

sion bedarf*, hinfällig. Um aus der Farbe einer Verbindung Schlüsse zu ziehen, sollte man doch die Verbindung entweder in Lösung beschreiben oder wenigstens als einheitlichen, festen Körper isolieren.

Zum Schluß möchte ich noch betonen, daß man die besten Resultate erhält, wenn man reine Lösungen herstellt und sofort titrimetrisch untersucht, da die *holo*-chinoiden Salze in fester Form durchweg sehr unbeständig sind.

München, Mai 1913.

236. Otto Diels und Peter Sharkoff: Zur Kenntnis der α, β -ungesättigten 1,2-Diketone.

[Aus dem Chemischen Institute der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

Der einzige bisher bekannte einfache Vertreter der in der Überschrift gekennzeichneten Körperklasse das Benzal-diacetyl, $C_6H_5.CH:CH.CO.CO.CH_3$, wurde von O. Diels und E. Andersonn¹⁾ aus dem Monoacetyl-hydrazon des Benzal-diacetyls: $C_6H_5.CH:CH.CO.C(:N.NH.CO.CH_3).CH_3$, durch Einwirkung heißer, verdünnter Schwefelsäure gewonnen.

Da dieses Verfahren indessen umständlich, teuer und wenig ergiebig ist, so wurde aufs neue²⁾ der Versuch gemacht, das so leicht zugängliche und billige Diacetyl-monoxim, $CH_3.CO.C(:N.OH).CH_3$, als Ausgangsmaterial zu benutzen.

Hierbei zeigte sich, daß die Kondensation dieses Oxims mit Aldehyden unter bestimmten Bedingungen überraschend leicht gelingt, und es ließen sich so das Benzal-, Cinnamyliden- und Furyliden-diacetyl-monoxim: $C_6H_5.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH_3$, $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH_3$, $C_4H_3.O.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH_3$, darstellen.

Daß in diesen Verbindungen der Aldehydrest nicht in die dem Carbonyl benachbarte Methylgruppe eingetreten ist, geht aus dem Resultat der Beckmannschen Umlagerung hervor, deren Verlauf beim Benzal-diacetyl-monoxim studiert wurde. Behandelt man dieses mit Oxalylchlorid, so erhält man unter Austritt von Salzsäure ein schön krystallisierendes Zwischenprodukt von der Formel: $C_6H_5.CH:CH.C(:N.O.CO.CO.Cl).CO.CH_3$.

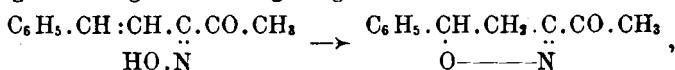
Es ist indessen unbeständig und zerfällt weiter unter Bildung von Zimtsäure, wobei es dahingestellt bleiben mag, ob hierbei eine

¹⁾ B. 44, 883 [1911].

²⁾ Vergl. B. 33, 1918 [1905].

normale Beckmannsche Umlagerung oder eine solche »zweiter Art«¹⁾ stattfindet.

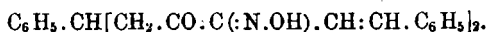
Noch eine andere Tatsache führt zu dem gleichen Ergebnis. Wird Benzal-diacetyl-monoxim auch nur kurze Zeit mit Säuren behandelt, so verwandelt es sich in ein Isomeres, das seine Entstehung wohl folgender Umlagerung verdanken dürfte:



und als α -Phenyl- γ -acetyl- α,β -dihydro-isoxazol zu betrachten ist. Seine Eigenschaften und Umwandlungen stehen mit dieser Auffassung durchaus im Einklang.

Von weiteren Beobachtungen, die bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Diacetyl-monoxim gemacht wurden, sei noch die Entstehung eines tief orange-gelb gefärbten Nebenproduktes erwähnt, das sich auch bei der Behandlung von Benzaldehyd mit Benzal-diacetyl-monoxim in alkalischer Lösung bildet.

