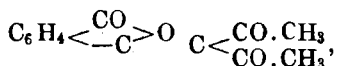


# 362. Carl Bülow und Max Deseniss: Ueber Umwandlungen des Phtalylacetylacetons.

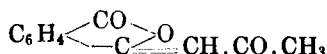
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 21. Juni 1906.)

Vor etwa zwei Jahren fanden Bülow und Deseniss<sup>1)</sup>, dass die Reaction zum Theil in normaler Weise, d. h. unter Bildung von Phtalylacetylaceton<sup>2)</sup>,



verläuft, wenn man Phtalylchlorid auf 2 Mol. Acetylaceton-natrium einwirken lässt, zum Theil aber auch gegen alle Erwartung, da aus dem durch Spaltung primär gebildeten, aber nicht isolirten Phtalylacetonnylen (Acetonnylenphtalid):



sich, wie wir annahmen, in secundärer Reaction  $\beta$ -Acetyl- $\alpha, \gamma$ -diketoHydrinden<sup>3)</sup> bildet; denn letzteres fand sich in beträchtlichen Mengen in dem Reaktionsgemisch vor.

Wir haben inzwischen das Phtalylacetylaceton einer genaueren Untersuchung unterzogen, um es in seinem ganzen Verhalten mit dem von Bülow im Jahre 1886 experimentell bearbeiteten Phtalylacetessigester<sup>4)</sup> und dem später bekannt gewordenen Phtalylbenzoylaceton von Bülow und B. Koch<sup>5)</sup> zu vergleichen. Mit jenen beiden stimmt es insofern überein, als der aliphatische Rest verhältnissmässig leicht als Acetylaceton abgespalten werden kann, wobei gleichzeitig Phtalsäure oder Phtalsäurederivate entstehen. Diese Zerlegung lässt sich schon durch längeres Kochen des Untersuchungsmateriales mit Wasser am Rückflusskühler bewirken. Alkoholisches Ammoniak liefert neben dem Diketon: Phtalamid und Phtalimid; verdünnte Natronlauge, Soda- und Bicarbonat-Lösung: Phtalsäure.

<sup>1)</sup> Bülow und Deseniss, diese Berichte 37, 4379 [1904].

<sup>2)</sup> In der genannten Arbeit finden sich zwei unliebsame Druckfehler, indem auf S. 4380, Z. 3 von oben und auf S. 4381, Z. 10 von oben anstatt Phenylacetylaceton — Phenylaceton gesetzt worden ist.

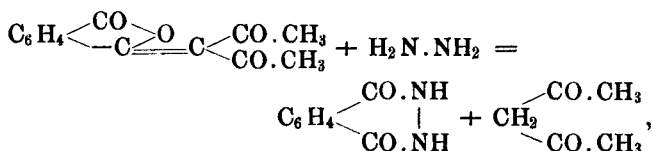
<sup>3)</sup> Ueber dieses interessante, schon von Ernst Schwerin (diese Berichte 27, 104 [1894]) auf anderem Wege gewonnene Präparat soll demnächst eingehend berichtet werden.

<sup>4)</sup> Bülow, Ann. d. Chem. 236, 184 ff.; diese Berichte 33, 1906 [1905].

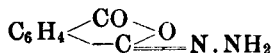
<sup>5)</sup> Bülow und Koch, diese Berichte 37, 577, 1964 [1904];

Ganz im Gegensatz zur theoretischen Voraussetzung, wonach, ebenso wie beim Phtalylacetessigester und beim Phtalylbenzoyl-aceton, auch bei der Behandlung des Phtalylacetylacetons mit Hydrazinen Hydrazone entstehen sollten, verläuft die Reaction derart, dass der Diketon- vom Phtalyl-Rest losgetrennt wird, und letzterer sich in geeigneter Weise mit der angewandten Base vereinigt.

