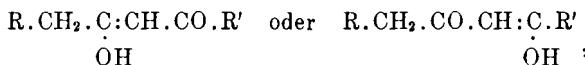


Mit Rücksicht darauf, daß die wesentlichen normalen Fehlerquellen bei der Elementaranalyse auf der Minusseite liegen und die höchsten Werte für den Kohlenstoffgehalt seinerzeit nach einwandfreien Methoden erhalten wurden, müssen wir daher diesen höheren Gehalt als gesichert und die Formel  $C_{26}H_{30}O_4$  für sehr wahrscheinlich bezeichnen.

**134. Karl v. Auwers und Elisabeth Auffenberg:  
Über die Konstitution der Mono- und Di-acyl-malonsäureester  
und des Diacetyl-acetons.**

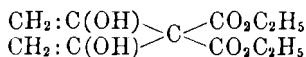
(Eingegangen am 7. Mai 1917.)

Bei der Enolisierung von  $\beta$ -Diketonen und  $\beta$ -Ketocarbonsäureestern wird allgemein angenommen, daß der Wasserstoff des entstandenen Hydroxyls aus dem zwischen den beiden sauerstoffhaltigen Gruppen befindlichen Methylen stammt. Ein Körper von der Formel  $R.CH_2.CO.CH_2.CO.R'$  soll daher lediglich Enole der Form



nicht aber solche von der Struktur  $R.CH:\overset{\text{OH}}{C}CH_2.CO.R'$  liefern.

So einleuchtend diese Auffassung ist, hat man sie doch nicht in allen Fällen als bindend anerkannt. Wohl die bemerkenswerteste Abweichung von jener Regel bildet anscheinend der Diacetyl-malonsäureester, denn Brühl<sup>1)</sup> glaubte auf Grund einer refraktometrischen Untersuchung für diesen Körper die Formel:



mit Sicherheit bewiesen zu haben, während er für das Monoacetyl-derivat die Wahl zwischen den beiden Formeln

$CH_2:C(OH).CH(CO_2C_2H_5)_2$  und  $CH_3.C(OH):C(CO_2C_2H_5)_2$  offen ließ.

Die Arbeit von Brühl liegt schon ziemlich weit zurück; aber auch in neuester Zeit sind ähnliche Annahmen gemacht worden. Beispielsweise haben Bielecki und Henri<sup>2)</sup> aus der Absorption des Acetyl-acetons im Ultravioletten den Schluß gezogen, daß diese Sub-

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 50, 180 ff. [1894]. <sup>2)</sup> C. r. 158, 1022 [1914].

stanz die Konstitution  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$  besitzen müsse, und Analoges soll für das Methyl-acetylacetone gelten.

Da die Entscheidung der Frage, ob eine Enolisierung, wie sie in den aufgeführten Beispielen angenommen wird, tatsächlich vorkommt, für das Tautomerie-Problem eine gewisse Bedeutung hat, haben wir eine Reihe von Versuchen über die Struktur der genannten Acetylverbindungen angestellt und berichten im Folgenden darüber.

### I. Diacetyl-malonsäure-diäthylester.

Der Diacetyl-malonsäureester bildet sich, wie zuerst Michael<sup>1)</sup> feststellte, regelmäßig neben der Monoacetylverbindung, wenn man Natriummalonsäureester mit Acetylchlorid behandelt. Die Menge des Diacetyl-derivates, die man auf diesem Wege erhält, ist verhältnismäßig beträchtlich; noch besser sind natürlich die Ausbeuten, wenn man von fertigem Monoacetyl-malonsäureester ausgeht und auf dessen Natriumsalz Acetylchlorid einwirken lässt.

Nach unseren Beobachtungen an verschiedenen Präparaten siedet die reine Verbindung unter 15 mm Druck bei 154°. Das stimmt gut zu der Angabe von Michael, der  $\text{Sdp.}_{17} = 156^\circ$  fand; andere in der Literatur verzeichnete Bestimmungen liegen ein wenig höher.

Da die Beschreibung, die Brühl<sup>2)</sup> von dem ihm zur Verfügung gestellten Präparat gibt, einigen Zweifel an dessen Reinheit und Einheitlichkeit lässt, haben wir zunächst die spektrochemische Untersuchung des Körpers wiederholt, gelangten aber dabei zu ganz ähnlichen Werten (vergl. experimentellen Teil). Nimmt man das Mittel aus beiden Beobachtungsreihen und vergleicht die gefundenen Zahlen mit denen, die sich für die Formeln des wahren Diacetyl-malonsäureesters und der von Brühl angenommenen Dienolform berechnen, so ergibt sich folgendes Bild:

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für Diketon $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{O}_4''$ . . . . .	56.06	56.33	0.89	1.44
» » Dienol $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{O}_2\text{O}_2''$ . . . . .	58.09	58.42	1.07	1.71
Gef. im Mittel . . . . .	58.61	58.93	1.20	1.90
EM für Dienol . . . . .	+ 0.52	+ 0.51	+ 0.13	+ 0.19
EΣ » . . . . .	+ 0.21	+ 0.21	+ 12%	+ 11%

Die Zusammenstellung bestätigt Brühls Schluß, daß die Verbindung nicht das Diketon  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2 \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$  sein kann; sie lässt auch verstehen, daß er in ihr das entsprechende Dienol erblickte, denn wenn auch die Dispersion eine leichte Exaltation aufweist, so spricht dies doch nicht unbedingt dagegen, sondern könnte in der Besonderheit der Struktur begründet sein.

<sup>1)</sup> Am. 14, 495 ff. [1892].

<sup>2)</sup> a. a. O. S. 136.

Die Brühlsche Dienolformel befriedigt jedoch vom rein chemischen Standpunkt aus nicht, denn sie ist nicht nur an sich unwahrscheinlich, sondern erklärt auch nicht, warum die Substanz im Gegensatz zu anderen Enolen völlig neutral und indifferent gegen Eisenchlorid ist und mit großer Leichtigkeit ein Acetyl abspaltet. Es fragt sich daher, ob der spektrochemische Befund nicht noch eine andere Deutung zuläßt. Die einzige noch bleibende Möglichkeit ist die, daß im Molekül des Diacetylmalonsäureesters nur eine Doppelbindung vorhanden ist, aber eine solche, die infolge von Konjugation und sonstigen Einflüssen in ihrer spektrochemischen Wirkung zwei gewöhnlichen Doppelbindungen etwa gleichkommt. Diese Überlegung führt  $\text{CH}_3\cdot\text{C}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , zu der Formel  $\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$  nach der der sogenannte Diacetylmalonester in Wahrheit das  $\text{O}$ -Acetat des Acetyl-malonesters ist.

Dieser Konstitution entsprechen alle Eigenschaften des Esters aufs beste; auch ist sie nach Analogien die wahrscheinlichste<sup>1)</sup>.

In der neuen Formel ist die Atomgruppierung  $\text{O}.\text{C}:\text{C}.\text{C}:\text{O}$  enthalten, d. h. ein konjugiertes System mit entständigem sauerstoffhaltigem Rest. Derartige Konjugationen zeichnen sich durch verstärkte optische Exaltationen aus<sup>2)</sup>. Es ist daher zu erwarten, daß eine Verbindung von jener Formel etwas höhere Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen aufweisen wird, als beispielsweise der ähnlich gebaute Äthyliden-malonsäureester,  $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , für den folgende spezifische Exaltationen gefunden wurden:

$$E\Sigma_a = +0.26, E\Sigma_D = +0.27, E\Sigma_\beta - \Sigma_a = +12\%, E\Sigma_\gamma - \Sigma_a = +13\%.$$

Daß dies zutrifft, zeigt die folgende Zusammenstellung:

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{O}_3''$	57.19	57.49	0.98	1.58
Gef. (Mittel) . . . . .	58.61	58.93	1.20	1.90
EM . . . . .	+ 1.42	+ 1.44	+ 0.22	+ 0.32
$E\Sigma$ . . . . .	+ 0.58	+ 0.59	+ 22%	+ 20%

Somit steht das optische Verhalten der Substanz vollkommen im Einklang mit der angenommenen Formel.

<sup>1)</sup> Bei der Durchsicht der Literatur fanden wir, daß bereits Michael (a. a. O. S. 498 Anm.) gelegentlich an die Möglichkeit dieser Formulierung gedacht hat, doch gab er der Diketoformel den Vorzug und prüfte die Frage nicht weiter.

<sup>2)</sup> Auwers, B. 44, 3514 [1911].

Ebenso ergibt sich aus ihr ohne weiteres, daß die Verbindung unlöslich in Laugen ist und von Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Ferner läßt sich der Körper, wie andere *O*-Acylderivate, nach der Claisenschen Pyridin-Methode darstellen; es ist dies sogar der beste Weg, denn man erhält aus Acetylmalonsäureester und Acetylchlorid in Pyridin das Acetat in vortrefflicher Ausbeute. Schließlich erklärt die neue Formel auch, warum schon durch gelinde Mittel, wie z. B. Phenylhydrazin in kalter ätherischer Lösung, ein Essigsäurerest aus der Verbindung abgespalten wird.

