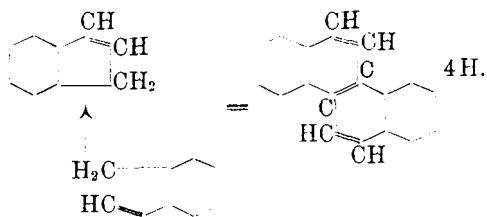
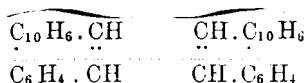


mit Hilfe der Brücke  $\text{CH}:\text{CH}$ . unter Wasserstoffaustritt mit dem Phenylenrest kondensiert:



Denkt man sich nun zwei Moleküle Chrysen im Übergangszustand im gekennzeichneten Sinne aufgespalten:



so wäre dadurch, daß zwei  $\alpha$ -Methyl-naphthalin-Reste frei werden — bei einer Kondensation letzterer zu  $\alpha$ -Dinaphthostilben —, die Bildungsmöglichkeit für das Picen selbst gegeben.

Gelingt es daher, vom Inden zu einem Picen-Derivat zu gelangen, so wäre damit auch eine mögliche Grundlage für Beziehungen zwischen Chrysen und Picen geschaffen. Aus späteren Mitteilungen über die Einwirkung von Schwefel auf Inden wird ersichtlich werden, wie weit obiger Anforderung Genüge geleistet zu sein scheint.

In diesem Gedankengang wurden die hier beschriebenen Versuche,  $\alpha$ -Methyl-naphthalin in Picen überzuführen, angestellt.

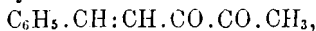
Da sich gezeigt hat, daß je nach den eingehaltenen Temperaturen und den angewandten Mengen Schwefel noch andere Produkte entstehen, sollen diese Versuche fortgesetzt und auch auf  $\beta$ -Methyl-naphthalin ausgedehnt werden.

## 28. Otto Diels und Karl Schleich: Über die Bildung von Isoxazolonen aus Aldehyden und Isonitroso-lävulinsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10. Januar 1916.)

Die bis jetzt bekannten Verfahren<sup>1)</sup> zur Darstellung des interessanten Benzal-diacetyls:



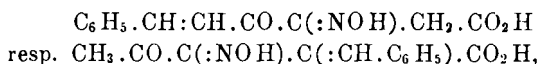
sind zur Gewinnung größerer Mengen ungeeignet.

<sup>1)</sup> Vergl. O. Diels und E. Andersonn, B. 44, 883 [1911] und P. Sharkoff: Zur Kenntnis der  $\alpha, \beta$ -ungesättigten 1,2-Diketone. Inaug.-Dissert., Berlin 1913, S. 27.

Wir haben daher nach ergiebigeren Methoden gesucht und dabei den Versuch gemacht, die Isonitroso-lävulinsäure:

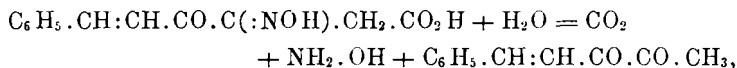


mit Benzaldehyd zu kondensieren, um die eventuell entstehende Benzalverbindung:



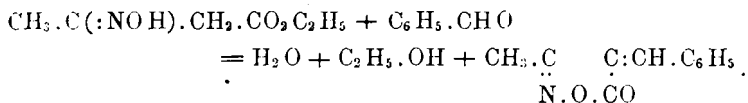
zu verseifen.

Man durfte hierbei nach zahlreichen Analogien erwarten, daß nicht bloß die Oximidogruppe durch Sauerstoff ersetzt, sondern gleichzeitig die Carboxylgruppe abgespalten wird:



und auf diese Weise Benzal-diacetyl in besserer Ausbeute entsteht.

