

Wasser und Säuren völlig indifferent verhalten soll. Nach allen neueren Untersuchungen erscheint die Existenz des Phosphams aber recht zweifelhaft.

Das Borimid schliesst sich somit den wenigen, bekannten, anorganischen Amidkörpern, dem Kalium-, Natrium-, Lithium- und Calcium-Amid, als Vertreter eines neuen Typus an.

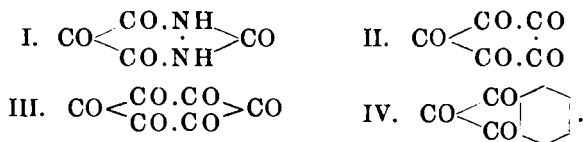
Der Eine von uns ist in Gemeinschaft mit Hrn. Berthold Hoffmann mit ähnlichen Reactionen beim Silicium und Phosphor beschäftigt.

465. Franz Sachs und Hermann Barschall: Ueber das Triketopentan. I.

[Mittheilung aus dem ersten chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Die Zahl der Verbindungen, welche drei Carbonylgruppen in Nachbarstellung enthalten, ist bisher eine sehr kleine. Zudem sind in vielen dieser Verbindungen die Carbonylgruppen Glieder eines Ringes, wie im Alloxan (I), in der Leukonsäure (II), der man die Formel eines Cyclopentakopentans zuschreibt, in dem Trichinoyl (III), der entsprechenden Verbindung mit sechs Kohlenstoffatomen, und in dem noch etwas hypothetischen Triketohydrinden (IV), von welchem noch keine Analyse vorliegt.



Nicht grösser ist die Zahl der Derivate, welche die drei Carbonylgruppen in offener Kette enthalten, von diesen sind die Mesoxalsäure, OH.CO.CO.CO.OH , und die Dioxyweinsäure, OH.CO.CO.CO.OH , kaum noch zu den Triketonen zu rechnen, sodass von echten, nicht cyclischen Triketonen nur ein von v. Pechmann und de Neufville¹⁾ dargestelltes Diphenyltriketon, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CO.CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, und das von Söderbaum und Abenius²⁾ gefundene Diphenyltetraketon, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CO.CO.CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, sowie Homologe, resp. Substitutionsproducte desselben zu nennen sind. v. Pechmann erhielt sein Triketon nach folgenden beiden Methoden. Er benutzte als

¹⁾ Diese Berichte 23, 3379 [1890].

²⁾ Diese Berichte 24, 3034 [1891]; 25, 3474 [1892]; 27, 660 [1894].

Ausgangsmaterial Dibenzoylmethan, welches er in das Dibenzoylbromcarbinolacetat, $C_6H_5.CO.CBr(O.CO.CH_3).CO.C_6H_5$, verwandelte. Aus diesem erhielt er durch trockne Destillation im Vacuum unter Abspaltung von Bromacetyl in guter Ausbeute das Triketon. In geringerer Menge erhielt er die gleiche Verbindung bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Isonitrosoverbindung des Dibenzoylmethans, $C_6H_5.CO.C(:N.OH).CO.C_6H_5$. Söderbaum ging in seiner Untersuchung vom Benzoylformaldehyd aus, den er mittels Cyankalium zum Benzoin des Phenylglyoxals, $C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5$, condensirte, welches er dann mit starker Salpetersäure zum Tetraketon oxydiren konnte.

1.2.3-Triketone, welche die Ketogruppen einerseits oder beiderseits an aliphatische Reste gebunden enthalten, sind bisher noch nicht bekannt. Noch vor zwei Monaten sprach Bülow¹⁾ die Ansicht aus, dass sich derartige Verbindungen unmittelbar nach ihrer Entstehung äusserst leicht weiter spalten dürften.

Allen oben erwähnten Polyketonen und Ketonsäuren kommt eine charakteristische Eigenschaft zu, die sie mit dem Chloralhydrat theilen: sie krystallisiren alle mit mindestens einem Molekül Wasser, das indessen nicht gewöhnliches Krystallwasser ist, sondern durch Addition von H_2O an CO zu $C(OH)_2$ entstanden ist. Einige der oben erwähnten Verbindungen sind überhaupt in wasserfreiem Zustande nicht bekannt und vielleicht auch nicht existenzfähig. So ist die Formel der Leukonsäure $C_5O_5 + 4 H_2O$, des Trichinoyls $C_6O_6 + 8 H_2O$; das Alloxan enthält 4 Moleküle Wasser, die Mesoxalsäure selbst ist in wasserfreiem Zustande nicht bekannt, dagegen ihr Diäthylester, ebenso ist die Dioxyweinsäure in freiem Zustande nur in der Hydratform $CO_2H.C(OH)_2.C(OH)_2.CO_2H$ existenzfähig, während ein Diäthylester, welcher zwei Moleküle Wasser weniger enthält, beständig ist. Die beiden aromatischen Ketone sind sowohl mit wie ohne Constitutionswasser bekannt, jedoch gehen die wasserfreien Derivate sehr leicht in ihre Hydrate über. Den wasserfreien Verbindungen kommt noch eine Eigenthümlichkeit zu: sie besitzen nämlich eine gelbe bis röthliche Färbung.