Wenn danach auch kaum ein Zweifel an der Konstitution des sogenannten Diacetyl-malonsäureesters bestehen konnte, haben wir es doch für zweckmäßig gehalten, noch einen weiteren Beweis für die neue Formel zu erbringen. Wäre die Verbindung symmetrisch gebaut, also entweder das Diketon oder das Dienol, so müßte man durch schrittweise Einführung zweier verschiedener Säurereste in das Molekül des Malonsäureesters unabhängig von der Reihenfolge zu identischen Körpern gelangen, während nach der neuen Auffassung hierbei verschiedene Endprodukte entstehen müßten.

Wir haben daher einmal den Acetyl-malonsäureester propionyliert und zweitens den Propionyl-malonsäureester acetyliert. In ihren physikalischen Konstanten stimmten die beiden Produkte dermaßen überein, daß man sie hätte für identisch ansehen können. Als aber beide in kalter ätherischer Lösung mit Phenylhydrazin versetzt wurden, schied sich im einen Fall allmählich Propionyl-phenylhydrazin, im anderen Acetyl-phenylhydrazin ab. Damit ist die Struktur aller dieser Diacylderivate des Malonsäureesters endgültig bewiesen.

Allerdings darf eins nicht verschwiegen werden. Die einheitlichen Verbindungen »Diacetyl-« und »Dipropionyl-« malonsäureester lieferten bei der Behandlung mit Phenylhydrazin Niederschläge, die aus reinem Acetyl- oder Propionyl-phenylhydrazin bestanden. Dagegen wurden bei der Zersetzung der gemischten Ester Produkte erhalten, die zwar ganz überwiegend das erwartete Acetyl-phenylhydrazin, daneben aber regelmäßig etwas des anderen enthielten.

Eine Erklärung würde die Annahme bieten, daß die für die Darstellung der gemischten Verbindungen verwendeten Monoacylmalonsäureester trotz mehrfacher Rektifikation nicht ganz frei von den entsprechenden einheitlichen Diacylderivaten gewesen sind; doch ist dies wenig wahrscheinlich.

Ferner könnte man daran denken, daß bei der weiteren Acylierung der Monoverbindungen nicht ausschließlich deren *O*-Ester, sondern daneben in geringem Betrage auch Koblenstoffderivate, also beispielsweise der Ester  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} > \text{C} \begin{cases} \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \end{cases}$ , entstehen. Auch

diese Substanzen werden zur Abspaltung eines Säurerestes neigen und dabei vermutlich nach verschiedenen Richtungen zerfallen. Wie weit man die Bildung derartiger echter Diacyl-malonsäureester angesichts der dagegen sprechenden Erfahrungen, die Claisen<sup>1)</sup> bei der Acetylierung des Acetessigesters gemacht hat, für wahrscheinlich halten darf, lassen wir dahingestellt sein.

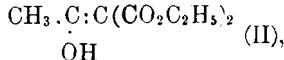
Bis auf weiteres möchten wir eher glauben, daß die fragliche Erscheinung nur die Folge einer weitergehenden Spaltung jener gemischten Ester durch das überschüssige Phenylhydrazin gewesen ist, zumal die Proben der Acyl-phenylhydrazine reiner ausfielen, wenn während des Prozesses Erwärmung vermieden und die Menge des Phenylhydrazins herabgesetzt wurde. Auf Versuche zur völligen Klärung der Frage haben wir vorläufig verzichtet, da die *O*-Ester jedenfalls bei weitem die Hauptprodukte der weiteren Acylierung von Monoacyl-malonsäureestern bilden, und mit dieser Feststellung der Zweck unserer Untersuchung erreicht war.

Wir fügen noch eine Übersicht über die wichtigsten Konstanten der von uns dargestellten Diacyl-malonsäureester bei, aus der namentlich der einheitliche, zur Konstitution stimmende spektrochemische Charakter dieser Verbindungen erhellt.

Formel	$Sdp_{15}$	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
$CH_3 \cdot C \cdot C(CO_2C_2H_5)_2$	$154^0$	1.113	1.450	+0.58	+0.59	+22%	+20%
$O \cdot CO \cdot CH_3$							
$CH_3 \cdot C \cdot C(CO_2C_2H_5)_2$	$160^0$	1.097	1.451	+0.49	+0.50	+21»	+22»
$O \cdot CO \cdot C_2H_5$							
$C_2H_5 \cdot C \cdot C(CO_2C_2H_5)_2$	$156^0$	1.095	1.451	+0.50	+0.51	+19»	+20»
$O \cdot CO \cdot CH_3$							
$C_2H_5 \cdot C \cdot C(CO_2C_2H_5)_2$	$162^0$	1.078	1.451	+0.44	+0.44	+19»	+18»
$O \cdot CO \cdot C_2H_5$							

## II. Acetyl-malonsäure-diäthylester.

Die Feststellung der Struktur des »Diacetyl-malonsäureesters« schließt bereits eine Widerlegung der Formel  $CH_2 \cdot C \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$  (I), die Brühl neben der des strukturisomeren Enols



in Erwägung gezogen hatte, in sich ein. Denn die *O*-Ester eines Enols der ersten Form müßten spektrochemisch normal sein, da ihre

<sup>1)</sup> Claisen und Hasse, B. 33, 1242 [1900].

Moleküle keine Konjugation enthalten. Das Gleiche beweist das spektrochemische Verhalten des Acetyl-malonsäureesters selber, denn auch seine Mol-Refraktion und -Dispersion ist wesentlich höher als jene Formel verlangt, auch wenn man die theoretischen Werte für reines Enol berechnet (vergl. unten). Mithin muß auch in dem Molekül seiner Enolform ein konjugiertes System vorhanden sein, wie es die allgemein gebräuchliche zweite Formel tatsächlich enthält.

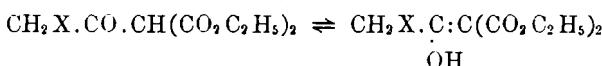
Diesen spektrochemischen Gründen reihen sich rein chemische an.

Alkylierung des Enols I würde, wenn man von der möglichen Bildung von *O*-Äthern absieht, zum Propionyl-malonsäureester und den höheren Homologen mit unverzweigter Kette führen, während das isomere Enol die  $\alpha$ -Alkylderivate des Acetyl-malonsäureesters liefern sollte. Wir haben daher versucht, das Natriumsalz des Acetyl-malonsäureesters mit Jodalkylen umzusetzen, sind jedoch dabei auf Schwierigkeiten gestoßen, denn unter den üblichen Reaktionsbedingungen blieb entweder das Ausgangsmaterial unverändert, oder es trat Spaltung ein. Immerhin konnten wir feststellen, daß durch energische Methylierung und Verseifung des ursprünglichen Reaktionsproduktes in letzter Linie Methyl-malonsäure entstand, mithin das Methyl an den  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff des Acetyl-malonsäureesters getreten war.

Übrigens spricht auch die Schwierigkeit der Umsetzung für die gebräuchliche Formel des Acetyl-malonsäureesters, da die Anlagerung von Jodalkyl an ein Enol von der Formel I wohl ohne Widerstand erfolgen würde.

Der umgekehrte Vorgang: Acetylierung der Alkylmalonsäureester verläuft glatt, wie bereits Michael<sup>1)</sup> durch die Acetylierung des Äthyl-malonsäureesters bewiesen hat. Wir haben den Versuch wiederholt und können die Angaben jenes Forschers bestätigen. Bekanntlich spielt auch in anderen Fällen die Reihenfolge, in der die Substituenten eingeführt werden, eine Rolle; beispielsweise lassen sich Methyl-isopropyl-Derivate im allgemeinen nur dann in guter Ausbeute gewinnen, wenn zuerst methyliert wird.

Da die Alkylierung des Acetyl-malonsäureesters nicht genügend glatt verlaufen war, wurde die Einwirkung von Halogenen auf den Körper untersucht. Je nach der Struktur seines Enols waren  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Derivate:



<sup>1)</sup> Am. 14, 502 [1892].

zu erwarten, die an ihren verschiedenen chemischen und spektro-chemischen Eigenschaften als solche erkannt werden mußten.

Ließ man Brom zu einer Lösung des freien Acetyl-malonsäureesters in Schwefelkohlenstoff tropfen, so entwickelte sich, auch bei guter Kühlung, bald Bromwasserstoff in reichlicher Menge, und es entstanden je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Gemenge verschiedener Substanzen. In dem einen Fall zeigte das Auftreten von größeren Mengen einer Säure an, daß der frei gewordene Bromwasserstoff weitgehende Spaltung bewirkt hatte. Bei einem anderen Versuch schien das Reaktionsprodukt der Hauptsache nach aus einem Brom-acetyl-malonsäureester zu bestehen, doch konnte das Präparat bei der Rektifikation nicht auf einen scharfen Siedepunkt gebracht werden.