Nach seiner analytischen Zusammensetzung könnte es folgende Struktur besitzen:



Die Hauptfrage war für uns die, ob die erwähnten Oxime geeignete Ausgangsmaterialien zur Gewinnung der freien ungesättigten 1.2-Diketone darstellen oder nicht. Um dies festzustellen, haben wir das Verhalten des Benzal-diacetyl-monoxims sehr eingehend studiert, haben aber leider konstatieren müssen, daß die zahlreichen, für die Umwandlung von $\text{:C:N}\cdot\text{OH}$ in :C:O vorgeschlagenen Methoden im vorliegenden Falle fast sämtlich versagen.

Ein besseres Resultat erhält man dagegen, wenn man ein Gemisch der Oxime mit Phthalsäure- oder Bernsteinsäure-anhydrid einer Destillation mit stark überhitztem Wasserdampf unterwirft.

Auch bei diesem Verfahren sind die Ausbeuten nicht sehr befriedigend, doch glauben wir immerhin bei Innehaltung sorgfältig ausprobiertener Versuchsbedingungen in den meisten Fällen zum Ziele kommen zu können.

Bis jetzt ist es uns gelungen, auf diese Weise zum Benzal-, Furyliden- und Cinnamyliden-diacetyl zu gelangen, wobei sich herausgestellt hat, daß die Gewinnung des Furyliden-diacetyls, $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, verhältnismäßig glatt verläuft.

Die erwähnten Vertreter der ungesättigten 1.2-Diketone stellen tief gelb gefärbte, krystallisierte und in den organischen Lösungs-

¹⁾ Werner und Piguet, B. 37, 4295 [1904]; O. Diels und M. Stern, B. 40, 1630 [1907].

mitteln leicht lösliche Substanzen vor, die sämtlich einen charakteristischen, angenehmen und beim Schmelzen intensiven Geruch besitzen.

Die nähere Untersuchung, die wir uns vorbehalten, steht noch aus. Nur eine Tatsache können wir bereits in dieser Mitteilung erwähnen, nämlich die Möglichkeit, an das Benzal-diacetyl leicht und glatt 2 Atome Brom zu addieren. Das Dibromid, eine wohlcharakterisierte, krystallinische Verbindung ist naturgemäß nicht besonders beständig. Es zersetzt sich bereits beim längeren Stehen und wird von Alkali augenblicklich verändert, wobei ein intensiver Geruch nach Toluol auftritt.

Benzal-diacetyl-monoxim, $C_6H_5.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH_3$.

50 g Diacetyl-monoxim werden in 100 ccm Kalilauge von 33% aufgelöst, die Lösung auf 0° abgekühlt und mit 85 g gleichfalls auf 0° abgekühltem Benzaldehyd, welcher im Kohlensäurestrom frisch destilliert ist, in verschlossener Flasche geschüttelt. Das Gemisch emulgiert sich unter Erwärmung und die anfangs gelbe Farbe geht allmählich in eine rötliche über. Nach ungefähr 20 Minuten verwandelt sich die Emulsion in eine klare rot gefärbte Lösung, welche zunächst zur Entfernung von unverbrauchtem Benzaldehyd mit viel Äther einmal ausgeschüttelt wird. Darauf wird die wäßrige Lösung durch Einwerfen von Eisstücken gekühlt und schließlich mit 50-prozentiger Essigsäure angesäuert. Dabei scheidet sich eine körnige, klebrige, mit Wasser nicht benetzbare, gelbe Masse ab, welche abfiltriert und sofort in vorher erwärmtem Alkohol aufgelöst wird. Längeres Kochen mit Alkohol ist zu vermeiden, da die nicht völlig reine Substanz dadurch zersetzt wird. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung scheiden sich lange, farblose Nadeln ab, welche abfiltriert, mit kaltem Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie schmelzen bei 142°. Die Ausbeute an diesem Produkte beträgt (in besten Fällen) 60—70% der Gewichtsmenge des angewandten Diacetyl-monoxims oder 32—37% der Theorie. Sie ist äußerst abhängig von den Versuchsbedingungen.