Es zeigte sich, daß die Isonitroso-lävulinsäure mit Aldehyden wie Benz- oder Anisaldehyd und Furfurol glatt reagiert. Allein die tief gelb gefärbten Reaktionsprodukte enthalten sämtlich 1 Molekül Wasser weniger, als man bei normalem Kondensationsverlauf zu erwarten hat und besitzen auch ganz andere Eigenschaften, als man vermuten sollte. Sie erinnern in Aussehen, Eigenschaften und Zusammensetzung an die von R. Schiff und M. Betti<sup>1)</sup> sowie E. Knoevenagel und W. Renner<sup>2)</sup> beschriebenen Isoxazolone, etwa an das Methyl-benzyliden-isoxazon, das von den erwähnten Autoren nach verschiedenen Verfahren, z. B. aus Acetessigester-oxim, Benzaldehyd und Salzsäure gewonnen wurde:

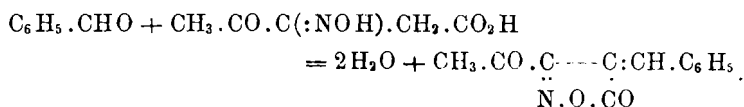


Die nähere Untersuchung bestätigte die Zugehörigkeit der aus Isonitroso-lävulinsäure dargestellten Substanzen zu den Isoxazolonen. Sie sind wie diese ziemlich beständig gegen Säuren, werden dagegen bereits von verdünnten Alkalien zersetzt und enthalten eine durch die üblichen Reagenzien nachweisbare Ketogruppe.

Der Eingriff des Aldehydmoleküls erfolgt demnach auch im vorliegenden Falle an der dem Carboxyl benachbarten Methylengruppe

<sup>1)</sup> B. 28, 2731 [1895]; 30, 1337 [1897].    <sup>2)</sup> B. 28, 2996 [1895].

und führt bei der Reaktion zwischen Benzaldehyd und Isonitroso-lävulinsäure zum 5-Keto-4-benzyliden-3-acetyl-4.5-dihydro-isoxazol:



Die für die Gewinnung von Benzal-diacetyl in Betracht kommende Benzal-isonitroso-lävulinsäure ließ sich bis jetzt nicht fassen.

#### Isonitroso-lävulinsäure<sup>1)</sup>.

100 g Acetbernsteinsäureester werden mit einer Lösung von 100 g Kaliumhydroxyd in 2 l Wasser versetzt und die Mischung unter häufigem Schütteln 12 Stunden sich selbst überlassen. Hierauf fügt man 40 g Natriumnitrit in 1 l Wasser zu der Lösung hinzu und säuert diese unter Eiskühlung und Rühren vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure an. Man trägt dann noch ungefähr 150 g wasserfreies Natriumsulfat in die Flüssigkeit ein und extrahiert diese dreimal mit Essigester. Der Extrakt wird bei gelinder Wärme im Vakuum eingedampft, das zurückbleibende Rohprodukt — eine hellbraune oder rötliche Krystallmasse — in Äther gelöst, die Ätherlösung mit Tierkohle gekocht, mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die auskrystallisierende Isonitroso-lävulinsäure wird auf Ton abgepreßt, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet und schmilzt dann bei 119°. Die Ausbeute beträgt 27 g.

#### 5-Keto-4-benzyliden-3-acetyl-4.5-dihydro-isoxazol.

13 g Isonitroso-lävulinsäure werden in 300 ccm starker Salzsäure (37 %) auf dem Wasserbade gelöst und dann 10 g Benzaldehyd hinzugefügt. Kühlt man alsdann mit Eis und schüttelt kräftig um, so beginnt alsbald die Ausscheidung einer krystallinischen Substanz, die nach etwa 12 Stunden beendet ist. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen beträgt die Menge des Reaktionsprodukts 10 g. Aus der Mutterlauge davon lassen sich durch Eindampfen und Ausalzen noch weitere 8 g gewinnen.

Zur Analyse wurde die Verbindung mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei 80° getrocknet.

0.1576 g Subst.: 0.3862 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O. — 0.1601 g Subst.: 9.05 ccm N (20°, 767 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 66.98, H 4.19, N 6.51.

Gef. » 66.83, » 4.17, » 6.55.

<sup>1)</sup> Vergl. auch Thal, B. 25, 1718 [1892].