Glatt verlief dagegen die Umsetzung zwischen Brom und dem Kupfersalz des Acetyl-malonsäureesters, das in Schwefelkohlenstoff verteilt war. Hier entstand in guter Ausbeute ein Öl, das unter 14 mm Druck konstant bei 142—143° siedete und die Zusammensetzung eines Acetyl-brom-malonsäureesters besaß. Der Körper hatte keinen sauren Charakter, denn er wurde von wäßrigen Laugen erst bei längerem Schütteln unter gleichzeitiger Zersetzung aufgenommen und bildete kein Kupfersalz; Kaliumpermanganat wirkte erst nach einiger Zeit auf ihn ein; eine Lösung von Brom in Eisessig entfärbte er nicht, und sein molekulares Brechungs- und Zerstreuungsvermögen waren normal. Alle diese Eigenschaften beweisen, daß die Verbindung das  $\alpha$ -Bromderivat des Acetyl-malonsäureesters ist, das sich nur aus einem Kupfersalz von der Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{cu}) \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$  gebildet haben kann.

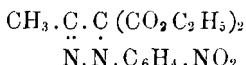
Da aus dem Kupfersalz des Acetessigesters und Chlorkohlensäureester in guter Ausbeute Acetyl-malonsäureester entsteht, hofften wir, in gleicher Weise vom Kupfersalz des  $\alpha$ -Brom-acetessigesters zum  $\alpha$ -Brom-acetyl-malonsäureester zu gelangen und durch diese Synthese einen weiteren Beweis für die Konstitution des beschriebenen Bromierungsproduktes zu erbringen. Wider Erwarten wurde jedoch bei diesem Versuch im wesentlichen  $\alpha$ -Brom-acetessigester zurückgewonnen.

Ebensowenig gelang es, aus dem Kupfersalz des  $\gamma$ -Brom-acetessigesters und Chlorkohlensäureester das  $\gamma$ -Bromderivat des Acetyl-malonsäureesters zu gewinnen, denn auch in diesem Fall wurde der Hauptsache nach der bromierte Acetessigester zurückgehalten.

Schließlich haben wir noch den  $\alpha$ -Chlor-acetyl-malonsäureester dargestellt, und zwar einmal aus dem Kupfersalz des Acetyl-

malonsäureesters und Chlor in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff, und zweitens aus freiem Acetyl-malonsäureester und Sulfurylchlorid. Das erste Produkt konnte je nach der Struktur des Kupfersalzes das  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Derivat sein; bei der zweiten Reaktion durfte man auf Grund von Analogien mit Sicherheit die  $\alpha$ -Verbindung erwarten. Beide Präparate erwiesen sich nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften als gleich: ihre Siedepunkte lagen bei 139.5—141° unter 20 mm und 130—131° unter 13 mm Druck; ihre spektrochemischen Konstanten waren normal; gegen Laugen, Kaliumpermanganat und Bromlösung waren sie ebenso indifferent wie die entsprechende Bromverbindung. Der Körper stellt daher unzweifelhaft das  $\alpha$ -Chlor-derivat des Acetyl-malonsäureesters dar.

Da es erwünscht schien, die Identität der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Präparate des Acetyl-chlor-malonsäureesters auch durch Überführung in ein festes Derivat zu erweisen, behandelten wir beide Proben in kaltem Alkohol mit salzaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin. In beiden Fällen entstand neben geringen Mengen einer hoch schmelzenden und schwer löslichen Substanz eine Verbindung vom Schmp. 80°—82°, die den Analysen zufolge durch Zusammentritt äquimolekularer Mengen der reagierenden Stoffe unter Abspaltung von je einem Molekül Wasser und Salzsäure entstanden ist. Ob die nächstliegende Formel



für den Körper zutrifft, bleibt noch zu prüfen.

Alle von uns angestellten Versuche sprechen somit eindeutig dafür, daß für die Enolform des Acetyl-malonsäureesters die allgemein benutzte Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5)_2$  zutrifft; irgendwelche An- deutungen für das Bestehen eines isomeren Enols liegen bis jetzt nicht vor.

Im Folgenden stellen wir die physikalischen Konstanten der in diesem Abschnitt besprochenen Derivate des Malonsäureesters zusammen. Die Exaltationen des Acetyl- und des Propionyl-malonsäureesters sind für die Ketoform dieser Substanzen berechnet, damit die Zahlen mit denen der reinen Ketoderivate vergleichbar werden und der spektrochemische Unterschied zwischen den enolisierbaren und den nicht enolisierbaren Körpern deutlich zutage tritt. Die im Verhältnis zur Acetylverbindung geringeren Exaltationen des Propionyl-malonsäureesters deuten darauf hin, daß diese Substanz weniger enolisiert ist. Die Zahlen für den Acetyl-malonsäureester stellen Mittelwerte dar (vergl. experimentellen Teil).

Formel	Sdp. <sub>15</sub>	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_{\alpha}$
$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	120°	1.100	1.447	+0.95	+0.97	+44%	+46%
$\text{C}_2\text{H}_5.\text{CO}.\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	138°	1.076	1.442	+0.67	+0.67	+27 »	+28 »
$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	130°	1.054	1.434	+0.24	+0.23	+ 1 »	+ 1 »
$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CCl}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	132°	1.187	1.441	+0.31	+0.30	+ 4 »	+ 2 »
$\text{CH}_3.\text{CO}.\text{CBr}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$	144°	1.388	1.459	+0.24	+0.23	+ 7 »	+ 5 »

### III. Acetyl-aceton.

Die Behauptung von Bielecki und Henri (a. a. O.), daß die gebräuchliche Enolformel des Acetylacetons (I) mit der Absorption des Körpers im Ultraviolet unvereinbar sei und durch die Formel (II)



ersetzt werden müsse, erscheint von vornherein wenig glaubhaft und ist daher auch nur mit starkem Vorbehalt von Hjelt in R. Meyers Jahrbuch<sup>1)</sup> verzeichnet worden.

In der Tat genügt es, daran zu erinnern, daß bei der Einwirkung von Jodalkylen auf das Natriumsalz des Acetylacetons die Alkylgruppen zweifellos an das mittlere Kohlenstoffatom treten, um die Unwahrscheinlichkeit der neuen Formel erkennen zu lassen.

Noch sicherer wird diese Formel durch das Verhalten des Diacetons gegen Ozon widerlegt, wobei nach den Versuchen von Scheibner und Herold<sup>2)</sup>, entsprechend der alten Auffassung, Methylglyoxal entsteht.

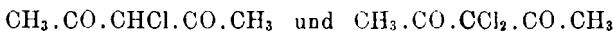
Ebensowenig verträgt sich mit der Bielecki-Henrischen Annahme die Tatsche, daß das Acetylacetone sehr hohe spektrochemische Exaltationen, auch gegenüber den für reines Enol berechneten Werten, besitzt. Denn ein Enol von der Formel II sollte normales oder fast normales Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzen, während in der Verbindung I das System  $\text{O}:\text{C}:\text{C}:\text{O}^-$ , wie immer, beide optischen Konstanten erheblich steigert.

Nur eine Beobachtung haben wir in der Literatur finden können, die nicht ohne weiteres die alte Formel bestätigt, sondern zugunsten der neuen gedeutet werden könnte. Combes<sup>3)</sup> hat nämlich festgestellt, daß bei kräftiger Einwirkung von Chlor und von Brom auf Acetylacetone Hexasubstitutionsprodukte entstehen, die leicht Trichlor- und Tribrom-aceton,  $\text{CX}_3.\text{CO}.\text{CH}_3$ , liefern. Combes schließt daraus mit Recht, daß jene Hexaderivate dem Schema  $\text{CX}_3.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CX}_3$ , entsprechen, also gerade die sonst so beweglichen mittleren Wasserstoffatome nicht gegen Halogen ausgetauscht worden sind. Anderer-

<sup>1)</sup> 24, 133 [1914]. <sup>2)</sup> A. 405, 317 [1914].

<sup>3)</sup> A. ch. [6] 12, 236 [1887].

seits hat jedoch gleichfalls Combes<sup>1)</sup> gefunden, daß Sulfurylchlorid das Acetylaceton in ein Mono- und Dichlor-Derivat überführt, deren Eigenschaften die Formeln



wahrscheinlich machen.

Es war daher mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, daß auch bei der Behandlung des Diketons mit freiem Chlor oder Brom das Halogen zunächst an das mittlere Kohlenstoffatom tritt, und erst dann unter dem Einfluß des entstehenden Halogenwasserstoffs eine Umwandlung in Verbindungen erfolgt, in denen das Halogen an den äußeren Kohlenstoffatomen haftet. Eine ähnliche Folge von Reaktionen hat bekanntlich Hantzsch<sup>2)</sup> bei der Bromierung des Acetessigesters nachgewiesen, während allerdings der  $\alpha$ -Chlor-acetessigester sich nach seinen Beobachtungen nicht in gleicher Weise in das  $\gamma$ -Derivat verwandeln läßt.

Um jene Vermutung zu prüfen, haben wir zunächst das Mono- und Dichlor-acetyl-aceton nach dem Verfahren von Combes dargestellt und mit einander verglichen. Einen Unterschied hat schon dieser Forscher hervorgehoben: nur das Monoderivat gibt Metallverbindungen. Im Einklang damit verhält sich diese Substanz gegen Laugen, Permanganat und Bromlösung wie ein Enol, das Biderivat dagegen wie ein gesättigtes Keton.

