

folgt. Eine derartig aus concentrirter Salzsäure ölartig abgeschiedene Probe wurde in einer Kältemischung abgekühlt und anhaltend mit einem Glasstab gerieben. Nach einiger Zeit erstarrte das erst zähflüssig gewordene Product krystallinisch. Einige Körnchen davon wurden auf einem Thonteller von der Mutterlauge befreit und nun zu dem oben beschriebenen Oel hinzugefügt. Sofort begann dasselbe zu krystallisiren und war nach kurzer Zeit zu einer seideglänzenden weissgelben spröden Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 56°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für C ₁₅ H ₁₉ N ₃
C	81.43	81.82 pCt.
H	5.60	5.45 "
N	—	12.73 "
<hr/>		100.00 pCt.

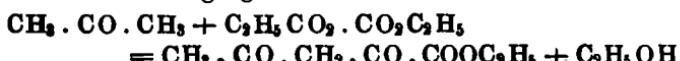
Alle drei beschriebenen Pyrazolderivate zeigen die von Knorr angegebene »Pyrazolreaction« in ausgezeichneter Weise. Wird eine Probe des betreffenden Körpers in siedendem Alkohol gelöst, zu der Lösung ein Stückchen Natrium gefügt und dieselbe bis zur Lösung des Letzteren gekocht, so erhält man nach Zusatz von Wasser und starker Salzsäure durch einen Tropfen Kaliumbichromat- oder Natriumnitritlösung, je nach der Concentration der Lösungen, prächtige rubinrothe oder blauviolett bis blaue Färbungen.

461. L. Claisen und N. Stylos: Ueber die Einwirkung von Oxaläther auf Aceton.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher sich Acetophenon und Oxaläther zu Benzoylbrenztraubäther C₆H₅.CO.CH₂.CO.COOC₂H₅ verbinden, veranlasste uns, auch die Einwirkung des Oxaläthers auf Aceton zu studiren und festzustellen, ob hier nach einem analog verlaufenden Vorgang



der Aether der Acetbrenztraubensäure CH₃.CO.CH₂.CO.CO₂H gebildet wird. In der That wirken Aceton und Oxaläther schon bei

Anwendung eines ganz verdünnten Natriumäthylatlösung (1 Theil Natrium in 20 Theilen Alkohol) mit solcher Lebhaftigkeit auf einander ein, dass es nöthig ist, die Mischung mit Eis abzukühlen und das Gemenge von Aceton und Oxaläther tropfenweise zu der Natriumäthylatlösung zufliessen zu lassen. Nach kurzer Zeit ist das Ganze zu einer schwefelgelben krystallinischen Masse erstarrt, die im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetbrenztraubensäureäthers besteht; aus diesem Salz kann durch Zusatz von verdünnten Mineralsäuren leicht der Aether selbst abgeschieden werden. Die Umsetzung erfolgt so glatt und die Ausbeute ist eine so reichliche, dass die Darstellung des Aethers kaum mehr Mühe und Zeit erfordert, als etwa die des Acetessigäthers.

Durch Destillation gereinigt, bildet dieser Aether eine wasserhelle Flüssigkeit, welche im Vacuum (unter 40—41 mm Druck) bei 134 bis 135°¹⁾, unter gewöhnlichem Drucke bei 213—215° siedet. Sein specifisches Gewicht, bei 21° bestimmt, wurde zu 1.124 gefunden. Beim Abkühlen mit Eiswasser erstarrt er zu einer schon bei 18° wieder schmelzenden krystallinischen Masse. Im Sonstigen zeigt er alle für die Atomgruppierung CO.CH₃.CO charakteristischen Eigenschaften; mit Eisenchlorid giebt er eine tiefdunkelrothe Färbung, die einen Stich ins Gelbrothe besitzt; mit Phenylhydrazin vereinigt er sich unter lebhaftem Aufkochen zu einem dickflüssigen Oel. Auch mit Anilin erwärmt er sich und bildet unter Wasserabscheidung ein flüssiges Phenylimid. — Von den Metallverbindungen des Aethers ist namentlich die Kupferverbindung hervorzuheben, die sich in hellgrünen Nadelchen abscheidet, wenn man der wässerig-alkoholischen Lösung des Aethers Kupferacetat zufügt; die in gleicher Weise bereitete Zinkverbindung bildet einen voluminösen weissen, aus kleinen Prismen bestehenden Niederschlag. In Schwefelsäure löst sich der Aether mit blassgelber Färbung, die beim Durchschütteln der Mischung mit gewöhnlichem Benzol in eine intensiv dunkelrothe, nachher rothviolette übergeht²⁾). Die Analysen des Aethers ergaben folgende mit der Formel C₇H₁₀O₄ übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden		
C	53.16	53.17	55.33	52.84 pCt.
H	6.33	6.58	6.42	6.58 ,

Die freie Acetbrenztraubensäure, CH₃.CO.CH₃.CO.COOH, aus welcher wir durch Kohlensäureabspaltung den Acetessig-

¹⁾ Oxaläther siedet unter solchem Druck bei 104—105°; die Siedepunktsdifferenz (30°) ist also ziemlich dieselbe wie bei gewöhnlichem Druck.