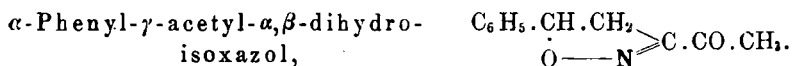
Bei der Anwendung einer verdünnteren Kalilauge (18—25%) steigt zwar die Ausbeute an rohem Kondensationsprodukt beträchtlich, aber es gelingt nicht, die schmierige Masse durch irgend eines der üblichen Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen. Die Erhöhung der Konzentration über 33—35%, sowie auch die Steigerung der Temperatur führt zur Verharzung. Zur Analyse wurde die Substanz aus verdünntem (auf 10 g Substanz 50 ccm Alkohol + 35 ccm Wasser) Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1694 g Sbst.: 0.4341 g CO_2 , 0.0888 g H_2O . — 0.1375 g Sbst.: 9.2 ccm N (KOH 33%) (23°, 755 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.

Gef. » 69.89, » 5.86, » 7.53.

Benzal-diacetyl-monoxim schmilzt bei 146° (korr. 147°), es bildet farblose zentimeterlange Nadeln, welche sich in erheblicher Menge in Alkohol, Methylalkohol und Eisessig, weniger in Äther und Chloroform und schwer in Benzol und Petroläther lösen. Auch von kochendem Wasser wird es merklich aufgenommen, die Lösung reduziert Fehlingsche Lösung. Die Lösungen von nicht ganz reiner Substanz färben sich rot an der Luft, ebenfalls die Substanz selbst, so lange sie feucht und nicht rein ist. Mit Alkalien bildet Benzal-diacetyl-monoxim gelb gefärbte Lösungen. Aus der Lösung in 33-prozentiger Kalilauge fällt nach kurzer Zeit das Kaliumsalz aus. Wird sie aber nur wenige Sekunden in ein heißes Wasserbad eingetaucht, so verschwinden die Krystalle, es entwickelt sich Benzaldehydgeruch und am Boden des Gefäßes sammelt sich ein harziges braunrotes Öl.



10 g Benzal-diacetyl-monoxim werden möglichst fein gepulvert und mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure geschüttelt. Das Gemisch erwärmt sich und nach ungefähr 1—1½ Stunden entsteht eine klare Lösung, welche beim weiteren Stehen allmählich ziemlich große, farblose Krystalle abscheidet. Nach 3—4 Stunden werden diese abfiltriert, zerkleinert und auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur Analyse wurde die Substanz durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt und so in derben Prismen vom Schmp. 97—98° erhalten.

0.1822 g Sbst.: 0.4807 g CO₂, 0.0972 g H₂O. — 0.1657 g Sbst.: 10.5 ccm N (KOH 33%) (24.8°, 761 mm).

C₁₁H₁₁O₂N. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.

Gef. » 69.67, » 5.74, » 7.13.

Die Substanz ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser. Ihre wäßrige Lösung reduziert in der Kälte Fehlingsche Lösung.

Wird die Substanz mit 33-prozentiger Kalilauge versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht nach einiger Zeit eine klare rote Lösung, welche sich aber alsbald durch Ausscheiden einer rötlichgelben harzigen Masse trübt. Diese wird abfiltriert und mit Methylalkohol angerieben, wobei sie sich in harte, schwere Krystalle verwandelt. Aus viel Methylalkohol umkrystallisiert, schmelzen diese beim raschen Erhitzen gegen 254° unter Zersetzung, doch wurden sie nicht näher untersucht.

Reaktion zwischen Benzal-diacetyl-monoxim und
Oxalylchlorid. Entstehung der Verbindung:
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$.

