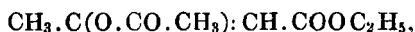


614. L. Claisen und E. Haase: Umlagerung des Acetophenon-  
O-Benzoats in Dibenzoylmethan.

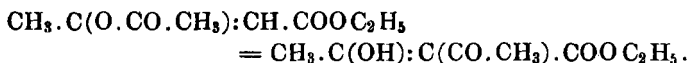
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 13. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

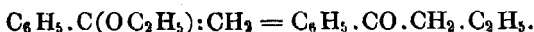
In früheren Arbeiten<sup>1)</sup> haben wir uns mit den *O*-Acylaten der 1.3-Ketonsäureester und der 1.3-Diketone beschäftigt. Zunächst fanden wir, dass diese Körper, als deren einfachsten Vertreter man den *O*-acetylierten Acetessigester,



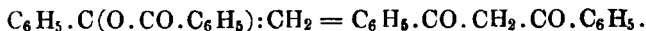
betrachten kann, sehr leicht und glatt durch Behandlung des betreffenden Ketonsäureesters oder Diketons mit Säurechloriden bei Gegenwart von tertiären Basen (Pyridin, Dimethylanilin, Antipyrin u. s. w.) zu erhalten sind. Sodann gelang es uns, diese *O*-Acylderivate durch gelindes Erwärmen mit alkalischen Agentien in die Alkalisalze der isomeren *C*-Acylderivate umzulagern, z. B.:



Von vornherein war es wahrscheinlich, dass die entsprechende Umlagerung sich auch bei den *O*-acetylierten Ketonen würde ausführen lassen. Hatte der Eine von uns<sup>2)</sup> doch für die *O*-alkylierten Ketone schon vor längerer Zeit festgestellt, dass sie beim Ueberhitzen in die *C*-alkylierten Ketone übergehen; *O*-Aethyl-Acetophenon z. B. lagerte sich beim Kochen unter Druck ziemlich vollständig in *C*-Aethyl-Acetophenon, also in Butyrophenon, um:



Dem entsprechend durfte auch bei den *O*-acetylierten Ketonen eine leichte Umwandlung in die *C*-acetylierten erwartet werden; *O*-Benzoyl-Acetophenon z. B. musste sich leicht in *C*-Benzoyl-Acetophenon, d. h. in Dibenzoylmethan, umlagern lassen:



Indessen waren solche Keton-*O*-Acylate damals noch nicht bekannt. Erst neuerdings hat Lees<sup>3)</sup> die interessante Beobachtung ge-

<sup>1)</sup> Claisen, Ann. d. Chem. 291, 106 und 110; 297, 2 (Anmerk.); Claisen und Haase, diese Berichte 33, 1242 und 3778 [1900]. Ueber Anwendung unseres Verfahrens der *O*-Acylierung der Ketonsäureester nach der Pyridinmethode vergl. auch Bouveault, Bull. Soc. chim. 27, 1160.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 2931 [1896].

<sup>3)</sup> Lees, Journ. Chem. Soc. 1903, 145; von einigen Aldehyden hat Lees ein gleiches Verhalten gegen Benzoylchlorid constatirt.

macht, dass einzelne hochsiedende Ketone (Methylnonylketon, Acetophenon u. s. w.) durch fortgesetztes Kochen mit Benzoylchlorid in derartige *O*-Benzoate,  $R.C(O.CO.C_6H_5):CH_2$ , verwandelt werden. Einen von diesen Körpern, das Acetophenon-*O*-Benzoat, haben wir nun zu einem diesbezüglichen Versuch benutzt und festgestellt, dass die erwartete Umlagerung bei ihm in der That ziemlich leicht eintritt.

Acetophenon-*O*-Benzoat,  $C_6H_5.C(O.CO.C_6H_5):CH_2$ .