²⁾ Reines Benzol zeigt diese Reaction nicht; dieselbe wird also jedenfalls durch das Thiophen bewirkt, welches bekanntlich mit den meisten die Gruppe CO.COOH enthaltenden Körpern solche intensive Färbungen liefert.

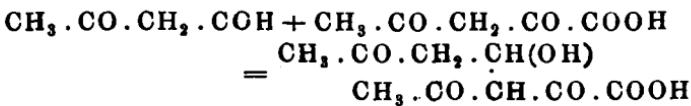
aldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ zu gewinnen hofften, haben wir bisher noch nicht in reinem Zustande isoliren können. Durch allmähliche Zersetzung des Natriumacetbrenztraubensäureäthers mit Wasser, nachherigen Zusatz von Mineralsäuren und Ausschütteln mit Aether erhielten wir eine weisse krystallinische Masse, die, wie ihr Verhalten gegen Calciumacetat zeigte, keine oder nur Spuren von Oxalsäure enthielt und vielleicht grösstentheils aus der gesuchten Ketonsäure bestand. Beim Versuche indess, diese in Wasser schwerlösliche Säure aus heissem Wasser umzukristallisiren, trat starkes Aufbrausen, wie von entweichender Kohlensäure, ein und aus der erkaltenden Lösung schied sich eine schön krystallisirende, dem Aussehen nach ganz einheitliche Säure ab, welche bei $90 - 91^\circ$ schmolz und bei der Analyse andere als die erwarteten Zahlen ergab:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$
C	49.95	49.96	50.00 pCt.
H	5.75	5.79	5.56 >

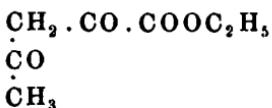
Diese Zahlen entsprechen am nächsten der Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6$, also einem Körper, der durch Zusammentritt zweier Moleküle Acetbrenztraubensäure unter gleichzeitiger Abspaltung von einem Molekül Kohlensäure entstanden ist:



Bei der Leichtigkeit, mit welcher nach den Ergebnissen früherer Untersuchungen¹⁾ Aldehyde auf die Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$ einwirken, ist es nicht unwahrscheinlich, dass zunächst unter Abspaltung von Kohlensäure der Aldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ gebildet wird, der sich indess mit einem Molekül noch unzersetzter Acetbrenztraubensäure weiter zu der obigen Säure verbindet:

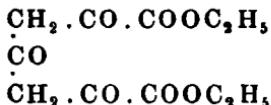


Näheres über diese und andere Producte der Einwirkung von Oxaläther auf Aceton hoffen wir bald mittheilen zu können. Da Aceton, wie früher gezeigt wurde, sich mit Benzaldehyd successive zu Mono- und Dibenzalaceton verbindet, darf man wohl hoffen, dass es möglich sein wird, durch fortgesetzte Einwirkung von Oxaläther auf Aceton resp. den zunächst entstehenden Acetonmonoxaläther:

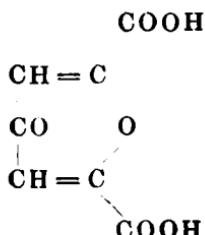


¹⁾ Claisen, Ann. Chem. Pharm. 218, 121.

zu dem Acetondioxaläther:



zu gelangen. Dieser letztere Körper müsste durch Wasserentziehung leicht in Chelidonsäure:



überführbar sein, womit dann ein neuer und bequemer Ausgangspunkt für die Synthese der Körper der Pyron- und Pyridongruppe gewonnen sein würde¹⁾.

**462. L. Claisen und L. Fischer: Ueber den Benzoylaldehyd
 $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Schon in einer früheren Arbeit wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, die zwischen Säureäthern und Ketonen stattfindenden Umsetzungen auch auf den Acetaldehyd zu übertragen und so zu Ketoaldehyden von der allgemeinen Formel $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ zu gelangen. Nachdem zahlreiche Versuche, aus Benzoeäther und Acetaldehyd einen solchen Ketoaldehyd $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$ zu erhalten, an der Unbeständigkeit des Aldehyds gegen Natriumäthylat gescheitert, ist es uns schliesslich gelungen, auf einem anderen Wege,

¹⁾ Die Einwirkung von Oxaläther auf Ketone lässt sich nicht bloss durch Natriumäthylat, sondern in manchen Fällen (wie beispielsweise beim Acetophenon) auch schon durch saure Condensationsmittel wie Schwefelsäure und dergl. bewirken. Weitere Versuche darüber möchten wir uns vorbehalten.