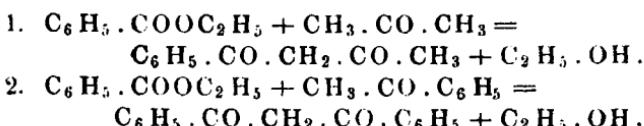


139. L. Claisen: Ueber die Einführung von Säureradicalen in Ketone.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. k. Akadem. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 18. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Seitdem frühere Untersuchungen mir gezeigt, mit welcher Leichtigkeit in Ketonen wie Aceton und Acetophenon der Wasserstoff der dem Carbonyl benachbarten Methylgruppe durch die Radicale aromatischer Aldehyde wie des Benzaldehyds, Cuminols oder Furfurols vertretbar ist, habe ich häufig versucht, in gleicher Weise auch die Radicale organischer Säuren (wie Acetyl oder Benzoyl) in die Ketone einzuführen und so, zunächst durch Vertretung nur eines Wasserstoffatoms durch den betreffenden Säurerest, zu Diketonen von der allgemeinen Formel: R. CO. CH₂. CO. R zu gelangen. Wenn solche Körper, wie das Acetylaceton, Benzoylaceton, Benzoylacetophenon u. s. w. inzwischen auch auf anderen Wegen¹⁾ dargestellt worden sind, so bin ich doch immer auf's Neue wieder zu jenen Versuchen zurückgekehrt, einmal weil die directe Einführung von Säureradicalen in die Ketone schon an sich ein gewisses theoretisches Interesse bietet, und dann auch, weil ein derartiges Verfahren die Darstellung zahlreicher Körper gestatten würde, die auf den anderen Wegen nicht zu erhalten sind. Sehr wahrscheinlich würde sich ja ein solches Verfahren auch auf die Aldehyde ausdehnen und zur Darstellung von Ketoaldehyden, wie beispielsweise des Benzoylaldehyds C₆H₅. CO. CH₂. COH, verwenden lassen.

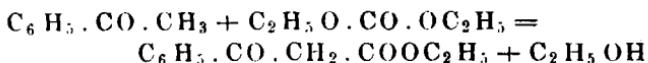
Nach manchen Misserfolgen ist es mir schliesslich gelungen, in der Einwirkung alkoholfreien Natriumäthylats auf Gemische von Ketonen mit Säureäthern einen Weg zur Darstellung solcher Verbindungen aufzufinden. Bisher habe ich nur die Einwirkung des Benzoäthers auf Aceton und Acetophenon untersucht und mich überzeugt, dass in der That in dem einen Falle Benzoylaceton, in dem anderen Benzoylacetophenon nach folgenden Gleichungen gebildet wird:



Namentlich im letzteren Falle erfolgt die Umsetzung mit bemerkenswerther Leichtigkeit; vermischt man Natriumäthylat mit einem Gemenge von Benzoäther und Acetophenon, so erstarrt unter spontaner

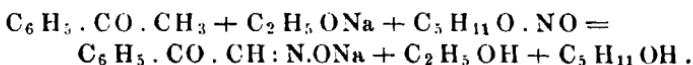
¹⁾ E. Fischer und Kuzel, diese Berichte XVI, 2239; v. Baeyer und Perkin, ebendaselbst XVI, 2134; Combes, ebend. XX, 12 (Referat).

taner Erwärmung die anfangs dünnflüssige Mischung sehr bald zu einer hellgelben krystallinischen Masse, die im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Benzoylacetophenons (Dibenzoylmethans) besteht. Durch österes Ausziehen mit kaltem Wasser und später mit verdünnter Natronlauge erhält man eine gelbe Lösung, aus der sich auf Einleiten von Kohlensäure fast reines Dibenzoylmethan (etwa 50 pCt. vom Gewicht des angewandten Acetophenons) abscheidet. Nicht so glatt erfolgt die Umsetzung zwischen Acetophenon und Kohlensäureäther, indem ausser dem nach der Gleichung:



entstehenden Benzoylessigäther in erheblicher Menge ein höher siedender Körper gebildet wird, den ich noch nicht näher untersucht habe.