Diese Verbindung, welche Lees als ein Oel beschreibt, wurde von uns in krystallisirtem Zustand erhalten. Den Angaben von Lees folgend, liessen wir 200 g Acetophenon mit der berechneten Menge Benzoylchlorid 10 Stunden lang unter Rückfluss lebhaft sieden und destillirten dann das unverändert gebliebene Keton und Säurechlorid unter vermindertem Drucke ab. Bei erneutem Kochen dieses Vorlaufs für sich trat wieder ziemlich viel Salzsäure auf, und ein weiteres Quantum von dem Benzoat wurde gebildet. Nachdem dies einige Male wiederholt worden war, betrug der gesammte höher siedende Rückstand 245 g. Zur Entfernung von möglicher Weise mitentstandener Benzoëssäure lösten wir das Oel in Aether und schüttelten es mit wässrigem Natriumcarbonat unter Eiskühlung gut durch. Dann wurde der Aether entfernt und das Oel bei 11 mm Druck rectificirt. Ein beträchtlicher Theil ging bei 190–200° über, das Meiste davon bei 192–194°. Aus dieser letzteren Fraction, einem hellgelben Oel, schieden sich bei längerem Stehen in der Winterkälte prächtige, farblose, flächenreiche Krystalle von dicktafeligem Habitus ab. Sie wurden abgesaugt, aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisirt und schmolzen dann bei 41°. Die Analyse ergab genaue Uebereinstimmung mit der von Lees für das Oel ermittelten Formel  $C_{15}H_{12}O_2$ :

0.2472 g Subst.: 0.7278 g  $CO_2$ , 0.1208 g  $H_2O$ .

$C_{15}H_{12}O_2$ . Ber C 80.36, H 5.36.

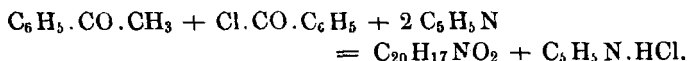
Gef. » 80.29, » 5.43.

Die Verbindung kann leicht wieder in ihre Componenten gespalten werden: in benzoësaures Kalium und Acetophenon durch Erwärmen mit wässrig-alkoholischem Kali; in Benzoëster und Acetophenon durch Erhitzen im Rohr mit Alkohol, dem etwas Natriumäthylat zugesetzt ist.

Weniger bewährte sich für die Darstellung des Acetophenon-*O*-Benzoats die Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin, die uns bei der *O* Benzoylirung der Ketonensäureester so gute Resultate ergeben hatte. Die Mischung von Keton, Säurechlorid und Pyridin (von Letzterem mehr als die berechnete Menge) wurde längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann, zur Beseitigung des entstandenen salzsauren Pyridins, mit Aether extrahirt. Den ätherischen Auszug

wuschen wir successive mit verdünnter Salzsäure und mit Sodalösung, trockneten ihn, dunsteten den Aether ab und unterwarfen das rückständige Oel der Rectification. Ein nicht unbeträchtlicher Theil, etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Acetophenons, ging unter 10 mm Druck bei 190—203° über; ein schärferer Siedepunkt wollte sich aber nicht einstellen, und ebenso wenig gelang es, das Oel zum Erstarren zu bringen. Angenscheinlich waren andere Körper (vielleicht Condensationsproducte des Acetophenons für sich) mit entstanden, welche die Reinabscheidung des *O*-Benzoats erschwerten.

Eine eigenthümliche Substanz ergab sich, als wir die Mischung von Acetophenon, Benzoylchlorid und Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur 6—7 Wochen lang stehen liessen. Auch hier wurde die dunkelbräunliche, durch ausgeschiedenes Pyridinchlorhydrat halb-feste Reactionsmasse so lange mit Aether digerirt, bis nichts mehr in denselben einging; darauf wurde der im Sonstigen wie oben behandelte ätherische Auszug freiwillig verdunsten gelassen. Aus dem verbleibenden Oel schieden sich gelbe Krystalle ab, welche durch Waschen mit etwas kaltem Methylalkohol und Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol leicht zu reinigen waren. Aus 100 g Acetophenon wurden 15 g von diesem Product gewonnen. Die Analyse ergab die Formel  $C_{20}H_{17}NO_2$ , der Körper war also durch Zusammentritt von je einem Molekül Acetophenon, Benzoylchlorid und Pyridin entstanden:



$C_{20}H_{17}NO_2$ . Ber. C 79.20, H 5.61, N 4.62.  
Gef. » 79.19, » 5.81, » 5.05.