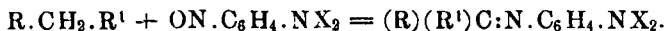
Es ist uns nun gelungen, das Triketopentan, $CH_3.CO.CO.CO.CO.CH_3$, den ersten und einfachsten Repräsentanten der aliphatischen 1.2.3-Triketone, zu erhalten. Von diesem Körper waren bisher nur zwei Derivate bekannt, und zwar das Monoxim oder Isonitrosoacetylaceton, das Zanetti²⁾ durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Acetylaceton erhielt, und das Monophenylhydrazon oder Benzolazacetylaceton von Claisen³⁾. Aus beiden Verbindungen liess sich

¹⁾ Diese Berichte 34, 1481 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 26, Ref. 598 [1893].

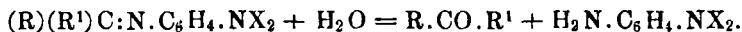
³⁾ Diese Berichte 25, Ref. 746 [1894].

jedoch das Triketon nicht darstellen, ebenso wenig nach den Angaben v. Pechmann's nach der beim Diphenyltriketon angewandten Methode der Abspaltung von Acetylbromid (s. o.)

Vor zwei Jahren haben P. Ehrlich und F. Sachs¹⁾ eine Methode der Umwandlung von Methylengruppen in Ketogruppen angegeben. Sie condensirten Nitrosodialkylaniline in alkoholischer Lösung mittels alkalischer Condensationsmittel mit Körpern, die eine »saure Methylengruppe« enthielten und bekamen unter Wasseraustritt Azomethine nach folgender Gleichung:



Diese Azomethine nahmen beim Kochen mit Mineralsäuren wieder Wasser auf, jedoch in anderem Sinne, als es vorher abgespalten war. Es entstanden nämlich Dialkyl-*p*-phenylendiamine und das der Methylgruppen entsprechende Keton:



Dass Acetylaceton sich mit Nitrosodimethylanilin condensiren lassen müsse, war vorauszusehen. In der That hatte der Eine von uns auch schon früher in dieser Richtung Versuche angestellt, die aber zu wenig erfreulichen, schmierigen und ölförmigen Körpern geführt hatten. Wir haben nun diese Versuche wieder aufgenommen und gefunden, dass sich die Schwierigkeiten der Isolirung des Condensationsproductes leicht vermeiden lassen, wenn man nach der Condensation, die mit grosser Leichtigkeit in der von anderen Methylverbindungen her bekannten Weise unter Farbumschlag von Grün in Roth eintritt, genügend stark (auf -20°) abkühlt. Bereits bei -10° ist das Condensationsproduct in Alkohol leicht löslich und fällt dann beim Versetzen mit Wasser nur als Oel aus.

Das erhaltene Reactionsproduct zeichnet sich vor den anderen, nach derselben Reaction erhaltenen Verbindungen durch seine relativ geringe Beständigkeit aus. Während die Azomethine sonst Jahre lang haltbar sind, beobachteten wir hier schon nach mehrtägigem Liegen, auch im Exsiccator, ein Verschmieren, unter Auftreten eines isonitrilähnlichen Geruches. Dies führte uns auf die Vermuthung, dass das Condensationsproduct auch in anderer Beziehung nicht so stabil sein könne, wie die bisher beschriebenen Derivate dieser Reihe, d. h. sich auch durch Säuren leichter spalten lassen würde. Dies ist in der That der Fall. Während in den früheren Fällen die Spaltung der Azomethine durch Kochen mit Mineralsäuren vollzogen wurde, gelang es uns beim Acetylacetonderivat, die Addition von Wasser in folgender milder Form vorzunehmen: Wir lösten das Condensationsproduct aus Acetylaceton und Nitrosodimethylanilin in Aether und schüttelten mit

¹⁾ Diese Berichte 32, 2341 [1899]; 33, 959 [1900]; 34, 118 [1901].

kalter, verdünnter Schwefelsäure. Die ätherische Lösung wurde sofort entfärbt, und in der Schwefelsäure liess sich Dimethylphenylendiamin nachweisen, ein Beweis, dass die gewünschte Spaltung wirklich eingetreten war.