Die Substanz bildet schwefelgelbe, prismatische Blättchen, die bei 124° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, minder leicht in Methyl- und Äthylalkohol und wird nur schwierig von Äther aufgenommen.

Beim Erhitzen mit Alkalien, verdünnter Schwefel-, Oxal- oder Phthalsäure wird sie unter Abspaltung von Benzaldehyd zersetzt.

Mit Bromwasserstoff-Eisessig erhält man eine intensiv rote Lösung, aus der auf Zusatz von Wasser ein grüner, nicht näher untersuchter Niederschlag ausfällt.

Bei Versuchen zur Herstellung eines Phenylhydrazons wurde in der Hauptsache die Bildung von Benzaldehyd-phenylhydrazon beobachtet. Dagegen erhält man ohne Schwierigkeit Kondensationsprodukte mit Hydrazin-carbonsäureester oder Semicarbazid.

Verbindung  $C_{14}H_{13}O_4N_3$  aus Hydrazin-carbonsäure-methylester und dem Acetyl-benzyliden-isoxazolons.

Wird eine Lösung von 1 g des eben beschriebenen Isoxazolons in 4 ccm warmem Propylalkohol mit 0.4 g Hydrazin-carbonsäure-methylester versetzt, so beginnt sofort die Krystallisation, die nach etwa zweistündigem Stehen beendet ist. Die Krystalle werden abfiltriert, auf Ton abgepreßt, aus siedender Ameisensäure umkrystallisiert und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.8 g.

0.1436 g Sbst.: 0.3083 g  $CO_2$ , 0.0604 g  $H_2O$ . — 0.1316 g Sbst.: 16.8 ccm N (20.5°, 764 mm).

$C_{14}H_{13}O_4N_3$ . Ber. C 58.54, H 4.53, N 14.64.

Gef. » 58.55, » 4.70, » 14.73.

Die Verbindung bildet gelbe, bei 200° unter Zersetzung schmelzende Nadelchen, die in siedender Ameisensäure und Eisessig ziemlich leicht, dagegen in Alkohol und Chloroform schwer löslich sind.

#### Semicarbazon des Isoxazolons.

Eine methylalkoholisch-essigsäure Lösung von Semicarbazid [dargestellt in bekannter Weise aus 0.5 g Semicarbazid-chlorhydrat] wird zu einer warmen Lösung von 1 g des Isoxazolons  $C_{12}H_9O_3N$  in 35 ccm Methylalkohol hinzugegeben und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des Semicarbazons, die durch mehrstündiges Stehen des Reaktionsgemisches in der Kälte beendet wird. Die Substanz wird abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und aus siedender Ameisensäure umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 0.7 g.

Zur Analyse wurde die Verbindung noch mehrmals aus Ameisensäure umgelöst, dann zunächst im Vakuum über Natronkalk und schließlich bei 100° getrocknet.

0.1538 g Sbst.: 0.3238 g CO<sub>2</sub>, 0.0596 g H<sub>2</sub>O. — 0.1303 g Sbst.: 24.15 ccm N (27°, 759 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 57.35, H 4.41, N 20.59.

Gef. » 57.42, » 4.34, » 20.61. .

Das Semicarbazon bildet gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die beim Erhitzen bei 212° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen, in siedendem Eisessig und Ameisensäure ziemlich schwer- und in Äther und Alkohol fast unlöslich sind.

#### 5-Keto-4-furyliden-3-acetyl-4.5-dihydro-isoxazol.

2 g Isonitroso-lävulinsäure werden zunächst in 50 ccm starker Salzsäure (37 %) gelöst, dann die Lösung in Eis gekühlt, 2 ccm Furfurol hinzugefügt und 1 Stunde unter Eiskühlung geschüttelt. Das Furfurol löst sich in der Flüssigkeit sofort mit dunkelgrünbrauner Farbe und bereits nach wenigen Minuten beginnt die Krystallisation des Kondensationsproduktes, die bei 0° nach etwa 12 Stunden beendigt ist. Der entstandene schwarzgrüne Krystallbrei wird dann abgesaugt, auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Zur Reinigung wird das Rohprodukt etwa fünfmal mit Benzol ausgekocht, die Benzollösung verdunstet und die zurückbleibende gelbe Substanz aus Essig- oder Ameisensäure umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 1.7 g.