Ebenso deutlich ist der Unterschied im spektrochemischen Verhalten, wie folgende Gegenüberstellung zeigt:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Monochlorderivat . . .	+ 1.77	+ 1.86	+ 120%	—
Dichlorderivat . . .	+ 0.18	+ 0.17	+ 2 »	+ 2%

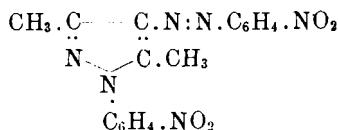
Wenn auch schon diese Tatsachen die von Combes angenommenen Formeln so gut wie sicher stellen, haben wir doch für die Konstitution des Dichlor-acetylacetons noch einen besonderen Beweis erbracht. Durch Behandlung mit salzaurem *p*-Nitrophenyl-hydrazin wurde der Körper in eine Verbindung vom Schmp. 236—238° übergeführt, die aus 1 Mol. Keton und 2 Mol. der Base unter Austritt von 2 Mol. Chlorwasserstoff und 1 Mol. Wasser entstanden war. Dieselbe Verbindung erhielt man, als man Diacetylacetone zunächst mit *p*-Nitro-diazobenzolchlorid (1 Molg.) kuppelte und das, bereits von Bülow und Schlotterbeck<sup>4)</sup> dargestellte Reaktionsprodukt mit

<sup>1)</sup> C. r. 111, 272 [1890]. <sup>2)</sup> Vergl. bes. A. 278, 61 [1894].

<sup>3)</sup> Die Exaltationen sind für die Ketoform berechnet.

<sup>4)</sup> B. 35, 2190 [1902].

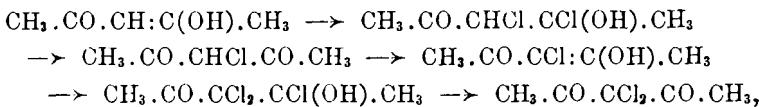
*p*-Nitrophenylhydrazin (1 Molg.) kondensierte. Nach dieser zweiten Bildungsweise kommt dem Körper die Formel:



zu; damit ist aber bewiesen, daß in dem zweifach gechlorten Acetyl-aceton die beiden Chloratome an das mittlere Kohlenstoffatom gebunden sind.

Dasselbe Dichlorderivat entsteht nun auch, wenn man Chlor in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff auf Acetyl-aceton oder dessen Kupfersalz einwirken lässt. Allerdings haben wir es auf diesem Wege nicht in reinem Zustand gewinnen können, denn auch bei Anwendung von allerlei Vorsichtsmaßregeln begann schon während des Zutropfens der Chlorlösung eine mehr oder minder lebhafte Entwicklung von Chlorwasserstoff, und das Reaktionsprodukt bildete ein Gemisch verschieden hoch chlorierter Körper. Daraus ließen sich aber regelmäßig durch Destillation Fraktionen gewinnen, die in ihren Eigenschaften dem besprochenen Dichlorderivat glichen; namentlich konnte aus ihnen auch das Pyrazolderivat vom Schmp. 236—238° gewonnen werden.

Die Chlorierung des Acetylacetons verläuft somit zunächst nach dem Schema:



doch beginnt anscheinend schon frühzeitig die Umlagerung in die  $\omega$ -Chlorderivate, bis schließlich bei genügender kräftiger Einwirkung sämtliche endständige Wasserstoffatome ersetzt sind.

Einige Bromierungsversuche zeigten, daß die primären Reaktionsprodukte noch wesentlich unbeständiger sind als die Chlorderivate. Zwar gelang es, durch vorsichtige Bromierung des Kupfersalzes ein Produkt zu gewinnen, das der Hauptmenge nach konstant siedete und den für Monobrom-acetylaceton berechneten Bromgehalt besaß. Das anfangs hellgelbe Öl färbte sich jedoch sofort nach der Destillation dunkel, und der Versuch, es über sein Kupfersalz in ein Dibromderivat überzuführen, mißlang. Es ließ sich daher nicht entscheiden, ob in der Monobromverbindung das Brom noch am mittleren Kohlenstoffatom haftete, oder ob es bereits an ein endständiges getreten war.

Nach den mitgeteilten Tatsachen kann kein Zweifel darüber bestehen, daß für die Enolform des Acetylacetons die gebräuchliche Auffassung zu Recht besteht. Es liegen somit vorläufig überhaupt keinerlei triftige Gründe vor, die zur Annahme einer Enolisierung nach dem Schema:  $\text{.CO.CH}_2\text{.CO.CH}_2\text{.R} \rightarrow \text{.CO.CH}_2\text{.C(OH) : CH.R}$  zwingen könnten.

Es ist zu bedauern, daß von Bielecki und Henri auf Grund einer unsicherer Hypothese ohne irgendwelche Rücksicht auf entgegenstehende chemische und physiko-chemische Tatsachen das Gegen- teil behauptet worden ist. Denn dadurch wird Verwirrung hervorgerufen und das Vertrauen auf den Wert physikalisch-chemischer Hilfsmittel bei der Entscheidung von Konstitutionsfragen erschüttert. Wenn, wie in diesem Falle, das Ergebnis einer bestimmten Methode dem unter sich übereinstimmenden einer ganzen Reihe anderer widerspricht, so sollte es selbstverständlich sein, daß man zunächst einmal die Grundlage jener Methode auf ihre Richtigkeit prüft. Es wird sich dann in vielen Fällen ergeben, daß die Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften weniger einfach sind, als man zunächst anzunehmen pflegt, und daher bei Analogieschlüssen auf diesem Gebiete besondere Vorsicht geboten ist. Der Grundsatz, daß die physikalisch-chemische Konstitutionserforschung dauernd in engster Fühlung mit der rein chemischen bleiben muß und beide auf einander Rücksicht zu nehmen haben, sollte niemals aus dem Auge verloren werden.

### Experimenteller Teil.

#### *Acetyl-malonsäure-däthylester.*

Man stellt diese Verbindung am besten nach dem von Nef<sup>1)</sup> empfohlenen Verfahren dar, indem man Kupfer-acetessigester in Gegenwart von Benzol mit Chlorkohlensäureester behandelt. Während der Natracetessigester unter den gleichen Bedingungen ein Gemisch von C- und O-Derivat liefert, findet beim Kupfersalz nach Nef die Substitution ausschließlich am Koblenstoff statt. Anfangs glaubten wir allerdings, daß diese Angabe irrtümlich sei, da das von uns erhaltene Produkt keinen scharfen Siedepunkt besaß, sondern unter 17 mm Druck von 115—130° überging. Da der Acetyl-malonsäigester nach Nef und Michael<sup>2)</sup> unter jenem Druck bei 120°, der O-Carboxäthyl-  
 $\text{CH}_3\text{.C:CH.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , nach Claisen<sup>3)</sup> unter  
 $\text{.CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  14 mm Druck bei 130—131° siedet, so glaubten wir ein Gemisch die-

<sup>1)</sup> A. 266, 110 [1891]. <sup>2)</sup> J. pr. [2] 37, 474 [1888].

<sup>3)</sup> B. 25, 1768 [1892].

ser beiden Substanzen vor uns zu haben und suchten es mit Hilfe von Alkali zu zerlegen, indem wir eine ätherische Lösung des Produktes unter Umschütteln so lange mit eiskalter, stark verdünnter Natronlauge versetzten, bis eine Probe der ätherischen Schicht durch Eisenchlorid nicht mehr gerötet wurde. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieben jedoch außer einer geringen Menge eines leichtflüchtiges Öles nur wenige Tropfen einer Flüssigkeit, die möglicherweise jenes *O*-Derivat sein konnte.

Der durch Ansäuern aus der alkalischen Lösung zurückgewonnene Ester siedete ähnlich unscharf — unter 19 mm Druck bei 118—129° — wie zuvor. Auch andere von uns dargestellte Präparate des Acetyl-malonsäureesters zeigten dasselbe Verhalten; einen scharfen Siedepunkt, wie ihn die Literaturangaben erwarten lassen, konnten wir in keinem Falle beobachten. Bemerkenswert ist auch, daß jede einzelne Fraktion des Gesamtdestillates bei erneuter Destillation wiederum innerhalb eines größeren Intervalls überging, eine Zerlegung des scheinbaren Gemisches in seine Bestandteile auf diesem Wege also nicht möglich war.

Diese Erscheinungen machen den Eindruck, als ob das im gewöhnlichen Acetyl-malonsäureester vorliegende Keto-Enol-Gemisch sich während der Destillation, vielleicht unter gleichzeitiger Verschiebung des Gleichgewichts, bis zu einem gewissen Grade in seine beiden Bestandteile scheidet, die einzelnen Fraktionen nach dem Erkalten aber ziemlich rasch den ursprünglichen Gleichgewichtszustand wieder erlangen. Wir beabsichtigen, diese Frage näher zu prüfen, und sehen daher vorläufig von der Wiedergabe der bereits ausgeführten optischen Bestimmungen ab.

#### *Alkylierungsversuche.*

Bei gelindem Erwärmen von 1 Molg. Natrium-Acetylmalonsäureester und 2 Molg. Jodäthyl in absolut-alkoholischer Lösung trat weitgehende Spaltung ein.