Die Substanz bildet gelbe, kurze Prismen, schmilzt bei 110° und zersetzt sich oberhalb 230° unter Aufsieden und Verbreitung intensiven Pyridingeruchs. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether, gut umkrystallisirbar aus heissem Methyl- und Aethyl-Alkohol. Auffallender Weise wird die gelbe, alkoholische Lösung beim Kochen, namentlich auf Zügabe von etwas Wasser, nahezu farblos, wie auch die daraus sich abscheidende Krystallisation fast rein weiss ist; nach dem Abfiltriren und Trocknen gewinnen die Kryställchen aber bald die gelbe Farbe zurück. Eine Aenderung des Schmelzpunktes ist mit diesem vorübergehenden Farbwechsel nicht verbunden.

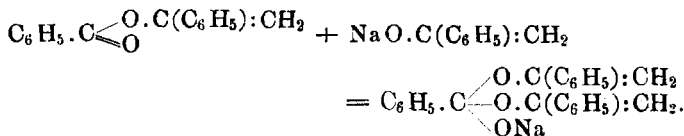
Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Substanz sehr rasch in Acetophenon, Benzoësäure und schwefelsaures Pyridin gespalten. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure tritt deutlich der Geruch nach Benzoylchlorid auf. Der Körper zerfällt also leicht

in die Componenten, aus denen er sich gebildet hat, zurück. Seiner Constitution nach könnte er eine Verbindung des Acetophenon-*O*-Benzoats mit einem Molekül Pyridin sein; indessen haben Versuche, ihn aus diesen beiden Bestandtheilen zusammensetzen, bis jetzt noch keinen Erfolg gehabt.

Das Verhalten dieses eigenthümlichen Additionsproductes soll noch eingehender untersucht werden; wir hoffen, dadurch einige Aufklärung zu gewinnen über die Rolle, welche das Pyridin bei der *O*-Acylierung der Ketonsäureester nach dem früher von uns mitgetheilten Verfahren spielt.

Umlagerung des Acetophenon-*O*-Benzoats in Dibenzoylmethan. 10 g von dem *O*-Benzoat wurden in dem 7-fachen Gewicht Benzol gelöst und nach Zugabe der berechneten Menge drahtförmigen Natriums auf dem Wasserbade erwärmt. Um die Reaction einzuleiten, wurde etwas Acetophenon zugesetzt. Nach einigen Stunden war das Natrium verschwunden und hatte sich Dibenzoylmethannatrium in reichlicher Menge als gelblich-weisser Brei abgeschieden. Das Salz wurde durch Zufügen von Wasser gelöst und die Benzolschicht noch einige Male erst mit Wasser und dann mit sehr verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt<sup>1)</sup>. Aus den vereinigten wässrig-alkalischen Lösungen wurde das Dibenzoylmethan mittels Kohlensäure gefällt. Nach Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol schmolz es bei 78° und zeigte alle ihm zukommenden Reactionen (Rothfärbung mit Eisenchlorid, Fällbarkeit durch Kupferacetat, Umwandlung durch Hydroxylamin in Diphenylisoxazol vom Schmp. 140—141°) in so charakteristischer Weise, dass von der Analyse Abstand genommen werden konnte. Die Ausbeute betrug circa 50 pCt. der Theorie.