Zur Analyse wurde die Substanz mehrmals aus siedender Ameisensäure umgelöst und im Vakuum über Natronkalk getrocknet.

0.1393 g Sbst.: 0.2985 g CO<sub>2</sub>, 0.0397 g H<sub>2</sub>O. — 0.1201 g Sbst.: 7.25 ccm N (19°, 761 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 58.54, H 3.44, N 6.83.

Gef. » 58.44, » 3.19, » 6.97.

Die Verbindung bildet tiefgelbe, gekrümmte Nadeln, die bei 126° schmelzen und einen eigentümlichen Geruch besitzen. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Eisessig und Ameisensäure, schwer löslich in Äther und so gut wie unlöslich in Wasser.

Das Semicarbazon bildet hellbraune Blättchen, schmilzt über 300° und ist in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln recht schwer löslich.

#### 5-Keto-4-anisyliden-3-acetyl-4.5-dihydro-isoxazol.

Eine Lösung von 2 g Isonitroso-lävulinsäure in 50 ccm 37-proz. Salzsäure wird unter Eiskühlung mit 1.9 g Anisaldehyd geschüttelt. Auch in diesem Falle setzt die Kondensation sofort ein und ist nach mehreren Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, im Vakuum über Natronkalk getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt 1.5 g.

Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Alkohol umgelöst und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1502 g Sbst.: 0.3499 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O. — 0.1551 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 761 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 63.67, H 4.52, N 5.71.

Gef. » 63.53, » 4.32, » 5.91.

Die Verbindung krystallisiert in langen, gelben, gebogenen Nadeln. Sie schmilzt bei 162°, ist leicht löslich in Eisessig, schwerer in Äther, Methyl- und Äthylalkohol und nahezu unlöslich in Wasser.

## 29. Emil Fischer und Max Bergmann: Teilweise Acylierung der mehrwertigen Alkohole und Zucker. III.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Dezember 1915.)

In der ersten Mitteilung<sup>1)</sup> sind mehrere Benzoylderivate des Mannits und Dulcits beschrieben, die über die Aceton-Verbindungen gewonnen wurden. Um die allgemeine Anwendbarkeit des Verfahrens zu prüfen, haben wir es auf die Salicylsäure und Anissäure ausgedehnt. Für die Synthese der Salicyl-Derivate wurden die Chloride der Carbomethoxy- bzw. der Acetylsalicylsäure benutzt und aus den Zwischenprodukten durch gemäßigte Verseifung die Carbomethoxy- oder Acetylgruppe abgespalten. Beim Mannit haben wir auch die direkte Acylierung in Pyridinlösung, wie sie von Einhorn und Hollandt<sup>2)</sup> angegeben wurde, benutzt und so direkt den Dianisoyl-mannit und Diacetylsalicyl-mannit gewonnen.

Eine eigentümliche Beobachtung machten wir bei der Benzoylierung des  $\alpha$ -Diaceton-dulcits. Wie schon mitgeteilt, entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Chinolin ein Dibenzoyl-Derivat, das bei 185—186° schmilzt und in Alkohol ziemlich schwer löslich ist. Verwendet man aber Pyridin an Stelle des Chinolins, so entsteht ein isomerer Körper, den wir  $\beta$ -Dibenzoyl-diaceton-dulcit nennen. Er ist in organischen Solvenzien viel leichter löslich, schmilzt niedriger und läßt sich in zweierlei Krystallen erhalten, von denen die einen bei 82—83° und die anderen unscharf bei 65—70° schmelzen und die sich gegenseitig in einander überführen lassen. Dagegen ist uns die Umwandlung in die hochschmelzende  $\alpha$ -Verbindung bisher nicht gelungen. Die gleiche Isomerie haben wir bei dem Dianisoyl-diaceton-dulcit beobachtet; denn auch hier entstehen verschiedene Körper, je

<sup>1)</sup> B. 48, 266 [1915].

<sup>2)</sup> A. 301, 95 [1898].