1 Mol. Dibromdiketohydrinden (oder Dijoddiketohydrinden) und 2 Mol. Diketohydrinden einige Minuten mit der berechneten Menge (2 Mol.) Natriumalkoholat, so scheidet sich alsbald Trisdiketohydrinden in einer Ausbeute von etwa 50 pCt. der Theorie ab.

In genau der gleichen Weise reagiert übrigens Diketohydrinden gegen Monobromdiketohydrinden; nur erfolgt hier zur Bildung des Trisdiketohydrindens die Condensation zweier Moleküle Monobromdiketohydrindens mit einem Molekül Diketohydrinden. Ausbeute auch hier 50 pCt. der Theorie.

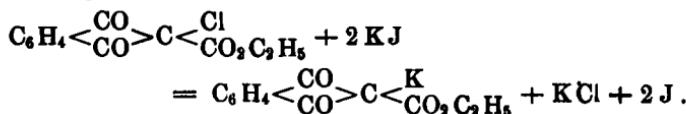
0.1586 g Sbst.: 0.4168 g CO₂, 0.0490 g H₂O.
 $\text{C}_{27}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 74.65, H 3.23.
 Gef. » 74.00, » 3.54.

Chlordiketohydrindencarbonsäureäthylester,



wird erhalten durch Einleiten von Chlor in eine erkaltete wässrige Lösung von Natriumketohydrindencarbonsäureester. Krystallisiert aus Alkohol in zolllangen, farblosen Nadeln. Schmp. 72—74°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, wenig auch in Wasser.

In seinem Verhalten gegen Jodkalium gleicht der Chlordiketohydrindencarbonsäureester seinem Bromanalogen. Fügt man zu seiner Lösung in Alkohol alkoholische Jodkaliumlösung, so erfolgt die Bildung von Kaliumketohydrindencarbonsäureester unter Jodausscheidung.



¹⁾ Diese Berichte 33, 2435 [1900].

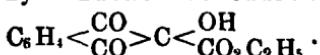
Durch Titration mit Thiosulfat wurde das Freiwerden zweier Atome Jod in der Reaction nachgewiesen.

Ber. 2 J 100.6 } bezogen auf das Gewicht
Gef. 2 J 99.1 } des angewandten Esters.

Gegen Kochen mit Wasser oder verdünnte Säuren ist der Chlor-diketohydrindencarbonsäureester sehr beständig, im Gegensatz zu der entsprechenden Brumverbindung.

Beim Kochen mit der berechneten Menge Alkali geht er in Oxydiketohydrindencarbonsäureester über.

Oxydiketohydrindencarbonsäureäthylester,



Chlordiketohydrindencarbonsäureester wird mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge ($\frac{1}{4}$ -normal) erhitzt, die filtrirte gelbe Lösung mit Salzsäure gefällt und die erhaltene Verbindung aus Alkohol krystallisiert. Ein Ueberschuss von Alkali bewirkt syrupöse Fällung, infolge weiter gehender Zersetzung. Schöne Nadeln aus Alkohol. Schmp. 120°.

0.1894 g Sbst : 0.4287 g CO_2 , 0.0756 g H_2O .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Ber. C 61.54, H 4.31.

Gef. • 61.73, • 4.43,

Der Körper ist in Alkali mit gelber Farbe, die indessen bald verschwindet, löslich. — Seine alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid intensiv violet.

Organ. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule. Berlin.

381. C. Liebermann und J. Landau: Ueber das Oxytrisdiketohydrinden.

(Eingegangen am 26. Juni 1901.)

Aus dem bei der Einwirkung von Jod auf Natriumketohydrindencarbonsäureester entstehenden Trisdiketohydrinden hatten Liebermann und Flatow¹⁾ durch Kochen mit Kali ein rothes Kaliumsalz und daraus eine rothe Säure gewonnen, deren Löslichkeit in Wasser mit rother Farbe ihr, im Hinblick auf etwaige analoge Derivate in der Cochenillesäurehydrindenreihe²⁾ und demgemäß für die Erforschung der Carminsäure, ein besonderes Interesse verlieh. Die weitere Untersuchung ihrer rothen Säure hatten Liebermann und Flatow vorbehalten, sowohl wegen noch schwankender Analysenzahlen (71.7—72.9 pCt. C), als weil sie beobachtet hatten, dass die rothe

¹⁾ Diese Berichte 33, 2433 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2442 [1890].