Demgemäss bildet sich aus unserem Phtalylabkömmling und Hydrazin das bereits von Curtius und Foersterling<sup>1)</sup> sehr eingehend untersuchte  $\beta$ -Phtalylhydrazin im Sinne der Gleichung:



dessen Constitution von den genannten Forschern erwiesen worden ist. Es reagirt nicht mit Benzaldehyd, während die isomere, unsymmetrisch constituirte Verbindung

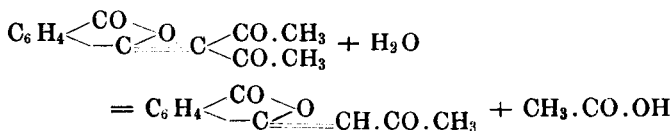


mit ihm ein Hydrazone geben müsste.

Semicarbazid liefert mit Phtalylacetylaceton ganz analog Phtalylsemicarbazid und *p*-Nitrophenylhydrazin: Phtalyl-*p*-nitrophenylhydrazin, deren Formelbilder bis jetzt noch nicht mit Sicherheit gegeben werden können, da unser Material zu diesbezüglichen Untersuchungen nicht ausreicht.

Lässt man Hydroxylamin auf Phtalylacetylaceton unter ähnlichen Bedingungen einwirken, so entsteht in normal verlaufender Reaction das Oxim.

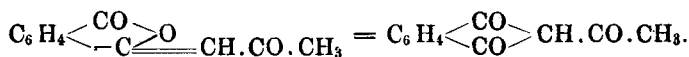
Interessant gestaltet sich die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf unser Untersuchungsmaterial. Der Vorgang lässt sich durch die Gleichung:



ausdrücken, d. h. es entsteht unter Abspaltung von Essigsäure das Phtalylacetonnylen, dessen Existenz wir in Zwischenreaction bei der Bildung des  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ , $\gamma$ -diketohydrindens vom theoreti-

<sup>1)</sup> Curtius und Foersterling, Journ. für prakt. Chem. 51, 375 [1891].

schen Standpunkte aus angenommen haben. Thatsächlich lässt es sich durch Natriumalkoholat leicht umlagern:



Die früher gegebene Bildungsgleichung des  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ ,  $\gamma$ -diketohydrindens hat dadurch nunmehr ihre experimentelle Bestätigung gefunden.

### Experimenteller Theil.

#### Aufspaltungen des Phtalylacetylaceton.

##### a) Mit Wasser.

3 g Phtalylacetylaceton, suspendirt in 100 ccm Wasser, wurden der Destillation unterworfen, unter geeignetem Ersatz der verdampfenden Flüssigkeitsmenge. Nach Ablauf von drei Stunden konnte die Operation unterbrochen werden, da das übergehende Destillat nunmehr vollkommen geruch- und geschmacklos war. Engt man alsdann den Kolbeninhalt auf etwa 300 ccm ein, filtrirt und lässt ihn erkalten, so scheidet sich Phtalsäure in federartigen Krystallen ab, die wir durch ihren bei  $213^\circ$  liegenden Schmelzpunkt, durch die Fluoresceinreaction und durch die Sublimirbarkeit ihres Anhydrids identificirten.

Das wässrige Destillat schüttelten wir sechsmal mit Aether aus, verjagten das flüchtige Lösungsmittel und nahmen den gelblich gefärbten, öligen Rückstand mit wenig Wasser auf. Fügt man zu dieser Flüssigkeit die genügende Menge einer concentrirten, klaren Kupferacetatlösung, so bildet sich ein blauer Niederschlag, der abgenutscht, getrocknet und aus Alkohol-Chloroformgemisch umkrystallisirt in blauen Nadeln erhalten wird, die sich als Acetylacetonkupfer von der Zusammensetzung  $(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{Cu}$  erwiesen.

##### b) Mit Ammoniak.

2 g feinst verriebenes Phtalylacetylaceton wurden mit 300 ccm absolutem Alkohol übergossen. In dieses Gemisch leiteten wir, zum Schluss unter Kühlung mit Eiswasser, trocknes Ammoniakgas bis zur Sättigung ein. In Folge dessen ging alles Phtalylacetylaceton in Lösung, während die Flüssigkeit eine grüne Farbe annahm. Nach mehrtägigem Stehenlassen im Eisschrank hatten sich am Boden und den Wänden des Gefäßes Kryställchen abgeschieden, die abfiltrirt und dann mit Aether gewaschen wurden.