Es wurde daher ein Versuch in ätherischer Suspension unter möglichstem Ausschluß von Alkohol angestellt. Ganz läßt sich der Alkohol schlecht vermeiden, da Acetyl-malonsäureester in absolutem Äther von Natrium kaum angegriffen wird. Im allgemeinen stellten wir daher das Natriumsalz des Esters in der Weise her, daß wir unter Xylol fein zerteiltes Natrium nach dem Waschen mit Äther mit absolutem Äther übergossen und dazu den Ester und eine geringe Menge absoluten Alkohols brachten. Die Entwicklung von Wasserstoff setzte langsam ein und wurde anfangs durch Schütteln und Reiben befördert, bis sie schließlich lebhafter wurde und von selbst weiterlief. Bei Anwendung von 10.1 g Ester, 1.2 g Natrium, 50 ccm Äther und 1—2 ccm Alkohol pflegte das Gemisch im Laufe von 3—4 Std. zu einem gleichförmigen

dicken Brei des Natriumsalzes zu erstarren; dabei kann man zum Schluß das Ganze gelinde auf dem Wasserbade erwärmen.

Als ein derartiger Brei mit der doppelt-molekularen Menge Jodäthyl 9 Stdn. zum Sieden erhitzt worden war, stellte es sich bei der Aufarbeitung heraus, daß fast die ganze Menge des Acetyl-malonsäureesters unverändert geblieben war. Die Menge des entstandenen alkaliunlöslichen Öls betrug nur etwa 0.5 ccm, so daß auf eine weitere Verarbeitung verzichtet werden mußte.

Bei einem weiteren Versuch wurde die Menge des Äthers möglichst beschränkt und das Natriumsalz mit 2 Mol. Jodmethyl im geschlossenen Gefäß 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach der Behandlung des Reaktionsgemisches mit Natronlauge hinterblieb in diesem Falle erheblich mehr Alkaliunlösliches, doch zeigte der niedrige Siedepunkt des Öles —190° —, daß eine Spaltung eingetreten und in dem Produkt entweder Methyl-acetessigester oder Methyl-malonsäureester zu vermuten war.

Um auf die erste Verbindung zu prüfen, versuchte man die Substanz nach dem Verfahren von Japp und Klingemann<sup>1)</sup> in das Monophenylhydrazon des Diacetyls überzuführen. Es trat jedoch keine Reaktion ein, während ein Gegenversuch mit einer ebenso geringen Menge Methyl-acetessigester ohne Schwierigkeit jenes bei 133° schmelzende Hydrazon lieferte.

Nunmehr wurde der Rest der Verbindung verseift. Die erhaltene Säure schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol und zwar bereits bei 120°, statt bei 130°, veränderte jedoch den Schmelzpunkt eines bei ungefähr der gleichen Temperatur schmelzenden Präparates von Methyl-malonsäure nicht, war also mit ihr identisch.

Daraus folgt, daß bei der Methylierung des Acetyl-malonsäureesters eine gewisse Menge seines  $\alpha$ -Methylderivats gebildet worden war.

#### *Acetyl-äthyl-malonsäure-diäthylester.*

Aus 24 g reinem Äthyl-malonsäureester, der nach der Vorschrift von Michael<sup>2)</sup> von beigemengtem Malon- und Diäthyl-malonsäureester befreit worden war, 3 g granuliertem Natrium und absolutem Äther stellte man das Natriumsalz des Esters dar und ließ dazu unter Eiskühlung 10.2 g Acetylchlorid tropfen. Die Aufarbeitung geschah nach den Angaben von Michael<sup>3)</sup>; das erhaltene Produkt entsprach seiner Beschreibung, denn das farblose Öl siedete unter 16 mm Druck bei 130—131°, während Michael den Sdp. 137—137.5° unter 20 mm beobachtete.

<sup>1)</sup> A. 247, 218 [1888]. <sup>2)</sup> J. pr. [2] 72, 537 [1905].

<sup>3)</sup> Am. 14, 503 [1892].

$d_4^{19.25} = 1.0542$ . —  $d_4^{20} = 1.054$ . —  $n_\alpha = 1.43185$ ,  $n_D = 1.43382$ ,  $n_\beta = 1.43971$ ,  $n_\gamma = 1.44440$  bei  $19.25^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4385$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{18}O_2(O_3)$ (230.14)	56.05	56.31	0.88	1.42
Gef. . . . . . . . . .	56.11	56.83	0.89	1.43
EM . . . . . . . . . .	+ 0.56	+ 0.52	+ 0.01	+ 0.01
ES . . . . . . . . . .	+ 0.24	+ 0.23	+ 1%	+ 1%

*O-Acetat des Acetyl-malonsäure-diäthylesters.*

I. Zu einem in üblicher Weise dargestellten Brei von Natrium-Acetyl-malonsäureester und Äther tropfte man die doppelt-molekulare Menge Acetylchlorid, ließ darauf das Gemisch  $3\frac{1}{2}$  Stdn. unter Rückfluß sieden, saugte vom ausgeschiedenen Kochsalz ab und rektifizierte nach dem Verjagen des Äthers das hinterbliebene Öl im Vakuum. Zwischen  $114^\circ$  und  $135^\circ$  bei 19 mm Druck ging im wesentlichen unverändertes Acetyl-malonsäureester über, zwischen  $135^\circ$  und  $158^\circ$  das Diacetyl derivat. Bei erneuter Destillation siedete davon die Hauptmenge bei  $154-156^\circ$  unter 15 mm Druck.

II. 1 Molg. Acetyl-malonsäureester löste man in 2 Molg. trocknem, reinem Pyridin auf und ließ dazu unter Eiskühlung 1 Molg. Acetylchlorid tropfen. Nach 1 Tage verrieb man den dicken Kry stallbrei mit Äther, filtrierte ab und rektifizierte das Filtrat. Das Reaktionsprodukt siedete in diesem Fall sofort konstant und bei der richtigen Temperatur; eine leichte Gelbfärbung und der Geruch nach Pyridin konnten durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure beseitigt werden. Aus 15 g Ausgangsmaterial wurden 14 g reine Diacetylverbindung gewonnen, d. h. gegen 80% der Theorie.

Von den folgenden Bestimmungsreihen bezieht sich die erste auf ein aus dem Natriumsalz, die zweite auf ein nach der Pyridinmethode gewonnenes Präparat. Unter III. sind die Werte verzeichnet, die sich aus den Brühlschen Beobachtungen an einem Pechmannschen Präparat berechnen.

I.  $d_4^{17.8} = 1.1171$ ; daraus  $d_4^{17.7} = 1.1172$ . —  $d_4^{20} = 1.115$ . —  $n_\alpha = 1.44847$ ,  $n_D = 1.45125$ ,  $n_\beta = 1.45912$ ,  $n_\gamma = 1.46562$  bei  $17.7^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4502$ .

II.  $d_4^{14.95} = 1.1161$ . —  $d_4^{20} = 1.111$  (Brühl: 1.111). —  $n_\alpha = 1.44877$ ,  $n_D = 1.45145$ ,  $n_\beta = 1.45925$ ,  $n_\gamma = 1.46581$  bei  $14.95^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4492$  (Brühl: 1.4500).

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{16}O_3(O_3'')$ (244.13)	57.19	57.49	0.98	1.58
I. . . . .	58.55	58.87	1.20	1.93
Gef. II. . . . .	58.64	58.95	1.19	1.92
Gef. III. . . . .	58.63	58.97	—	1.86
EM (Mittel)	+ 1.42	+ 1.44	+ 0.22	+ 0.32
$E\Sigma$ ( » )	+ 0.58	+ 0.59	+ 22%	+ 20%

*Spaltung durch Phenylhydrazin.* Bei allen Spaltungsversuchen gab man den betreffenden Ester (1 Molg.) und Phenylhydrazin (4 Molg.) in ätherischer Lösung zusammen. Nach kurzer Zeit trat Erwärmung ein, die sich meist bis zum Sieden des Äthers steigerte. Die ausgeschiedenen farblosen Krystalle wurden nach 3—4 Stdn. abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Im vorliegenden Falle schmolz das Reaktionsprodukt bei 128—129°, was also reines Acetyl-phenylhydrazin.

#### *O-Propionat des Acetyl-malonsäure-diäthylesters.*

Der Körper wurde einmal aus dem Natriumsalz des Acetyl-malonsäureesters und Propionylchlorid in Gegenwart von Äther gewonnen; ein zweites Mal nach der Pyridin-Methode. Die Reaktion verlief in beiden Fällen ähnlich wie die Darstellung des Diacetyl-derivates. Das in Pyridin bereitete Produkt mußte längere Zeit mit Schwefelsäure geschüttelt werden, bis die ursprüngliche Gelbfärbung völlig verschwunden war.

Die Verbindung ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl, auf dem folgende Siedepunkte beobachtet wurden:  $Sdp_{10} = 154-155^\circ$ ;  $Sdp_{17} = 163-165^\circ$ ;  $Sdp_{22} = 166.5-168^\circ$ .

