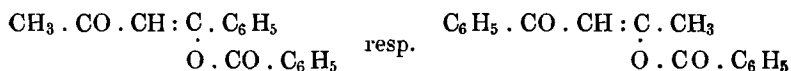


Nicht so glatt wie die Malonsäurederivate verhalten sich dem Natriumäthylat gegenüber die Derivate der analog constituirten Acetessigester von der allgemeinen Formel: $>C:C<\begin{smallmatrix} CO \cdot CH_3 \\ CO_2 R \end{smallmatrix}$. Beim Vermischen der Reactionsbestandtheile z. B. Benzalacetessigäther und Natriumäthylat trat beträchtliche Gelbfärbung und offenbar Complicationen ein, deren Weiterverfolgung für mich zunächst kein Interesse hatte. Das Benzalaceton, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$, verhielt sich, wie übrigens wohl selbstverständlich, von den obigen Malonsäurederivaten ganz verschieden.

360. L. Claisen: Ueber die Benzoylirung des Benzoylacetons.
[Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 13. Juli.)

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ habe ich die Frage erörtert, ob die sogenannten 1.3. Diketone (Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan u. s. w.) in der That die Constitution von Doppelketonen, $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$, besitzen oder ob sie phenolartige Verbindungen mit einer Hydroxylgruppe, $R \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot R$, sind. Zur Stütze der letzteren Ansicht führte ich an, dass die Verbindung, welche E. Fischer und Bülow²⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Benzoylacetons erhielten, anscheinend keine sauren Eigenschaften besitze, da sie nach Angabe der genannten Autoren von wässrigen Alkalien nur schwer und grösstentheils unter Zersetzung gelöst und auch von Natrium — selbst in siedender Benzol- und Toluollösung — nicht angegriffen werde. Daraus glaubte ich schliessen zu sollen, dass das Natriumsalz des Benzoylacetons sich gegen Benzoylchlorid wie $C_6H_5 \cdot C(ONa) \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$ resp. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH:C(ONa) \cdot CH_3$ verhält und demgemäss als Product der Benzoylirung einen Körper



liefert, dessen Constitution die neutrale Beschaffenheit erklärlich erscheinen lässt.

Um über die Eigenschaften des »Dibenzoylacetons« durch eigene Anschauung ins Klare zu kommen, habe ich dasselbe schon vor längerer Zeit durch Hrn. Dr. A. Smith³⁾ neu darstellen und sein Ver-

¹⁾ Diese Berichte 21, 1149 u. 1153.

²⁾ Diese Berichte 18, 2133.

³⁾ A. Smith, Inaugural-Dissertation. München 1889.

halten untersuchen lassen. Von der von Fischer und Bülow gegebenen Vorschrift sind wir dabei nur insofern abgewichen, als wir, um Reductionsprozesse zu vermeiden, das Natriumsalz aus dem Benzoylacetone nicht mittels metallischen Natriums, sondern durch Umsetzung mit Natriumäthylat bereiteten. Der durch Einwirkung von Benzoylchlorid darauf resultirende Körper entsprach in seinen Eigenschaften genau der Fischer-Bülow'schen Verbindung. Er schmolz (nach vorübergehendem Erweichen zwischen 80 u. 90°) bei 101—102°; von Natrium wurde er in ätherischer Lösung nicht merklich angegriffen. Auch die Analyse ergab vollkommene Bestätigung für die angenommene Formel $C_{17}H_{14}O_3$. Andererseits aber lehrte eine kurze Untersuchung, dass die Verbindung, statt der sauren Eigenschaften zu ermangeln, in der That eine recht starke Säure ist, eine viel stärkere als das Benzoylacetone. So wird sie von verdünnter Sodalösung leicht und mit gelber Farbe gelöst und kann dieser Lösung durch Ausäthern nicht entzogen werden; das beste Mittel, sie von mitentstandenen (regenerirtem) Benzoylacetone zu trennen, besteht eben darin, dass man das Rohproduct in Natriumcarbonat auflöst, mit Aether ausschüttelt und die Sodalösung durch lange andauerndes Einleiten von Kohlensäure ausfällt (in Natriumbicarbonat ist das Dibenzoylacetone nicht oder nur wenig löslich). Aus Kupferacetat und Ferriacetat treibt der Körper Essigsäure aus und giebt mit ersterem ein schönkrystallinisches Kupfersalz von hellhimmelblauer Farbe, mit letzterem ein ebenfalls gutkrystallinisches gelbröthliches Eisensalz.