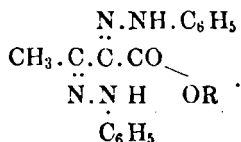
Wenn das Triketopentan überhaupt existenzfähig war, so musste es in der ätherischen Lösung sein. In der That schied der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibende Syrup grosse Krystalle aus, die sich als das Hydrat $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ erwiesen. Aus diesem Hydrat oder einfacher aus dem gesammten, beim Verdampfen des Aethers hinterbleibenden Rückstande erhält man durch Destillation ein orangerotheres Oel, in welchem das freie Triketon vorliegt. Wir erhielten es zwar noch nicht in analysenreinem Zustande, da hierzu grössere Mengen von Material nöthig sind, denn das Triketon ist schwer zu reinigen, da es überaus leicht Wasser anzieht und das Hydrat zurückbildet. Indessen ist gerade dieses Verhalten, neben der Farbe beweisend dafür, dass wir eine Triketoverbindung vor uns haben. Das Condensationsproduct vom Acetylaceton und Nitrosodimethylanilin ist übrigens gegen Säuren so unbeständig, dass es sogar durch Kochen mit Eisessig in der obigen Form gespalten wird, während eine Spaltung durch organische Säuren in keinem anderen, ähnlichen Falle von uns beobachtet werden konnte.

Von den Eigenschaften des Triketopentans und seines Hydrates, die im experimentellen Theile, so weit wir sie bisher festgestellt haben, besprochen werden sollen, sei hier nur seine ausserordentlich hohe Reductionskraft hervorgehoben, die es zu einem der stärksten Reductionsmittel der organischen Chemie macht. So wird nicht nur Fehling'sche Lösung in der Kälte sofort reducirt, sondern auch momentan aus Kupferacetat Oxydul abgeschieden, was weder Formaldehyd noch Hydrazin thut. Sogar Kupfersulfat wird in der Kälte nach mehrstündigem Stehen, in der Siedehitze nach wenigen Minuten zum Metall reducirt.

Mit Aminen (Anilin, Phenylhydrazin) reagiren nach den bisherigen, in der Kälte und in essigsaurer Lösung angestellten Versuchen nur zwei der drei Ketongruppen; ebenso erhält man mit *o*-Phenylendiamin ein Azin, welches noch eine freie Ketogruppe besitzt.

Wenn man bei der Condensation mit dem Nitrosokörper statt vom Acetylaceton auszugehen, Acetessigester oder Benzoylessigester anwendet, gelangt man durch die auf die gleiche Weise ausgeführte Spaltung zu α, β -Diketomonocarbonsäureestern, die einer gleichfalls noch nicht bekannten Körperklasse angehören: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOR}$ resp. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOR}$. Wir haben diese Reactionen ebenfalls bereits ausgeführt und dabei krystallisirte Verbindungen erhalten. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf dieselben bekamen wir

die gleichen Pyrazolonderivate, die schon auf anderen Wegen, z. B. aus Benzolazoacetessigester und Phenylhydrazin oder aus Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzol hergestellt worden sind:



Durch die Bildung dieser Derivate bei der Einwirkung von Phenylhydrazin allein, ist bewiesen, dass unsere Ester die erwartete Zusammensetzung haben müssen. Auch durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Phenylmethylpyrazolon und Spaltung in der Kälte haben wir ein bereits von Pschorr und Knorr ¹⁾ beschriebenes Ketopyrazolon erhalten, welches inzwischen auch von Hrn. Dr. F. Pröscher auf einem ähnlichen Wege wie dem von uns eingeschlagenen dargestellt worden ist. (Diese Arbeit wird demnächst publicirt werden.)

Experimenteller Theil.

Condensation von Acetylaceton mit Nitrosodimethylanilin. Diacetyl-4-dimethylamidophenyl-azomethin, γ -p-Dimethylamidoanil des Triketopentans, $(\text{CH}_3)_2\text{N.C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{C}(\text{CO.CH}_3)_2$.