1 g fein gepulvertes Benzal-diacetyl-monoxim wird in wenig absolutem Äther aufgelöst. Zu der Lösung, welche in guter Kältemischung abgekühlt wird, fügt man langsam 2 ccm Oxalylchlorid zu, worauf alsbald eine reichliche Abscheidung von farblosen Nadeln beginnt. Die Krystalle werden sofort abfiltriert, mit kaltem absolutem Äther solange gewaschen, bis der Geruch nach Oxalylchlorid verschwindet, und im Vakuum-Exsiccator aufbewahrt.

Die Ausbeute beträgt etwa 0.8 g. Nach einstündigem Verweilen im Exsiccator zeigte die Substanz einen Schmelzpunkt von 59°. Sie wurde nun sofort analysiert, da sie sich auch im Exsiccator schon in der nächsten Stunde unter Abgabe von Salzsäure-Dämpfen braun zu färben begann.

0.1802 g Sbst.: 7.9 ccm N (KOH 33%) (19.2°, 757 mm). — 0.1759 g Sbst.: 0.0900 g AgCl.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$. Ber. N 5.02, Cl 12.68.

Gef. » 5.04, » 12.70.

Die Verbindung reagiert heftig mit Alkohol und Wasser. Sie ist in heißem Ligroin und Benzol etwas löslich, in Äther und Petroläther fast gar nicht. Beim Zerreiben mit Wasser bleibt ein Rückstand, welcher abfiltriert und mit heißem Ligroin ausgezogen wird. Der Extrakt wird eingedampft und der Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die so erhaltenen Krystallblättchen schmelzen bei 133° und ändern diesen Schmelzpunkt auch beim Mischen mit reiner Zimtsäure nicht.

Kondensationsprodukt von der Formel $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2$.

Bei der Darstellung von Benzal-diacetyl-monoxim wird — wie oben beschrieben — das Rohprodukt in heißem Alkohol aufgelöst und durch Abkühlen die Hauptmenge des entstandenen Benzal-diacetyl-monoxims krystallisiert abgeschieden. Aus der verbleibenden alkoholischen Mutterlauge läßt sich auf folgendem Wege ein weiteres Kondensationsprodukt isolieren.

Sie wird im Vakuum bei 40° ungefähr auf die Hälfte eingedampft und eine Woche lang im Eisschrank sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit zeigt sich der dunkelrot gefärbte Sirup mit kleinen orange gefärbten Kryställchen durchsetzt, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Methylalkohol bei ca. 216—220° unter Zersetzung schmelzen. Die orangegelb gefärbte Substanz zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit in den meisten üblichen Lösungsmitteln aus. Sie läßt sich aus Chloroform, Ameisensäure, am besten aus Malonester umkrystallisieren. Dabei erhält man sie in orangegelben mikroskopischen Prismen vom Schmp. 233—234° (unter Zersetzung).

Wegen der schwierigen Reinigung und Schwerverbrennlichkeit der Substanz stimmen die Analysen mit der passend erscheinenden Formel im Kohlenstoffwerte nur annähernd überein.

0.1574 g Sbst.: 0.4270 g CO_2 , 0.0790 g H_2O . — 0.1711 g Sbst.: 0.4651 g CO_2 , 0.0822 g H_2O . — 0.1994 g Sbst.: 11.00 ccm N (KOH 33%) (18°, 757 mm). — 0.1545 g Sbst.: 0.4210 g CO_2 , 0.0783 g H_2O .

$\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 74.68, H 5.58, N 6.01.
Gef. » 73.99, 74.13, 74.31, » 5.62, 5.38, 5.67, » 6.36.

Probe I war aus Ameisensäure krystallisiert und bei 100° unter gewöhnlichem Druck zur Gewichtskonstanz gebracht.

Probe II war aus Chloroform krystallisiert und bei 80° und bei 15 mm Druck zur Gewichtskonstanz gebracht.

Probe III war aus Malonester krystallisiert und bei 100° und 15 mm Druck getrocknet worden.