Da hierdurch der Körper als eine Säure und zwar als eine erheblich stärkere wie das Benzoylacetone erkannt ist, liegt kein Grund mehr vor, ihm die Formel ¹⁾

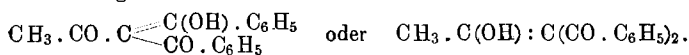


vorzuenthalten, welche ich auf Grund der vorliegenden Angaben damals glaubte ausschliessen zu sollen. Der sichere Beweis dafür, dass bei der Benzoylirung die neu eingeführte Benzoylgruppe an den Kohlenstoff tritt, konnte ferner dadurch erbracht werden, dass es gelang, das Dibenzoylacetone in Dibenzoylmethan und Essigsäure zu spalten.

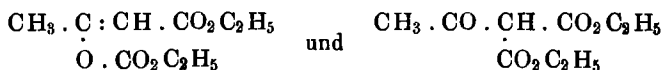
Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wandelt sich die Verbindung in ein Isomeres um, welches (nicht völlig scharf) bei etwa 109—112° schmilzt und in den meisten Lösungsmitteln viel schwerer löslich ist als die ursprüngliche Substanz.

Nachdem ich in früheren Untersuchungen gezeigt, dass bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther und

¹⁾ Beziehungsweise die tautomeren Formeln:



Natriumacetylaceton die Carboxäthylgruppe theils an den Kohlenstoff und theils an den Sauerstoff tritt, so dass beispielsweise im ersteren Falle neben einander die isomeren Körper



entstehen, ist ein solcher Verlauf der Reaction nach doppelter Richtung wohl auch bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natriumbenzoylaceton zu erwarten. Die Ausbeute an Dibenzoylaceton ist nicht gross und neben ihm werden beträchtliche Mengen eines nicht-sauren, alkaliunlöslichen, öligen Körpers gebildet, dessen Constitution vielleicht eine analoge ist wie die des Aethylcarbonats des Isoacetessigäthers. In einer späteren ausführlicheren Abhandlung gedenke ich noch auf diese Verhältnisse zurückzukommen.

361. Aug. Bischler: Ueber eine neue Synthese von Pyrazolderivaten.

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

W. Oser.

In der ersten Mittheilung ¹⁾ unter obigem Titel habe ich über die Entstehung der Diphenylpyrazolcarbonsäure aus Natriumphenacylacetessigester und Diazobenzolchlorid berichtet.

Auf meine Veranlassung hat Hr. Dr. W. Oser das weitere Studium dieser neuen Pyrazolsynthese unternommen, und ich erlaube mir, über die von ihm erhaltenen Resultate hier zu referiren.

Die Untersuchungen betreffen 1. die Reaction zwischen Phenacylacetessigester und *o*- oder *p*-Diazotoluolchlorid, 2. die Condensation des Diazobenzolchlorids mit Acetonyl- und Desylacetessigester. In allen diesen Fällen entstehen die erwarteten Pyrazolderivate.

Einwirkung von *p*-Diazotoluolchlorid auf Phenacylacetessigester.

Zu einer alkoholischen Lösung des Phenacylacetessigesters, dargestellt nach Paal aus 19.9 g Phenacylbromid, 2.3 g Natrium und 13.0 g Acetessigester, wurde Natriumalkoholat aus 2.3 g Natrium zugefügt und die Flüssigkeit unter guter Kühlung und fortwährendem Umrühren mit der berechneten Menge Diazotoluolchlorid versetzt. Die Mischung färbte sich intensiv roth und schied gegen das Ende der Reaction ein rothbraunes, zähes Oel ab. Nach einem halbstündigen Stehenlassen wurde sie mit einem grösseren Quantum Wasser ver-

¹⁾ Diese Berichte 25, 3143.