19.980 mg getr. Sbst.: 40.890 mg $CO_2$ , 13.320 mg $H_2O$ .
$C_{12}H_{18}O_6$ . Ber. C 55.8, H 7.0.
Gef. » 55.8, » 7.5.
$d_4^{18.6} = 1.0984$ . — $d_4^{20} = 1.097$ . — $n_\alpha = 1.44918$ , $n_D = 1.45191$ , $n_\beta = 1.45967$ , $n_\gamma = 1.46627$ bei $18.6^\circ$ . — $n_D^{20} = 1.4513$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{18}O_3(O_3'')$ (258.14)	61.79	62.11	1.05	1.69
Gef. . . . .	63.06	63.39	1.27	2.06
EM . . . . .	+ 1.27	+ 1.28	+ 0.22	+ 0.37
$E\Sigma$ . . . . .	+ 0.49	+ 0.50	+ 21%	+ 22%

*Spaltung durch Phenylhydrazin.* Das ausgeschiedene Spaltungsprodukt schmolz bei 147—149°, nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform bei 152—153°. Der Schmelzpunkt des reinen  $\beta$ -Propionyl-phenylhydrazins liegt nach Freund und Goldsmith<sup>1)</sup> bei 157—158°, nach Bamberger<sup>2)</sup> bei

<sup>1)</sup> B. 21, 2461 [1888].

<sup>2)</sup> B. 31, 2632 [1898].

156—156.5° (unkorr.); wir fanden 156—157°. Die Substanz war mithin Propionyl-phenylhydrazin, das durch eine kleine Menge der Acetylverbindung verunreinigt war, wie auch noch durch besondere Versuche festgestellt wurde.

*Propionyl-malonsäure-diäthylester.*

Wenn auch bei der Umsetzung von Natrium-Acetylmalonsäureester mit Propionylchlorid neben dem Mono- das Biderivat entsteht, so schien es doch bequemer, diesen Weg einzuschlagen, als den Propionyl-essigsäureester darzustellen und dessen Kupfersalz mit Chlorkohlensäureester zu behandeln.

Zu Natriummalonsäureester, der aus 100 g Ester und 16.4 g Natrium in absolutem Äther dargestellt worden war, ließ man 63.3 g, d. h. 10 % mehr als die äquimolekulare Menge, Propionylchlorid tropfen und arbeitete das Reaktionsgemisch in bekannter Weise auf. Es wurden schließlich 2 Fraktionen erhalten, von denen die eine, das Monopropionyl-derivat, unter 14 mm Druck bei 137°, die andere, das *O*-Propionat des Propionyl-malonsäureesters, bei 160—161° überging. Ein anderes Präparat der ersten Verbindung siedete unter 20 mm Druck bei 144°. Lang<sup>1)</sup> gibt den Siedepunkt des Monoderivates bei gewöhnlichem Druck zu 239—242° an.

$d_4^{16.4} = 1.0791$ . —  $d_4^{20} = 1.076$ . —  $n_\alpha = 1.44102$ ,  $n_D = 1.44358$ ,  $n_\beta = 1.45095$ ,  $n_\gamma = 1.45701$  bei 16.4°. —  $n_D^{20} = 1.4420$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{16}O' O_2^{(O_2)}  ^{(216.13)}$	52.47	52.74	0.90	1.44 <sup>2)</sup>
Gef. . . . .	52.89	53.16	1.03	1.66
EM . . . . .	+ 0.42	+ 0.42	+ 0.13	+ 0.22
EΣ . . . . .	+ 0.19	+ 0.19	+ 14 %	+ 15 %

Wenn auch die gefundenen Mol-Refraktionen und -Dispersionswerte die für reines Enol berechneten Werte übertreffen, so beweisen sie bei Berücksichtigung der vorhandenen exaltierenden Einflüsse doch, daß in Wirklichkeit ein Keto-Enol-Gemisch vorlag. Bei anderer Gelegenheit soll näher hierauf eingegangen werden.

*O-Propionat des Propionyl-malonsäure-diäthylesters.*

Die Darstellung des Körpers, eines farblosen Öles, ist bereits oben angegeben worden.

22.255 mg Sbst.: 46.955 mg  $CO_2$ , 15.205 mg  $H_2O$ .

$C_{13}H_{20}O_6$ . Ber. C 57.3, H 7.4.

Gef. » 57.5, » 7.6.

<sup>1)</sup> B. 20, 1326 [1887].

<sup>2)</sup> Enolform.

$d_4^{19.0} = 1.0791$ ; daraus  $d_4^{19.1} = 1.0790$ . —  $d_4^{20} = 1.078$ . —  $n_\alpha = 1.44843$ ,  $n_D = 1.45106$ ,  $n_\beta = 1.45868$ ,  $n_\gamma = 1.46488$  bei  $19.1^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4507$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{13}H_{20}O_3 \cdot O_3''$ (272.16)	66.39	66.73	1.12	1.81
Gef. . . . .	67.58	67.93	1.33	2.14
EM . . . . .	+ 1.19	+ 1.20	+ 0.21	+ 0.33
EZ . . . . .	+ 0.44	+ 0.44	+ 19 %	+ 18 %

*Spaltung mit Phenylhydrazin.* Das Rohprodukt schmolz bei  $155^\circ$ ; nach einmaligem Umkristallisieren aus Chloroform lag der Schmelzpunkt bei  $156^\circ - 157^\circ$ , stimmte also mit dem des reinen Propionyl-phenylhydrazins überein.

#### *O-Acetat des Propionyl-malonsäure-diäthylesters.*

Im Gegensatz zum Acetyl-malonsäureester ließ sich das Propionyl-derivat in absolutem Äther ohne Zusatz von Alkohol mit Natrium zur Umsetzung bringen. Die Behandlung des Salzes mit Acetylchlorid und die weitere Verarbeitung wurden in der üblichen Weise durchgeführt. Das durch dreimalige Rektifikation im Vakuum gereinigte Reaktionsprodukt siedete unter 12 mm Druck bei  $152 - 153^\circ$  und war, wie die analogen Verbindungen, ein farbloses Öl.

20.300 mg Sbst.: 41.530 mg  $CO_2$ , 13.485 mg  $H_2O$ .

$C_{12}H_{18}O_6$ . Ber. C 55.8, H 7.0.  
Gef. » 55.8, » 7.4.

$d_4^{16.7} = 1.0983$ . —  $d_4^{20} = 1.095$ . —  $n_\alpha = 1.44937$ ,  $n_D = 1.45211$ ,  $n_\beta = 1.45972$ ,  $n_\gamma = 1.46611$  bei  $16.7^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4506$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{12}H_{18}O_3 \cdot O_3''$ (258.14)	61.79	62.11	1.05	1.69
Gef. . . . .	63.09	63.42	1.25	2.02
EM . . . . .	+ 1.30	+ 1.31	+ 0.20	+ 0.33
EZ . . . . .	+ 0.50	+ 0.51	+ 19 %	+ 20 %

*Spaltung mit Phenylhydrazin.* Das ungereinigte Spaltungsprodukt schmolz bei  $127 - 129^\circ$ , doch blieben einige Teilchen übrig, die sich erst allmählich verflüssigten, als bis auf  $138^\circ$  erhitzt wurde. Eine Probe Acetyl-phenylhydrazin, die mit einer geringen Menge Propionyl-phenylhydrazin versetzt war, verhielt sich beim Erhitzen ungefähr ebenso. In dem Spaltungsprodukt lag also ein derartiges Gemisch vor.

Bei einem zweiten Versuch lag der Schmelzpunkt des Rohproduktes bei etwa  $130^\circ$ . Durch fraktionierte Krystallisation aus Chloroform gewann man daraus drei Ausscheidungen, von denen die erste bei  $131 - 132^\circ$ , die zweite bei  $128^\circ$  und die dritte bei  $126^\circ$  schmolz.

Ein dritter, unter Eiskühlung durchgeführter Versuch lieferte ein Produkt, das annähernd den richtigen Schmelzpunkt des Acetyl-phenylhydrazins besaß und nur Spuren höher schmelzender Substanz enthielt.

*α-Chlor-acetyl-malonsäure-diäthylester.*

I. Zu 9 g mit Eis gekühltem Acetyl-malonsäureester ließ man langsam unter Umschütteln 16.2 g Sulfurylchlorid tropfen. Die Masse erwärmte sich und entwickelte Salzsäure. Bei der Destillation ging das Reaktionsprodukt glatt bei 130—131° unter 13 mm Druck über.

II. 30 g Acetyl-malonsäureester, der mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt war, versetzte man mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von 14.5 g Kupfervitriol und fügte Ammoniak bis zur Neutralisation hinzu. Das ausgeschiedene Kupfersalz wurde mit Alkohol verrieben, abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und dann getrocknet. Darauf verteilte man das Salz in Tetrachlorkohlenstoff und ließ soviel einer Lösung von Chlor im gleichen Mittel hinzufließen, daß auf 1 Molg. Salz 3 Molg. Chlor kamen. Das Chlor wurde bis zum Schluß sofort aufgenommen. Man filtrierte alsdann das gebildete Kupferchlorür ab, verjagte den Tetrachlorkohlenstoff und rektifizierte den Rückstand im Vakuum, wobei fast alles unter 20 mm Druck bei 139.5—141° überging.