In Alkali löst sich die Verbindung viel langsamer als Benzal-diacetyl-monoxim und beim Erwärmen wird der Geruch nach Benzaldehyd wahrnehmbar. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fällt ein harziges Produkt aus, welches zur Krystallisation zu bringen nicht gelungen ist.

Das orangegelbe Kondensationsprodukt läßt sich auch direkt aus Benzal-diacetyl-monoxim darstellen, wenn man folgendermaßen verfährt.

5 g Benzal-diacetyl-monoxim werden in 15 ccm Kalilauge von 33 % aufgelöst, die Lösung mit 6 g vorher im Kohlensäurestrom destilliertem Benzaldehyd versetzt und das Gemisch kräftig geschüttelt. Im Verlauf von dreiviertel Stunden verwandelt sich die Emulsion in eine dunkelrot gefärbte klare Lösung, welche dann unter Abkühlung mit 50-prozentiger Essigsäure angesäuert wird. Dabei fällt eine harzige, rot gefärbte Masse aus, welche abfiltriert und mit Alkohol einige Zeit ausgekocht ein Krystallpulver vom ungeföhren Schmp. 216° liefert. Das Produkt wird aus Malonester umkrystallisiert und durch den Mischschmelzpunkt mit der orangegelben bei 233—234° schmelzenden Verbindung identifiziert. Die Ausbeute beträgt ca. 1.5 g.

Cinnamyliden-diacetyl-monoxim,
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH:CH.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH}_3$.

15 g Diacetyl-monoxim werden mit 25 g Zimtaldehyd vermischt, auf 0° abgekühlt, allmählich mit 40 ccm Kalilauge von 33 % versetzt und bei 0° geschüttelt. Nach ca. 45 Minuten scheidet sich ein schokoladenbraunes Öl ab und bei weiterem Schütteln wird die ganze Masse gelatinös. Sie wird dann ausgeäthert und die dicke wäßrige Lösung mit 50-prozentiger Essigsäure angesäuert. Das abgeschiedene dunkelbraun gefärbte Kondensationsprodukt wird mit Äther aufgenommen und bleibt nach dem Abdampfen des letzteren als Sirup zurück, der beim Stehen an der Luft in kurzer Zeit zu einem Krystallkuchen erstarrt.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert, schmilzt das Produkt bei 148°. Es besteht aus feinen gelben Nadeln, die beim Reiben stark

elektrisch werden. Die Ausbeute beträgt ca. 7.5 g, sie ist, wie beim Benzal-diacetyl-monoxim von der Temperatur und von der Konzentration der Kalilauge äußerst abhängig.

0.1504 g Sbst.: 0.4019 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1613 g Sbst.: 8.8 ccm N (KOH 33 %) (14°, 763 mm).

C₁₃H₁₃O₂N. Ber. C 72.56, H 6.05, N 6.51.

Gef. » 72.88, » 6.00, » 6.45.

Die Substanz ist ziemlich löslich in kaltem Äthyl-, Methylalkohol und Äther, etwas schwerer in Benzol und Petroläther, in Wasser kaum löslich. Von verdünnter Kalilauge wird sie mit gelber Farbe aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure gibt mit Spuren der Substanz eine intensive prachtvolle purpurrote Färbung. Mit Hydrazinhydrat liefert die Substanz ein wohlcharakterisiertes Derivat.

Furyliden-diacetyl-monoxim, C₄H₃O.CH:CH.C(:N.OH).CO.CH₃¹⁾.