6 g Acetylaceton werden mit 9 g Nitrosodimethylanilin in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt und dann 0.5 ccm Natronlauge hinzugegeben. Die Masse bleibt auch nach der Entfernung der Flamme im Sieden, während sich die grüne Farbe der Lösung nach roth zu umwandelt. Wenn die Reaction nachlässt, kocht man auf und giebt wieder einige Tropfen Natronlauge hinzu. Diese Operation wiederholt man, bis die Reaction beendet ist, d. h. keine Selbsterwärmung mehr zu beobachten und die Farbe in ein reines Dunkelroth umgeschlagen ist. Alsdann kühlt man unter Rühren auf -20° ab, wobei die ganze Masse fest wird. Man saugt darauf auf einer abgekühlten Nutsche ab, da die Verbindung bereits in nur wenig wärmerem Alkohol viel löslicher ist. Das Condensationsproduct stellt orangegelbe kleine Krystalle dar, die man am besten aus Petroläther umkrystallisirt. In den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln sind sie sehr leicht löslich. Schmp. 73° . Dampf gelb.

0.1615 g Sbst.: 0.3954 g CO_2 , 0.0997 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 67.13, H 6.94.

Gef. » 66.76, » 6.92.

¹⁾ R. Pschorr, Inaug.-Dissert., Jena 1894, S. 22.

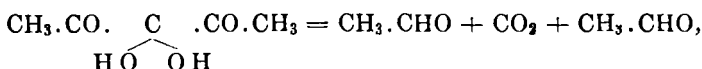
Spaltung des Condensationsproductes: Triketopentanhydrat, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{OH})_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

Das eben beschriebene Condensationsproduct wird in Aether gelöst und im Scheidetrichter kräftig mit verdünnter Schwefelsäure (10 pCt.) durchgeschüttelt. Die orangerothe Aetherlösung wird nach einigen Secunden entfärbt, während sich die Schwefelsäure bräunlich ärbt. Man lässt sie vom Aether ab, erwärmt sie auf 60° und extrahirt darauf noch mehrmals mit Aether, den man mit der ersten Menge vereinigt. Dann wird der ganze Aether verdampft und der Rückstand im Vacuum destillirt. Zuerst geht Wasser fort, die Flüssigkeit nimmt eine orange bis rothe Färbung an, und bei $65-70^\circ$ (30 mm Druck) geht ein intensiv orangerothes (etwa von der Farbe des Azobenzols) Oel über. Dieses ist das freie Triketopentan $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, dessen Analyse, da es nicht ganz wasserfrei war, jedoch einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt (etwa um 1 pCt.) ergab. Es entsteht nach den bisherigen Versuchen in einer Menge, die 30 pCt. des angewandten Acetylacetons entspricht. Doch wird sich die Ausbeute vermuthlich, beim Arbeiten in der kalten Jahreszeit, noch erhöhen lassen.

Lässt man das Triketon, das in zugeschmolzenen Kügelchen sehr gut haltbar ist, an der Luft liegen, so wird es sogleich hellgelb und scheidet nach kurzem Stehen grosse, sehr gut ausgebildete, farblose, rhombenförmige Krystalle ab, die das Hydrat des Triketopentans darstellen. Sie lassen sich aus Benzol, ohne Wasser zu verlieren, umkrystallisiren, und sind in den üblichen Lösungsmitteln, ausser Petroläther und Benzol, dagegen auch in Wasser, leicht löslich. Beim Erwärmen zeigt die neue Substanz ein eigenthümliches Verhalten, sie besitzt nämlich keinen scharfen Schmelzpunkt. Selbst die reinsten Präparate, deren Analysen mit der Theorie übereinstimmende Zahlen gaben, erweichen von 30° an und sind erst bei 52° ganz zerflossen. Das Hydrat ist bei längerem Aufbewahren, auch über Schwefelsäure, nicht haltbar, es wird mit der Zeit flüssig. Ob mit diesem Flüssigwerden auch eine tiefere Zersetzung verbunden ist, haben wir noch nicht festgestellt.

Seine wässrige Lösung entfärbt Kaliumpermanganat in der Kälte sofort unter starker Erwärmung und zunächst ohne Ausscheidung von Braunstein; das Verhalten gegen Kupfersalze wurde schon in der Einleitung geschildert. Ammoniakalische Silberlösung und Chromsäure werden natürlich ebenfalls reducirt. Was aus dem Triketon bei der Oxydation wird, haben wir aus Materialmangel noch nicht genauer untersucht; jedenfalls ist das eine Oxydationsproduct Kohlensäure. Vielleicht beruht die überaus starke Reductionswirkung des Triketons

in wässriger Lösung auf einem Zerfall seines Hydrates nach folgender Gleichung:



sodass der Acetaldehyd in statu nascendi die bei der Reduction wirk-same Verbindung ist.