Erhitzt man die Substanz im Schmelzpunktsröhrchen, so schmilzt sie unter Gasentwicklung bei  $220^\circ$ , wird dann gleich wieder fest, um sich nun auf's neue erst bei  $228^\circ$  zu verflüssigen. Durch diese besonderen und andere bekannten Eigenschaften erwies sie sich als

das bereits früher von Ossian Aschan<sup>1)</sup> und von C. Bülow<sup>2)</sup> beschriebene Phtalamid.

0.1570 g Sbst.: 24.5 ccm N (21°, 725 mm).

$C_8H_8O_2N_2$ . Ber. N 17.28. Gef. N 17.07.

Dampft man das Filtrat vom Phtalamid im Vacuum ein, so fällt dabei ein Körper aus, der bei 234° schmilzt und in feinen Blättchen sublimirt: Phtalimid.

0.1480 g Sbst.: 12.6 ccm N (13.2°, 718 mm).

$C_8H_5O_2N$ . Ber. N 9.5. Gef. N 9.6.

#### c) Mit Methylamin.

2 g Phtalylacetylaceton und 3.6 g dreissig-procentiges Methylamin, im Bombenrohr eingeschlossen, erhitzen wir zwei Stunden lang durch siedendes Wasser auf etwa 100°. Dann lässt man den Röhreninhalt im Schwefelsäureexsiccator verdunsten. Die zurückbleibende, zähflüssige, dunkel gefärbte Schmiere erstarrt nach längerem Stehen zum Theil. Extrahirt man die Masse zunächst mit kaltem Wasser, löst den Rest dann in siedendem, filtrirt, kocht das Filtrat mit Thierkohle und kystallisirt die ausgeschiedene Substanz aus verdünntem Alkohol um, so erhält man lange, weisse, seidenglänzende Nadeln, die bei 132° schmelzen.

Sie stimmen auch in ihren sonstigen Eigenschaften überein mit dem bekannten, von Graebe und Pictet<sup>3)</sup> zuerst dargestellten Methylphtalimid.

#### d) Mit Aetznatron,

kohlensaurem, saurem kohlensaurem Natrium und mit Baryumhydroxyd.

8 g gepulvertes Phtalylbenzoylaceton übergossen wir mit 70 ccm 10-procentiger Natronlauge. Nach einigen Stunden ist es unter Gelbfärbung der Flüssigkeit in Lösung gegangen. Salzsäurezusatz (nicht Kohlen- oder Essig-Säure) fällt einen weissen Körper aus, der sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt: Phtalsäure, Schmp. 213°.

Das Filtrat vom Phtalsäureniederschlag wurde mehrmals ausgeäthert, der Extract mittels entwässertem Chlorkalcium getrocknet, das Lösungsmittel verjagt und das zurückbleibende, schwach gelblich gefärbte Oel der fractionirten Destillation unterworfen. Es geht zum weitaus grössten Theil zwischen 135—140° über und lässt sich nach bekannten Methoden leicht als Acetylaceton erkennen.

<sup>1)</sup> Aschan, diese Berichte 19, 1399 [1886].

<sup>2)</sup> Bülow, Ann. d. Chem. 236, 188 [1886].

<sup>3)</sup> Graebe und Pictet, diese Berichte 17, 1174 [1884].

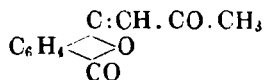
Ganz ähnlich zerfällt Phtalylacetylaceton bei der Behandlung mit Soda- oder Bicarbonat-Lösung, indessen geht die Spaltung erst beim Erwärmen vor sich. Ist es in Lösung gegangen, so kühlt man, um weitere Zersetzung des losgetrennten Acetylacetons zu vermeiden, ab und verfährt weiter wie oben.