25 g Diacetyl-monoxim werden mit 25 g frisch destilliertem Furfurol vermischt, auf 0° abgekühlt und unter fortwährendem Schütteln 40 ccm 33-prozentiger Kalilauge langsam hinzugefügt. Es entsteht sofort eine braun gefärbte klare Lösung, die zur Entfernung des unverbrauchten Aldehyds einmal mit viel Äther ausgeschüttelt, dann durch Einwerfen von Eisstücken gekühlt und mit 50-prozentiger Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt wird. Die abgeschiedene hellbraun gefärbte körnige Masse wird abfiltriert und aus möglichst wenig vorher erwärmter 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, wobei ein rötlich gefärbter, unlöslicher Rückstand zurückbleibt. Beim Erkalten erstarrt die ganze Lösung zu einem Brei von Krystallen, die abfiltriert und mit verdünnter Essigsäure gewaschen, bei 108–110° schmelzen. Zur Analyse wurde die Substanz zuerst aus Alkohol, dann aus Wasser mehrmals umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt ungefähr 12 g an reinem Produkt.

0.1473 g Sbst.: 0.3256 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1517 g Sbst.: 9.8 ccm N (KOH 33 %) (18°, 765 mm).

C₉H₉O₂N. Ber. C 60.34, H 5.03, N 7.82.

Gef. » 60.27, » 5.09, » 7.72.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 132°. Sie ist löslich in heißem Wasser sowie in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Die alkalischen Lösungen sind gelb gefärbt.

Wie beim Benzal-diacetyl-monoxim, so wird auch in diesem Falle die Ausbeute fast verdoppelt, wenn man direktes Ansäuern mit Essigsäure unterläßt und statt dessen zuerst durch starkes Kühlen und Zufügen einer genügenden Menge 55-proz. Kalilauge das Kaliumsalz des Oxims abscheidet, rasch abfiltriert und erst dann mit Essigsäure behandelt.

¹⁾ Das Studium dieser Verbindung, das interessante Ergebnisse verspricht, ist nach verschiedenen Richtungen in Angriff genommen worden.

Benzal-diacetyl, $C_6H_5.CH:CH.CO.CO.CH_3$.

3 g reines Benzal-diacetyl-monoxim werden mit 3 g Phthalsäureanhydrid innig zerrieben und in einem 500 ccm fassenden Rundkolben der Wasserdampfdestillation mit überhitztem Dampf unterworfen. Nach 2—3 Minuten färbt sich der Inhalt des Kolbens braunrot und das im Kühler sich kondensierende Wasser läuft trübe und grünlich-gelb in die Vorlage. Gleichzeitig wird der starke stechende und doch angenehme Geruch des Benzal-diacetyls wahrnehmbar. Die in der Vorlage schwimmenden Öltropfen erstarren bald zu wachsartigen gelb gefärbten Krystallen, oft findet dies schon im Kühler statt. Nach 10—15 Minuten wird die Destillation unterbrochen, da fast kein Benzal-diacetyl mehr, dagegen viel Phthalsäure übergeht. Die von mehreren solchen Destillationen vereinigten wäßrigen Benzal-diacetyl-Lösungen werden mit Kochsalz gesättigt und diese Flüssigkeit nochmals direkt destilliert, wobei in den ersten Anteilen reines, bald zu Krystallen erstarrendes Benzal-diacetyl übergeht. Zur Vervollständigung der Krystallisation wird die Vorlage 2 Stunden in Eis gestellt, die Krystallisation abfiltriert, einen Tag im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet und in einer gut verschlossenen Flasche aufgehoben.

Es sind stark leuchtende gelbe Blättchen vom Schmp. 52—53° und charakteristischem Geruch. Manchmal geht auch bei der zweiten Destillation Phthalsäure mit über, in solchen Fällen wird Benzal-diacetyl mit wenig Petroläther ausgeschüttelt, die Petrolätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum verdunstet. Nach einigen Stunden bleiben Krystalle von reinem Benzal-diacetyl zurück. Die Ausbeute beträgt 0.2 g an reinem Benzal-diacetyl aus 10 g Benzal-diacetyl-monoxim.