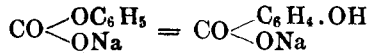
Von dem Vorgang bei dieser Umlagerung und von der Rolle, welche der Zusatz der kleinen Menge Acetophenon dabei spielt, kann man sich unter Anlehnung an die Ansicht Claisen's über die Bildung des Natracetessigesters<sup>2)</sup> folgende Vorstellung machen. Das zugefügte kleine Quantum Acetophenon wird zunächst in Acetophenonnatrium,  $C_6H_5 \cdot C(ONa):CH_2$ , verwandelt, und Letzteres lagert sich an das Carbonyl des Benzoyls des Acetophenon-*O*-Benzoats an:



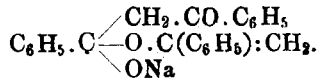
<sup>1)</sup> Vergl. hierzu Claisen, Ann. d. Chem. 291, 52.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 651 [1887]; 21, 1132, 1154 [1888]. — Ann. d. Chem. 281, 312 und 329; 297, 92.

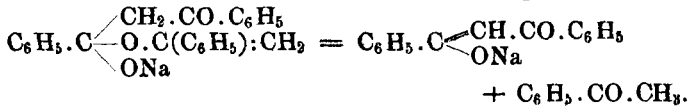
Alsdann klappt sich nach einem ähnlichen Mechanismus wie bei dem Uebergang des phenolkohlensauren Natriums in salicylsaures Natrium:



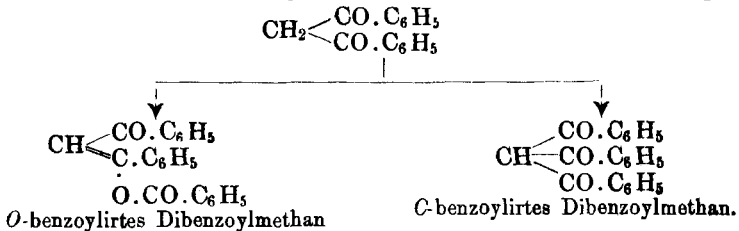
der eine der beiden sauerstoffgebundenen Acetophenonreste um unter Kohlenstoffbindung und Bildung von:



Aus diesem letzteren Complex wird durch Abspaltung von Acetophenon (das nun auf's neue durch das vorhandene Natrium in Acetophenonnatrium verwandelt wird und so wieder in die Reaction eintritt), schliesslich Natrium-Dibenzoylmethan erzeugt<sup>1)</sup>:



Im Anschlusse an die vorbeschriebenen Versuche hat Hr. Dr. A. Behre<sup>2)</sup> auf unsere Veranlassung noch die *O*-Benzoylirung des Dibenzoylmethans ausgeführt. Sie kann leicht durch die Behandlung dieses Diketons mit Benzoylchlorid und Pyridin bewirkt werden, während die Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Dibenzoylmethans nach den früheren Untersuchungen von Claisen<sup>3)</sup> ausschliesslich das *C*-Benzoylderivat, d. h. Tribenzoylmethan, ergibt:



<sup>1)</sup> In ähnlicher Weise könnte, mit einer geringen Modification der früheren Ansicht, auch die Natracetessigester-synthese als in den folgenden Phasen verlaufend gedacht werden: 1. Entstehung von  $\text{CH}_3\text{.C(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{ONa}$ ; 2. Uebergang desselben durch Alkoholabgabe in  $\text{CH}_2\text{:C(OC}_2\text{H}_5\text{)ONa}$ ; 3. Addition des Letzteren in derselben Weise, wie es früher für das Natriumäthylat angenommen wurde, an das Carbonyl eines zweiten Moleküls Essigester; 4. Umlagerung des so gebildeten Complexes unter Alkoholaustritt (ähnlich wie in den obigen Schemata) in Natracetessigester. — Die zur Zeit von Nef geäusserte Ansicht, dass an intermediär entstandenes  $\text{CH}_2\text{:C(OC}_2\text{H}_5\text{)ONa}$  Essigester sich in Form von H und  $\text{.CH}_2\text{.COOC}_2\text{H}_5$  addirt, ist völlig unhaltbar, weil diese Erklärung bei anderen, zweifellos analogen Vorgängen (z. B. bei der Condensation von Benzöester mit Essigester zu Benzoylessigester) versagt.