Kocht man Phtalylacetylaceton mit einer frisch dargestellten Lösung von Baryumhydroxyd, so scheidet sich nach wenigen Minuten aus der zunächst klaren, gelb gefärbten Solution ein dicker, weisser Niederschlag aus. Wir lösten das abgesaugte Baryumsalz in heissem Wasser und schieden durch Salzsäure Phtalsäure ab. Aus dem alkalisch reagirenden Filtrat scheidet man durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Baryum aus und isolirt wie angegeben Acetylaceton.

e) Mit concentrirter Schwefelsäure.

Uebergiesst man 4 g des Phtalylcondensationsproductes mit der zehnfachen Menge reiner, concentrirter Schwefelsäure, so erhält man nach kurzer Zeit eine gelb gefärbte Lösung. Lässt man sie tropfenweise und unter Umrühren in Eiswasser laufen, so scheidet sich ein flockiger, weisser Niederschlag aus, der nach dem Abnutschen und Auswaschen mit Wasser (bis die Waschflüssigkeit keine saure Reaction mehr zeigt) zweimal aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Reactionsproduct bildet so federartig angeordnete Krystalle, die bei 183° schmelzen.

Wir bezeichnen den neuen Körper als Phtalylacetonnylen und ertheilen ihm die Formel:



Es ist schwer löslich in Aceton, Alkohol, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Aether, verdünnten kalten Laugen und in Wasser, wird aber von concentrirter Schwefelsäure, wie oben ersichtlich, leicht aufgenommen.

0.1405 g Sbst.: 0.3618 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 70.21, H 4.25.

Gef. » 70.23, » 4.33.

Umlagerung von Phtalylacetonnylen in  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ ,  $\gamma$ -diketohydrinden.

Löst man 0.8 g Natriummetall in 20 ccm absolutem Methyalkohol und giebt 2 g fein gepulvertes Phtalylacetonnylen hinzu, so erhält man eine gelbe Lösung. Lässt man sie einen Tag lang stehen, so scheiden sich ebenso gefärbte Krystalle ab. Aus der wässrigen Lösung dieses Reactionsproductes fällt eingeleitete Kohlensäure

nichts, verdünnte Salzsäure aber das schon früher von uns beschriebene  $\beta$ -Acetyl- $\alpha$ ,  $\gamma$ -diketohydrinden. Demnach lag das Natriumsalz dieser Verbindung vor. Das Phtalylacetonen hatte sich umgelagert in  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} CH.CO.CH_3$ .

0.1486 g Sbst.: 0.3832 g  $CO_2$ , 0.0583 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_8O_3$ . Ber. C 70.21, H 4.25.

Gef. » 70.33, » 4.39.

### Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalylacetylaceton.

2 g verriebeenes Phtalylacetylaceton werden mit 25 ccm absolutem Alkohol übergossen und zum Gemisch 2 g einer 50-procentigen Hydrazinhydratlösung hinzugefügt. Zunächst entsteht eine klare Lösung, aus der sich indessen schon im Laufe von einer Stunde ein dichter Krystallbrei abscheidet. Man lässt das Ganze einen halben Tag lang stehen, nutschts dann ab und wäscht mit Wasser aus. Der Niederschlag ist in absolutem Alkohol und in Wasser schwer, leichter in heissem, verdünntem Spirit löslich, woraus man ihn am besten umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise feine Nadelchen, welche beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen bei  $300^{\circ}$  noch nicht geschmolzen sind.

Die Substanz zeigt in wässriger Lösung saure Reaction, löst sich mit Leichtigkeit in verdünnter Natronlauge und kann daraus durch Einleiten genügender Mengen von Kohlendioxyd wieder ausgefällt werden. Ihre Analyse und ihre sämtlichen Eigenschaften charakterisiren sie als das von Curtius und Foersterling a. a. O. zuerst beschriebene und genau untersuchte symmetrische  $\beta$ -Phtalylhydrazin,  $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2(NH)_2$ .