Beim Uebergiessen mit Alkalien findet Erwärmung und Zersetzung statt. Lakmus wird roth gefärbt.

0.2685 g Sbst.: 0.4451 g CO_2 , 0.1468 g H_2O . — 0.1973 g Sbst.: 0.3283 g CO_2 , 0.1035 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 45.43, H 6.12.
Gef. » 45.20, 45.37, » 6.13, 6.17.

Bis-Phenylhydrazon des Triketopentans, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}(\text{:N.NH.C}_6\text{H}_5)_2$.

Giebt man Phenylhydrazin in neutraler oder essigsaurer Lösung zu einer wässrig-alkoholischen Lösung des Triketopentans, so scheidet sich unter Erwärmung und Rotfärbung ein gelbes Oel ab, das nach einiger Zeit zu einem orangefarbenen Kuchen erstarrt. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man Nadeln mit bläulichem Reflex, welche, rasch erhitzt, bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Nach der Analyse sind in das Triketon zwei Phenylhydrazinreste eingetreten; ob die Ketogruppen in Endstellung oder in Nachbarstellung substituirt sind, konnte bisher noch nicht entschieden werden.

0.1992 g Sbst.: 0.5044 g CO_2 , 0.1106 g H_2O . — 0.1115 g Sbst.: 18.8 ccm. N (25° , 763.5 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{ON}_4$. Ber. C 69.55, H 6.20, N 19.11.
Gef. » 69.05, » 6.21, » 19.03.

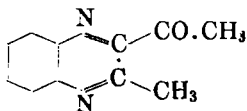
Dianil des Triketopentans, $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}(\text{:N.C}_6\text{H}_5)_2$.

Man vermischt die wässrige Lösung des Triketons mit einer Lösung von Anilin in verdünnter Essigsäure. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit unter Ausscheidung eines hellen Oeles, das nach mehreren Stunden in der Kälte fest wird. Man kann es aus Alkohol in schönen Prismen erhalten, die bei 157.5° schmelzen. Sie sind jedoch weder in Lösung, noch in festem Zustande sehr beständig, da sich bald ein Isonitril-artiger Geruch bemerkbar macht, während der Schmelzpunkt sinkt. Auch hier sind zwei Moleküle Anilin mit einem Molekül Triketon vereinigt, über ihre Stellung im Molekül kann Genaueres noch nicht angegeben werden.

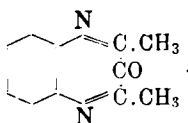
0.1601 g Sbst.: 14.9 ccm N (25° , 757 mm.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON}_2$. Ber. N 10.55. Gef. N 10.65.

Einwirkung von *o*-Phenylendiamin, Methyl-aceto-chinoxalin,



Beim Zusammengeben molekularer Mengen *o*-Phenylendiamin-chlorhydrat in Natriumacetatlösung und Triketopentan in wässriger Lösung erfolgt Trübung und Ausscheidung eines gelblichen Körpers. Dieser stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol fast farblose, schwach gelbliche Nadeln dar, die bei 86.5° schmelzen. Sie sind in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe löslich. Auch hier liegen für die Formel des Condensationsproductes zwei Möglichkeiten vor, von denen die oben gewählte aber die wahrscheinlichere ist, da man in dem anderen Falle zu einem Siebenring,



gelangen würde.

0.1813 g Sbst.: 0.4698 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.1478 g Sbst.: 19.6 ccm N (25°, 760 mm.).

C₁₁H₁₀ON₃. Ber. C 70.90, H 5.37, N 15.08.

Gef. » 70.64, » 4.95, » 14.95.

Die Untersuchung des Triketopentans wird fortgesetzt und auf andere Polyketone, sowie auf Ketocarbonsäuren ausgedehnt.

466. P. Duden und D. Heynsius:

Ueber eine eigenthümliche Aufspaltung des Pyrrolringes.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 15. August 1901.)

Während Abkömmlinge des Furfuranringes, wie in zahlreichen einzelnen Fällen festgestellt worden ist, unter der Einwirkung von Mineralsäuren ziemlich leicht ein Molekül Wasser aufnehmen und die γ -Diketoverbindungen regeneriren, aus denen sie zu erhalten sind, ist für den Pyrrolring eine gleiche Aufspaltung durch Säuren nie beobachtet worden. Sieht man von der complicirter verlaufenden, durch Säuren zu bewirkenden Umwandlung einiger Pyrrolbasen in Indol-abkömmlinge ab, so kennen wir als einzige Reaction, bei welcher unter Eliminirung des Pyrrolstickstoffs eine glatte Sprengung des