<sup>2)</sup> Vergl. dessen Inauguraldissertation, Kiel 1901, S. 34.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 291, 90.

*O*-Benzoat des Dibenzoylmethans. Dibenzoylmethan (1 Mol.) wurde in Pyridin (2 Mol.) gelöst und nach Zusatz von Benzoylchlorid (2 Mol.) 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Auf nachherige Zugabe von Eiswasser und Aether schied sich ein gelber, krystallinischer Körper aus, welcher abgesaugt und mit verdünnter Natronlauge gewaschen wurde. Durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol wurde er in schwefelgelben Blättchen und kleinen Täfelchen vom Schmp. 108–109° erhalten. Er ist unlöslich in verdünnten Alkalien und wird in alkoholischer Lösung von Eisenchlorid nicht gefärbt. Die Ausbeute betrug 80–90 pCt. der Theorie.

0.2228 g Sbst.: 0.6559 g CO<sub>2</sub>, 0.0989 g H<sub>2</sub>O. — 0.129 g Sbst.: 0.3793 g CO<sub>2</sub>, 0.0562 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 80.49, H 4.88.

Gef. » 80.28, 80.20, » 4.93, 4.84.

Wird dieses Benzoat mehrere Stunden auf 230–240° erhitzt, so sublimirt Benzoësäure heraus, und es hinterbleibt eine Substanz, die sich durch Digeriren mit warmem Alkohol und Umkrystallisiren des Ungelösten aus siedendem Aceton in sehr kleinen, weissen Kryställchen vom ungefähren Schmp. 225–230° gewinnen lässt. Wir hatten diesen Körper früher für Tribenzoylmethan gehalten, welches bei annähernd derselben Temperatur schmilzt<sup>1)</sup> und sich ja auch in diesem Falle durch Verschiebung des Benzoyls vom Sauerstoff an den Kohlenstoff leicht hätte bilden können. Da eine diesbezügliche Notiz auf Grund einer brieflichen Mittheilung in eine Abhandlung von W. Wislicenus<sup>2)</sup> übergegangen ist, möchten wir nicht säumen, die Sache dahin richtig zu stellen, dass der fragliche Körper die Zusammensetzung des Tribenzoylmethans (80.49 pCt. C und 4.88 pCt. H) nicht besitzt; bei mehreren Analysen wurden im Mittel 86.90 pCt. C und 5.10 pCt. H gefunden. Die Substanz scheint hiernach aus dem Dibenzoylmethan-*O*-Benzoat durch Austritt von einem Molekül Benzoësäure entstanden zu sein; die durch diesen Vorgang sich ergebende Formel C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sup>3)</sup> würde 87.38 pCt. C und 4.85 pCt. H verlangen.

Durch die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche ist die Reihe der Körper, welche aus dem monobenzoylirten Methan — dem Acetophenon — durch fortschreitende Benzoylirung entstehen, zum Abschluss gekommen. Wie man sieht, hat dieses anscheinend so einfache Problem sich immer mehr complicirt, je tiefer man in die diesbezüglichen Verhältnisse eingedrungen ist. Noch vor etwa 12 Jahren,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 291, 93.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 34, 218 [1901].