Die nähere Untersuchung der beiden Produkte, die farblose Öle darstellten, ergab, daß sie identisch waren; jedoch enthielt das aus dem Kupfersalz und Chlor dargestellte Präparat etwas zu viel (+ 1.3 %) Chlor und besaß entsprechend auch ein etwas höheres spezifisches Gewicht. Das mit Hilfe von Sulfurylchlorid gewonnene Präparat war dagegen rein.

0.2083 g Sbst.: 0.1260 g AgCl.

$C_9H_{13}O_5Cl$ . Ber. Cl 15.0. Gef. Cl 15.0.

Über die chemischen Eigenschaften der Verbindung ist schon im allgemeinen Teil das Nötige gesagt worden.

$Sdp._{15} = 131 - 132^\circ$ . —  $d_4^{12.25} = 1.1948$ . —  $d_4^{20} = 1.187$ . —  $n_\alpha = 1.44243$ ,  
 $n_D = 1.44456$ ,  $n_\beta = 1.45073$ ,  $n_\gamma = 1.45573$  bei  $12.25^\circ$ . —  $n_D^{20} = 1.4411$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{13}O_5Cl$ (236.56)	51.70	51.95	0.82	1.33
Gef. . . . .	52.43	52.65	0.85	1.36
EM . . . . .	+ 0.73	+ 0.70	+ 0.03	+ 0.03
EZ . . . . .	+ 0.31	+ 0.30	+ 4 %	+ 2 %

Die leichte Erhöhung des spezifischen Brechungsvermögens wird auf die besondere Struktur der Verbindung zurückzuführen sein, in der ein Halogenatom zusammen mit drei negativen Resten an einem

Kohlenstoffatom hältet, denn Karvon<sup>1)</sup> hat auf Grund eines ebenso umfangreichen, wie zuverlässigen Materials gezeigt, daß beispielsweise die Atomgruppierung  $C<^X_{OR}$  (X = Halogen) allgemein optische Exaltationen hervorruft, die in gewissen Fällen recht ansehnlich sind.

*p-Nitrophenyl-hydrazin-Derivat.* Proben beider Darstellungen des Acetyl-chlormalonsäureesters wurden in der 5–6-fachen Menge Alkohol gelöst und unter Eiskühlung mit der äquimolekularen Menge salzauren *p*-Nitrophenyl-hydrazins in wäßriger Lösung versetzt. Ein Teil des Reaktionsproduktes schied sich sofort als langsam erstarrendes Öl aus; eine weitere Menge kry stallisierte allmählich in feinen Nadeln aus. Nach 4–5 Stunden wurde das Ganze weiterverarbeitet. Die Nadeln schmolzen in rohem Zustande bei etwa 72°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol bei 80–82°. Das erstarrte Öl wurde auf Ton abgepreßt und mit Alkohol ausgekocht; hierbei blieb ein schwerlöslicher, hochschnelzender Rückstand, der noch nicht untersucht wurde, zurück. Aus dem Filtrat schied sich der bei 81° schmelzende Körper ab. Beide Proben des chlorierten Acetylmalonsäureesters verhielten sich bei dieser Reaktion völlig gleichartig.

Das Hydrazinderivat kristallisiert in seidenglänzenden, orangefarbigen Nadeln und ist in den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0.1231 g Sbst: 0.2434 g CO<sub>2</sub>, 0.0566 g H<sub>2</sub>O. — 0.1714 g Sbst.: 18.2 ccm N (13°, 740 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 53.7, H 5.1, N 12.5.  
Gef. » 53.9, » 5.1, » 12.2.

*α-Brom-acetyl-malonsäure-diäthylester.*

Die Verbindung wurde aus dem Kupfersalz des Acetyl-malonsäureesters und Brom in derselben Weise dargestellt, wie das Chloriderivat, nur benutzte man Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel. Aus dem Filtrat vom Kupferbromür saugte man unter gelindem Erwärmen in einem Strom trockner Luft den Schwefelkohlenstoff ab und destillierte den Rückstand zweimal im Vakuum.

Der Ester ist ein farbloses Öl, das unter 14 mm Druck bei 142–143° siedet.

0.1952 g Sbst.: 0.1320 g AgBr.

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>Br. Ber. Br 28.5. Gef. Br 28.8.

d<sub>4</sub><sup>18.1</sup> = 1.3905. — d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1.388. — n<sub>α</sub> = 1.45777, n<sub>D</sub> = 1.46024,  
n<sub>β</sub> = 1.46712, n<sub>γ</sub> = 1.47283 bei 18.1°. — n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4594.

	M <sub>α</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> – M <sub>α</sub>	M <sub>γ</sub> – M <sub>α</sub>
Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub> Br (281.02)	54.45	54.72	0.91	1.48
Gef. . . . .	55.12	55.38	0.97	1.56
EM . . . . .	+ 0.67	+ 0.66	+ 0.06	+ 0.08
EZ . . . . .	+ 0.24	+ 0.23	+ 7 %	+ 5 %

<sup>1)</sup> Ann. Acad. Scient. Fenn., Ser. A, Tom. 5, Nr. 6 [1914].

Daß die Versuche, diesen Körper und das isomere  $\gamma$ -Bromderivat aus den Kupfersalzen des  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Brom-acetessigesters darzustellen, nicht zum Ziele führten, ist bereits oben gesagt worden. Bei dieser Gelegenheit haben wir wiederholt Präparate der beiden Monobrom-acetessigesteine nach den verschiedenen in der Literatur vorhandenen Vorschriften bereitet und können im allgemeinen die Beobachtungen von Hantzsch und seinen Mitarbeitern bestätigen. Nur die Angabe von Epprecht<sup>1)</sup>, wonach das  $\gamma$ -Derivat unter 10 mm Druck bei 125° sieden soll, trifft nicht zu, obwohl sich Epprecht dabei auf die Chambrier beruft. Der Siedepunkt unserer Präparate, der in Übereinstimmung mit den Beobachtungen anderer Forscher niemals scharf war, lag im Mittel unter dem angegebenen Druck bei etwa 110—115°; ein Präparat, das wir für besonders rein halten, siedete unter 16 mm Druck bei 115—119°. Auch Chick und Wilsmore<sup>2)</sup> fanden  $Sdp_{10} = 110—115^{\circ}$  und bezweifeln die höhere Siedepunktsangabe von Epprecht. Dagegen stimmen wir mit Epprecht<sup>3)</sup> über den Siedepunkt des  $\alpha$ -Brom-acetessigesters überein, denn er gibt an, daß diese Verbindung zum größten Teil zwischen 90° und 100° unter 10 mm Druck siedet, und wir beobachteten bei dem gleichen Druck die Siedepunkte 92—95° und 94—99°. Auch die Angabe von Nef<sup>4)</sup>,  $Sdp_{22} = 110^{\circ}$ , steht hiermit im Einklang.

Wir haben auch die spektrochemischen Konstanten der beiden Bromverbindungen bestimmt und teilen sie nachstehend mit. Ob die gefundenen Unterschiede den Körpern tatsächlich eigen sind, oder auf Rechnung der Beschaffenheit der Präparate zu setzen sind, müssen wir offen lassen, denn da beide Proben unscharf siedeten, boten sie keine volle Gewähr für Reinheit.

$\alpha$ -Brom-acetessigester.  $Sdp_{10} = 94—99^{\circ}$ . —  $d_4^{14.05} = 1.4294$ . —  $d_4^{20} = 1.422$ . —  $n_{\alpha} = 1.46081$ ,  $n_D = 1.46337$ ,  $n_{\beta} = 1.47066$ ,  $n_{\gamma} = 1.47665$  bei 14.05°. —  $n_D^{20} = 1.4605$ .

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta} - M_{\alpha}$	$M_{\gamma} - M_{\alpha}$
Ber. für $C_6H_9O^{\alpha}O_2Br$ (208.99)	39.01	39.21	0.68	1.09
Gef. . . . . . . . . .	40.11	40.30	0.73	1.18
EM . . . . . . . . . .	+ 1.10	+ 1.09	+ 0.05	+ 0.09
EE . . . . . . . . . .	+ 0.53	+ 0.52	+ 7 %	+ 8 %

$\gamma$ -Brom-acetessigester.  $Sdp_{16} = 115—119^{\circ}$ . —  $d_4^{17.95} = 1.5278$ ; daraus  $d_4^{18.1} = 1.5276$ . —  $d_4^{20} = 1.525$ . —  $n_{\alpha} = 1.48020$ ,  $n_D = 1.48311$ ,  $n_{\beta} = 1.49149$ ,  $n_{\gamma} = 1.49834$  bei 18.1°. —  $n_D^{20} = 1.4823$ .

<sup>1)</sup> A. 278, 77 [1894].

<sup>2)</sup> Soc. 97, 1988 [1910].

<sup>3)</sup> a. a. O. S. 78.

<sup>4)</sup> A. 266, 94 [1891].