Auch zur Einführung anorganischer Säureradicale scheint sich dieses Verfahren zu eignen. Wenigstens gelingt es auf diesem Wege leicht, Nitrosoketone aus Gemischen von Ketonen mit Salpetrigsäureäthern darzustellen. Alkoholfreies Natriumäthylat ist in diesem Falle nicht einmal erforderlich; löst man beispielsweise Natrium in dem zwanzigfachen Gewicht Alkohol, fügt hierzu unter guter Abkühlung Acetophenon und darauf Amylnitrit und lässt diese Mischung in gut verstopften Gefässen¹⁾ bei recht niedriger Temperatur stehen, so ist sie nach 12—24 Stunden zu einem dicken Brei des rothbraunen Natriumsalzes des Nitrosoacetophenons erstarrt:

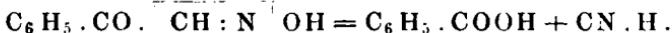


Durch Absaugen, Auswaschen mit Aether, Lösen in Wasser und Zusatz von Essigsäure kann aus diesem Salz das Nitrosoketon selbst leicht erhalten werden. Diese meines Wissens noch nicht bekannte Nitrosoverbindung bildet hübsche, bei 126—127° schmelzende prismatische Krystalle, deren Lösung in Schwefelsäure durch Zufügen von Phenol schön und intensiv gelbroth gefärbt wird. Der Körper ist eine ziemlich starke Säure, in Alkalien, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit hellgelber Farbe löslich und durch Kohlensäure aus diesen Lösungen nur langsam und unvollständig abscheidbar. Beim Erhitzen für sich

¹⁾ Das Arbeiten in geschlossenen Gefässen und unter Abkühlung ist deshalb nothwendig, weil Amylnitrit und Aethylalkohol sich schon beim blossem Zusammenmischen zu Amylalkohol und Aethylnitrit umsetzen, welch letzteres gasförmig entweichen würde (vergl. auch Bertoni, Gazz. chim. XII, 438).

— Die obige Bildungsweise des Nitrosoacetophenons erinnert an die von Walker beobachtete Entstehung von Nitrosophenolnatrium durch Einwirkung von Phenolnatrium auf Amylnitrit. (Diese Berichte XVII, 400.)

oder mit Schwefelsäure scheint er leicht in Benzoësäure und Blausäure resp. Kohlenoxyd zu zerfallen:



Herr Dr. Manasse hat es übernommen, diese Verbindung näher zu untersuchen, sowie festzustellen, ob sich durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Gemische von Amylnitrit mit anderen Ketonen oder Aldehyden oder Fettsäureäthern gleichfalls Nitrosoverbindungen werden erhalten lassen.

Noch möchte ich bemerken, dass auch für die Condensationen der Ketone mit Aldehyden die Natriumalkylate ein ganz vorzügliches Mittel bieten, und dass sich so die grossen Flüssigkeitsmengen, wie sie das früher von G. Schmidt¹⁾ und mir ausgearbeitete Verfahren erforderte, ganz vermeiden lassen. 12 g Acetophenon wurden mit 10.5 g Benzaldehyd vermischt und nach Zufügen von 3 ccm 20 procentiger Natriummethylatlösung einige Tage bei Winterkälte stehen gelassen. Die Mischung war dann vollständig zu schönkristallisiertem, bei 57° schmelzendem Benzalacetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ erstarrt, dessen Menge 17 g, also circa 90 pCt der theoretischen Ausbeute, betrug.

140. C. Graebe: Ueber Acanaphten.

(Eingegangen am 3. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die interessante Synthese der Naphtalsäure, welche die HH. Bamberger und Philip in dem letzten Heft der Berichte mittheilen, haben dieselben die Frage nach der Constitution des Acenaphthens in schönster Weise gelöst. Gelegentlich einer Wiederholung der Berthelot'schen Synthesen war mir dieselbe Formel, die jetzt durch die genannten Chemiker bewiesen ist, als wahrscheinlich erschienen. Hr. Ferko hatte auf meine Veranlassung eine Reihe pyrogener Synthesen wiederholt und dabei sein Augenmerk wesentlich auf das Auftreten von Acenaphthen und auf Bildung solcher Kohlenwasserstoffe gerichtet, die noch nicht bekannt waren, als Berthelot seine Untersuchungen mittheilte. Die Resultate von Ferko wollte ich mit

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1459.