<sup>3)</sup> Oder eines Polymeren (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O)<sub>x</sub>.

ehe der Eine von uns an die Untersuchungen über die Acylierung der Ketone herantrat. hielt man mit der Reihe:

- I.  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Monobenzoylmethan;
- II.  $\text{CH}_2(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Dibenzoylmethan;
- III.  $\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3$ , Tribenzoylmethan;
- IV.  $\text{C}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4$ , Tetrabenzoylmethan,

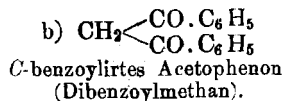
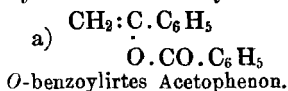
die Zahl der Benzoylderivate des Methans für erschöpft. Jetzt weiss man — oder muss es doch nach den zahlreichen, auf seine Darstellung gerichteten Versuchen für sehr wahrscheinlich halten —, dass Körper IV (das eigentliche Tetrabenzoylmethan) überhaupt nicht existenzfähig ist<sup>1)</sup>. Andererseits hat sich die Zahl der aus dem Acetophenon durch fortschreitende Benzoylierung gewinnbaren Derivate von den damals angenommenen dreien auf sechs erhöht. Durch zwei von einander unabhängige Ursachen wird diese Complication hervorgerufen: 1. dadurch, dass das Benzoyl, das in das mono-, di- oder tri-benzoylirte Methan neu eintritt, sich entweder an den Sauerstoff oder an den Kohlenstoff begeben kann (Gegensatz von *O*-Benzoyl- und *C*-Benzoyl-Derivat); 2. durch die von Claisen<sup>2)</sup> entdeckte Differenzirung der Di- und Triketone in die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Formen (Gegensatz von Diketo- bzw. Triketo-Form zu Ketoenol- bzw. Diketoenol-Form). Unter Beachtung dieser beiden Gesichtspunkte lassen sich die im vorliegenden Falle gegebenen Isomerien leicht und übersichtlich in folgender Weise entwickeln:

#### I. Monobenzoylmethan (Acetophenon).

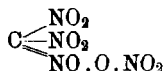
In freiem Zustand nur als Keton,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , nicht als Enol, bekannt. Die Enolform  $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  ist nur in Derivaten vertreten, nämlich 1. in den Claisen'schen Alkyläthern<sup>3)</sup>, z. B.  $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , und 2. in Acylderivaten, z. B. dem Leeschen *O*-Benzoat,  $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

#### II. Benzoylirtes Monobenzoylmethan.

Die Benzoylierung führt, je nach den Bedingungen, zu dem *O*-Benzoyl- oder *C*-Benzoyl-Derivat:



<sup>1)</sup> Was wohl überhaupt für die tetraacylirten Methane,  $\text{C}(\text{CO} \cdot \text{R})_4$ , gilt. Auch für das meist als  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  betrachtete Tetranitromethan scheint nach dessen Verhalten die Formel



nicht ganz ausgeschlossen.

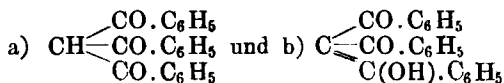
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 114 [1894]; Ann. d. Chem. 277, 184, und 291, 25.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 1006 und 2932 [1896]; 31, 1020 [1898].

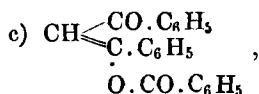
a) Aus Acetophenon durch Kochen mit Benzoylchlorid; b) aus Acetophenon durch Behandlung mit Natrium und Benzoesäureester. a) kann durch Verschiebung des Benzoyls in b) umgelagert werden.

### III. Benzoylirtes Dibenzoylmethan.

Die *C*-Benzoylierung (Einwirkung von Benzoylchlorid auf Natrium-Dibenzoylmethan) ergibt Tribenzoylmethan, von welchem Claisen<sup>1)</sup> neben der schon länger bekannten  $\beta$ -Form (Triketoform) noch die sehr labile  $\alpha$ -Form (Diketoenolform) kennen lehrte:



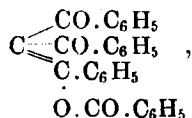
Das diesen beiden isomere Dibenzoylmethan-*O*-Benzooat,



wird glatt bei der Behandlung des Diketons mit Pyridin und Benzoylchlorid gebildet. Die Umlagerung des Letzteren in Tribenzoylmethan ist noch nicht ausgeführt worden, dürfte aber nach bekannten Analogien (vergl. die Umlagerung der *O*-acylirten Ketonsäureester in die *C*-acylirten) durch passende Reactionen wohl zu bewirken sein.