### Semicarbazid und Phtalylacetylaceton.

Eine Lösung von 2 g Semicarbazidechlorhydrat in möglichst wenig Wasser, gemischt mit einer Lösung von 1.7 g Natriumacetat in 50 ccm Alkohol werden 10 Minuten lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dann kühlt man das Ganze, filtrirt vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und fügt das Filtrat zu einer Suspension von 2 g Phtalylacetylaceton in 50 ccm absolutem Alkohol hinzu.

Schüttelt man das Gemisch kräftig durch, so geht das Pulver unter Grünlichfärbung des Alkohols in Lösung; alsbald indessen beginnt die Abscheidung eines fein krystallinischen Niederschlages. Zur Vervollständigung der Fällung stellt man das die Reactionsflüssigkeit enthaltende Gefäss noch einen Tag in den Eissbrank.

Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde die neue Verbindung zweimal aus Alkohol umkrystallisirt. Sie schmilzt bei  $249^{\circ}$ , löst sich in Eisessig, Alkohol, kochendem Wasser und in kalter, verdünnter Natronlauge, woraus sie durch Säurezusatz wieder gefällt werden

kann. Die Analyse ergibt, dass Phtalylsemicarbazid vorliegt, mit dessen Constitution auch die angegebenen Eigenschaften übereinstimmen würden.

0.13135 g Sbst.: 0.2535 g CO<sub>2</sub>, 0.0436 g H<sub>2</sub>O. — 0.1345 g Sbst.: 24.7 ccm N (15.2°, 722 mm). — 0.1114 g Sbst.: 22.2 ccm N (17°, 738 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 52.64, H 3.4, N 20.5.

Gef. » 52.63, » 3.7, » 20.6, 20.7.

#### *p*-Nitrophenylhydrazin und Phtalylacetylaceton.

Die Lösungen von 2 g Phtalylacetylaceton in 20 ccm Eisessig und 2.6 g *p*-Nitrophenylhydrazin in der gleichen Menge desselben Lösungsmittels wurden ohne Erwärmung zusammen gegeben. Dabei tritt geringe Temperatursteigerung ein, während sich die Flüssigkeit schmutzig roth färbt. Nach dreitägigem Stehenlassen im Eiskeller hatten sich braunrothe Kryställchen abgeschieden, die aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt wurden. Die Ausbeute ist schlecht, da aus der stark gefärbten ersten Mutterlauge nur verschmierte Substanzen zu gewinnen waren.

Die in Blättchen krystallisirte neue Verbindung schmilzt bei 247°, ist am besten in Eisessig und Alkohol löslich, wird nur schwierig von verdünnter, kalter Natronlauge aufgenommen und löst sich nicht in Wasser. Der Analyse zufolge ist es Phtalylnitrophenylhydrazid.

0.1155 g Sbst.: 0.2505 g CO<sub>2</sub>, 0.0340 g H<sub>2</sub>O. — 0.1300 g Sbst.: 16.0 ccm N (16°, 739 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 59.36, H 3.18, N 14.80.

Gef. » 59.15, » 3.30, » 14.75.

#### Phtalylacetylacetonmonoxim.

Zu einer alkoholischen Lösung von 2 g Phtalylacetylaceton wird eine concentrirt-wässrige von 1.4 g Kaliumacetat und 1.2 g Hydroxylaminchlorhydrat gegossen. Bewahrt man das Gemisch, nachdem man etwa 20 pCt. Wasser hinzugefügt hat, längere Zeit im Eisschrank auf, so scheidet sich langsam eine weisse, krystallinische Verbindung aus, die Phtalylacetylacetonmonoxim ist. Es schmilzt bei 169°, löst sich in Aceton, Alkohol, Eisessig und verdünnten Laugen, schwerer in Benzol, nicht in Aether, Ligroin und Wasser.

Krystallisirt man es für die Analyse aus Alkohol um, so gewinnt man es in zu Warzen angeordneten Nadeln.

0.1355 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 740 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. N 5.7. Gef. N 5.55.