Die Temperatur des überhitzten Dampfes ist von großem Einfluß auf die Ausbeute. Unter 140° geht kein Benzal-diacetyl über; am besten arbeitet man mit auf 260—280° überhitztem Dampf, dabei geht allerdings auch Phthalsäure mit über, so daß für rechtzeitige Unterbrechung der Destillation gesorgt werden muß. Es gelingt die Ausbeute etwas zu steigern (bis 0.3—0.35 g aus 10 g Benzal-diacetyl-monoxim), wenn anstatt Phthalsäureanhydrid Bernsteinsäureanhydrid genommen wird. Dabei wird die Oximgruppe schon bei viel niedrigerer Temperatur abgespalten, die ergiebigste Temperatur liegt bei 150—160°, aber Bernsteinsäure geht auch entsprechend leichter als Phthalsäure über.

Benzal-diacetyl-dibromid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.CO.CO.CH_3$.

0.11 g reines Benzal-diacetyl wird in 1 ccm Schwefelkohlenstoff aufgelöst und die Lösung auf ca. 0° abgekühlt. Dazu gibt man eine Lösung von 0.1 g Brom in 1 ccm Schwefelkohlenstoff allmählich hinzu und stellt die kaum rötlich gefärbte Lösung in den Vakuum-Exsiccator. Nach 2—3 Stunden ist der Schwefelkohlenstoff verdunstet und schöne gelbe Krystalle in einer Ausbeute von 0.18 g bleiben zurück, welche, aus Methylalkohol umkrystallisiert, bei 86° schmelzen.

0.1911 g Sbst.: 0.2805 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1578 g Sbst.: 0.1800 g AgBr.

C₁₁H₁₀O₂Br₂. Ber. C 39.52, H 3.00, Br 47.90.

Gef. » 40.03, » 3.19, » 48.54.

Das Bromid zersetzt sich langsam beim Aufbewahren unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Von 33-prozentiger Kalilauge wird es sofort verändert, wobei ein intensiver toluol-ähnlicher Geruch zum Vorschein kommt.

Furyliden-diacetyl, C₄H₂O.CH:CH.CO.CO.CH₃.

Es entsteht unter ähnlichen Bedingungen wie Benzal-diacetyl, nur in bedeutend besserer Ausbeute. Aus 2 g Furyliden-diacetyl-monoxim bekommt man 0.2 g Furyliden-diacetyl. Die wäßrige Lösung ist bräunlichgelb gefärbt, der Geruch nicht so stechend. Aus Petroläther umkrystallisiert, bildet dieses Diketon bräunlichgelbe Nadeln vom Schmp. 49°.

0.1203 g Sbst.: 0.2891 g CO₂, 0.0421 g H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.85, H 4.89.

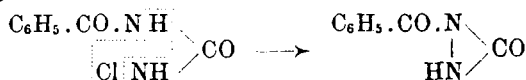
Gef. » 65.54, » 4.93.

237. Otto Diels und Harukichi Okada: Zur Kenntnis des Benzoyl-hydrazicarbonyls.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Mai 1913.)

Das Benzoyl-hydrazicarbonyl ist von Schestakoff¹⁾, sowie O. Diels und A. Wagner²⁾ aus Chlor-benzoyl-harnstoff durch Behandlung mit Alkali



dargestellt und bereits früher von uns³⁾ näher studiert worden.

¹⁾ Annales de l'Institut Polyt. à St. Petersburg XIII, 1, 59 [1910].

²⁾ B. 45, 874 [1912]. Da die erste Mitteilung Schestakoffs nur in russischer Sprache in einer uns unzugänglichen Zeitschrift erschienen und in die deutsche Referaten-Literatur nicht übergegangen ist, so wird es verzeihlich erscheinen, daß wir sie übersehen haben. Wir freuen uns aber, nachdem Hr. Schestakoff uns nachträglich mit ihren Ergebnissen bekannt gemacht hat, eine völlige Übereinstimmung zwischen seinen und unseren experimentellen Befunden konstatieren zu können.

³⁾ B. 45, 2437 [1912].