### IV. Benzoylirtes Tribenzoylmethan.

Aus Tribenzoylmethan wird bei der Benzoylierung unter allen Bedingungen (also auch bei Anwendung des Natriumsalzes) das *O*-Benzooat,



nie das isomere *C*-Benzoylderivat [das eigentliche Tetrabenzoylmethan,  $\text{C}(\text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_4$ ] gebildet. Das Letztere scheint daher, wie schon bemerkt, nicht existenzfähig zu sein.

Im ganzen bestätigen diese Verhältnisse die frühere Regel<sup>2)</sup>, dass bei den acylirten Methanen,  $\text{CH}_3(\text{CO} \cdot \text{R})$ ,  $\text{CH}_2(\text{CO} \cdot \text{R})_2$  und  $\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{R})_3$ , die Neigung zur Bildung der Enolform bzw. von Derivaten derselben mit der Zahl der vorhandenen Acyle wächst.

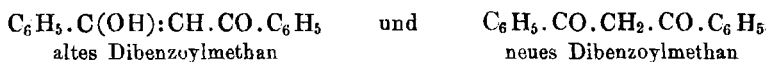
Ungewiss bleibt nur noch die Formel des Dibenzoylmethans, von dem sich (wie bei den meisten 1.3-Diketonen) nicht mit Sicher-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 291, 93.

<sup>2)</sup> Claisen, Ann. d. Chem. 277, 206.



heit sagen lässt, ob es  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$  ist. Von erheblichem Interesse für diese Frage sind die vor einigen Jahren erfolgten Mittheilungen von J. Wislicenus<sup>1)</sup> über ein neues »Dibenzoylmethan«, welches aus Benzylidenacetophenondibromid bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht. Es hat denselben Schmelz- und Siede-Punkt, wie das schon länger bekannte Isomere und kann durch zahlreiche Reactionen in dieses oder in Derivate desselben umgewandelt werden, während der umgekehrte Uebergang anscheinend nicht möglich ist. Hauptunterschied ist das Verhalten gegen Eisenchlorid — die neue Substanz giebt damit keine Färbung — und gegen verdünnte, wässrige Alkalien, von denen nur das »alte« Dibenzoylmethan, nicht das »neue«, gelöst wird. Könnte man hiernach geneigt sein, zwischen den beiden Körpern die Formelbeziehung



anzunehmen, so zeigen sich wieder andere Züge, die nicht recht in das Bild, das man bis jetzt von dem Verhalten solcher Isomerenpaare gewonnen hat, hineinpassen. Auffallend z. B. ist, dass jeder der beiden Körper völlig unverändert destillirt, während in den sonstigen Fällen durch Erwärmen eine Umwandlung nach der einen oder der anderen Richtung hervorgerufen wird. Deshalb glaubt J. Wislicenus, für das neue Isomere neben der obigen Formel auch die eines Phenylbenzoyläthylenoxyds,  $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ , in Betracht ziehen zu



sollen. Klarheit hierüber wird erst durch weitere Untersuchungen zu gewinnen sein.

#### 615. O. Hauser und L. Vanino: Ueber das Wismuthchloridpyridin.

(Eingegangen am 28. October 1903.)

Vor längerer Zeit beschrieben wir einige Versuche über Verbindungen des Wismuthchlorids mit Basen der aromatischen Reihe. Diese Verbindungen sind im allgemeinen schwer löslich, zeigen starke, hydrolytische Empfindlichkeit, und ihre complexe Natur ist nur wenig

<sup>1)</sup> J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 303, 219 und die Inauguraldissertationen von Löwenheimer und Wells, Leipzig 1890 und 1897.