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_6H_9O'Cl_2$ Br (208.99)	39.01	39.21	0.68	1.09
Gef. . . . .	38.88	39.08	0.78	1.25
EM. . . . .	- 0.13	- 0.13	+ 0.10	+ 0.16
$E\Sigma$ . . . . .	- 0.06	- 0.06	+ 15 %	+ 15 %

### 3-Chlor-acetylacetone.

Die Substanz wurde nach den Angaben von Combes (a. a. O.) aus Acetylacetone und Sulfurylchlorid dargestellt und über das Kupfersalz gereinigt. Den Siedepunkt fanden wir bei 153—154° (F. i. D.); Combes gibt 156° an. Der Körper reizt schon bei gewöhnlicher Temperatur stark zu Tränen.

$d_4^{16.7} = 1.1686$ . —  $d_4^{20} = 1.165$ . —  $n_\alpha = 1.47485$ ,  $n_D = 1.47976$ ,  $n_\beta = 1.49389$  bei 16.7°<sup>1)</sup>. —  $n_D^{20} = 1.4783$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_7O'Cl$ (134.51)	31.04	31.23	0.59 <sup>2)</sup>
Gef. . . . .	32.40	32.68	1.10
EM . . . . .	+ 1.36	+ 1.45	+ 0.51
$E\Sigma$ . . . . .	+ 1.01	+ 1.08	+ 86 %

Die Bedeutung der spektrochemischen Werte soll in anderem Zusammenhang erörtert werden.

### 3,3-Dichlor-acetylacetone.

Auch diese Verbindung stellten wir nach Combes durch weitere Behandlung des Monoderivates mit Sulfurylchlorid dar. Nach der Rektifikation im Vakuum siedete das Präparat unter 11 mm Druck konstant bei 79°; Combes fand Sdp.<sub>18-20</sub> = 87°. Im Gegensatz zu dem Monoderivat greift der Körper die Augen nur wenig an.

Da Combes die Verbindung nicht analysiert hat, holten wir dies nach.

0.1935 g Sbst.: 0.3287 g AgCl.

$C_5H_6O_2Cl_2$ . Ber. Cl 42.0. Gef. Cl 42.0.

$d_4^{16.75} = 1.3067$ . —  $d_4^{20} = 1.303$ . —  $n_\alpha = 1.45648$ ,  $n_D = 1.45885$ ,  $n_\beta = 1.46547$ ,  $n_\gamma = 1.47109$  bei 16.75°. —  $n_D^{20} = 1.4574$ .

	$M_\alpha$	$M_D$	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_5H_6O_2Cl_2$ (168.96)	34.87	35.05	0.59	0.95
Gef. . . . .	35.18	35.84	0.60	0.97
EM . . . . .	+ 0.31	+ 0.29	+ 0.01	+ 0.02
$E\Sigma$ . . . . .	+ 0.18	+ 0.17	+ 2 %	+ 2 %

<sup>1)</sup> Obwohl das Präparat wasserhell war, konnte wegen eines Mangels der Wasserstoffröhre die Linie  $H_\gamma$  nicht mit Sicherheit abgelesen werden.

<sup>2)</sup> Enolform.

*1-[p-Nitro-phenyl]-3,5-dimethyl-4-[p-nitro-benzolazo]-pyrazol.*

Man löste das Dichlor-acetylacetone in der 10—12-fachen Menge Alkohol, fügte die wäßrige Lösung von 2 Mol.-Gew. salzaurem *p*-Nitrophenylhydrazin hinzu und ließ das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur solange stehen, bis die bald beginnende Abscheidung rötlicher Krystalle nicht mehr zunahm.

Dieses Rohprodukt enthielt eine Verunreinigung, die durch Alkali tief blau gefärbt wurde. Zu ihrer Beseitigung kochte man die Substanz zunächst mit wenig Aceton aus und krystallisierte darauf den Rückstand mehrfach aus heißem Aceton und Wasser um, bis auf Zusatz von Alkali keine Blaufärbung mehr eintrat.

Der Körper krystallisiert in orangefarbigen, feinen, verfilzten Nadeln, schmilzt bei 236—238° und ist leicht löslich in Äther, dagegen mehr oder weniger schwer löslich in den anderen Mitteln.

0.0973 g Sbst.: 0.1983 g CO<sub>2</sub>, 0.0370 g H<sub>2</sub>O. — 0.1123 g Sbst.: 22.0 ccm N (18°, 751 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>6</sub>. Ber. C 55.7, H 3.8, N 23.0.  
Gef. » 55.6, » 4.2, » 22.8.

Zur Gewinnung eines Vergleichspräparates stellte man zunächst nach der Vorschrift von Bülow und Schlotterbeck (a. a. O.) aus Acetylacetone und einer Azophorrot-Paste den von diesen Forschern als [*p*-Nitranilinazo]-acetylacetone bezeichneten Körper dar. Unser Präparat schmolz unter vorhergehendem Erweichen bei 220°; angegeben ist der Schmelzpunkt 221—222°. Alsdann wurde die Verbindung mit der äquimolekularen Menge freien *p*-Nitrophenylhydrazins 1/2 Stde. in Eisessig gekocht. Beim Erkalten schieden sich in reichlicher Menge orangefarbige Krystalle aus, die für sich und gemischt mit dem auf andere Weise dargestellten Präparat bei 236—238° schmolzen.

*3-Brom-acetylacetone.*

Zu Kupfer-Acetylacetone (1 Mol.-Gew.), das in Schwefelkohlenstoff verteilt war, ließ man eine Lösung von Brom (3 Atomgew.) im gleichen Mittel zuließen und destillierte nach dem Absaugen des Kupferbromürs den Schwefelkohlenstoff unter verminderter Druck ab. Das hinterbleibende Öl färbte sich an der Luft bald dunkel und wurde zähflüssig. Bei der Destillation im Vakuum trat gegen Schluß starke Bromwasserstoff-Entwicklung ein, und es blieb ein großer Rückstand. Bei erneuter Destillation ging die Hauptmenge der Substanz unter 13 mm Druck bei 96° über und war anfänglich nur gelblich gefärbt; doch schon nach kurzer Zeit hatte es wieder eine so dunkle Farbe angenommen, daß auf optische Bestimmungen verzichtet werden mußte. Wie die entsprechende Monochlorverbindung reizte der Körper die Augen stark zu Tränen.

0.1945 g Sbst.: 0.2027 g Ag Br.

$C_5H_7O_2Br$ . Ber. Br 44.7. Gef. Br 44.4.

Auf Zusatz von Kupferacetat zur alkoholischen Lösung des Broni-acetylacetons schied sich dessen — grünlich gefärbtes — Kupfersalz aus, daß darauf in gleicher Weise wie das ursprüngliche Kupfersalz mit Brom behandelt wurde. Das erhaltene Produkt siedete jedoch unscharf und schien zum großen Teil aus unverändertem Ausgangskörper zu bestehen.

Marburg, Chemisches Institut.

**135. K. v. Auwers: Zur Darstellung des  $\alpha$ -Benzil-dioxims.**

(Eingegangen am 9. Juni 1917.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 708) empfehlen H. Großmann und J. Mannheim, zur Darstellung des  $\alpha$ -Benzildioxims das Keton in wenig Methylalkohol mit gepulvertem salzaurem Hydroxylamin zu kochen, wobei man Ausbeuten von 65—74% erhalte. Es ist ihnen dabei entgangen, daß schon V. Meyer und ich<sup>1)</sup> diese Arbeitsweise zur Herstellung größerer Mengen dieses Oxims benutzt und dabei noch etwas höhere Ausbeuten, nämlich annähernd 80% der Theorie, erzielt haben.

Während die beiderseitigen Erfahrungen über diese Methode im wesentlichen übereinstimmen, kann ich das ungünstige Urteil jener Autoren über das Atacksche Verfahren<sup>2)</sup> nicht bestätigen. Sie geben an, daß es »nur sehr geringe und auch äußerlich wenig befriedigende Ausbeuten« liefere, und vermuten, daß hieran das zum Auflösen des Hydroxylaminsalzes verwendete Wasser schuld sei. Mehrere Versuche, die ich daraufhin anstellte, ergaben, daß die Umsetzung zwar infolge der größeren Verdünnung langsamer, aber kaum weniger gut verläuft; wenigstens ist dies der Fall, wenn man, wie bei der anderen Methode, das ausgeschiedene Dioxim von Zeit zu Zeit abfiltriert und die Lauge nach Zusatz von etwas frischem Hydroxylaminchlorhydrat weiter kocht. Beispielsweise wurden aus 10 g Benzil im Laufe von 9 Stunden erhalten: 8.3 g (73% der Theorie) völlig reines  $\alpha$ -Dioxim, 0.8 g (7% der Theorie) fast reines  $\beta$ -Dioxim und 0.8 g (7% der Theorie)  $\beta$ -Dioxim, das etwas stärker durch Monoxim verunreinigt war. Berücksichtigt man, daß beim Arbeiten mit kleineren Mengen die Verluste bei den mehrfachen Filtrationen und sonstigen Operationen

<sup>1)</sup> B. 21, 792 [1888].

<sup>2)</sup> Ch. Z. 37, 773 [1913].