

und Ligroin wurde sie in sehr kleinen, hellgelben Blättchen erhalten. Schmp. 156—157° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist in Alkohol und Äther schwer, in Benzol ziemlich leicht löslich und gibt die Liebermannsche Reaktion.

0.1851 g Sbst.: 0.4867 g CO₂, 0.0961 g H₂O. — 0.1125 g Sbst.: 11.8 ccm N (21°, 768 mm).

C₂₈H₂₆O₃N₄. Ber. C 72.07, H 5.62, N 12.02.

Gef. » 71.71, » 5.81, » 12.31.

γ-Phenyl-*α*-anisyl-*γ*-[*N*²-phenyl-*N*³-benzyliden-hydrazino]-*α*-keto-*β*-oxy-propan-Phenylhydrazon (XII.).

1 g der Verbindung X wurde mit Alkohol und 0.25 g Benzaldehyd erwärmt, bis sich die Substanz gelöst hatte. Dann wurde wenig Benzol zugesetzt. Beim Abkühlen schied sich die Verbindung aus und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildete farblose Nadeln vom Schmp. 141°, die in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol leicht löslich waren.

0.1981 g Sbst.: 0.5654 g CO₂, 0.1088 g H₂O. — 0.1266 g Sbst.: 11.2 ccm N (14°, 762 mm).

C₃₅H₃₂O₂N₄. Ber. C 77.74, H 5.97, N 10.37.

Gef. » 77.84, » 6.15, » 10.55.

Upsala, Universitätslaboratorium.

297. Sven Bodfors: Zur Kenntnis der aromatischen Oxidverbindungen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

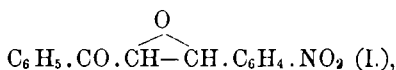
Das von Claisen und Darzens ausgearbeitete Verfahren, Glycidsäureester darzustellen, hat jüngst von Widman¹⁾ eine Verallgemeinerung erfahren, die ihn zur Entdeckung des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans, des lange vergeblich gesuchten Isomeren des Dibenzoylmethans, führte.

Die Verfolgung eines Teiles seiner Untersuchungen hat er mir gütigst überlassen, und ich möchte hier die Gelegenheit benutzen, meinem geehrten Lehrer Prof. O. Widman für seine hilfreichen Ratschläge und seinen freundlichen Beistand meinen besten Dank zu sagen.

¹⁾ A. 400, 86 [1913]; B. 49, 477 [1916]; vgl. auch S. 2778 dieses Heftes.

Diese Untersuchung, die in erster Linie das Ziel hatte, die Reichweite der Reaktion zwischen Aldehyden und ω -Brom-acetophenon herauszufinden, ergibt, daß lange nicht alle Aldehyde dieser Kondensation fähig sind. Obgleich keine Gesetzmäßigkeiten gefunden sind, geht hervor, daß die Gegenwart eines Halogenatoms oder einer Nitrogruppe die Reaktion stark begünstigt.

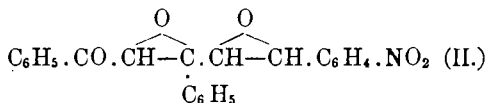
Das beste Resultat ist bisher mit dem *m*-Nitro-benzaldehyd gewonnen worden. Seine Kondensation mit ω -Brom-acetophenon führt zu dem Benzoyl-*m*-nitrophenyl-oxidoäthan,



dessen Reaktionsverhältnisse ich nach mehreren Richtungen hin untersucht habe.

Ketone reagieren mit ω -Brom-acetophenon im allgemeinen nicht. Die Oxidverbindungen selbst machen jedoch von dieser Regel eine merkwürdige Ausnahme, da der Keto-Sauerstoff hier leicht beweglich ist und das Entstehen eines neuen Oxidringes gestattet.

So erhält man aus der obigen Verbindung einen Körper, dem die Konstitution



zuzuschreiben ist.

In ähnlicher Weise kann man aus Benzoyl-phenyl-oxidoäthan und ω -Brom-acetophenon zu dem unsubstituierten Diglycid gelangen; seine Bildung verläuft jedoch viel träger, als die des Nitro- oder Chlorderivats. Unter etwas veränderten Bedingungen ist es mir jedoch gelungen, das Diglycid in größeren Mengen zu erhalten. Darüber wird später berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Benzoyl-*m*-nitrophenyl-oxidoäthan (I.).

40 g ω -Brom-acetophenon und 30 g *m*-Nitro-benzaldehyd (1 Mol. von jedem) werden in ungefähr 400 ccm Alkohol gelöst. Hierzu setzt man bei Zimmertemperatur tropfenweise unter lebhaftem Umschütteln eine aus 4.6 g Natrium bereitete Alkoholatlösung hinzu. Bald beginnt ein krystallinischer Niederschlag zu entstehen, der bei fortgesetztem Alkoholat-Zusatz sich stark vermehrt, so daß die Reaktionsmischung zu einem Brei erstarrt.

Es ist für das glückliche Gelingen der Reaktion notwendig, daß das Umschütteln genügend energisch und ohne Unterbrechung fortgesetzt wird,

so daß die Alkoholatlösung schnell genug durchgemischt wird, weil die Lösung sich sonst bald braun färbt. Man vermeidet dies, wenn man die Lösung ab und zu mit Alkohol verdünnt.

Ist alles Alkoholat zugesetzt, säuert man die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure an, um einen etwaigen Überschuß von Alkali zu entfernen. (Die benutzten Brom-acetophenon-Präparate sind oft nicht ganz rein gewesen, so daß bei Verwendung von genau berechneten Mengen ein kleiner Überschuß von Alkali erhalten wird.)

Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Präparat ist für die weiteren Untersuchungen genügend rein.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 118°. Ausbeute 80 % der Theorie.

Das Glycid ist aller Wahrscheinlichkeit nach dimorph. Läßt man eine in der Wärme gesättigte Alkohollösung sich langsam abkühlen, so fällt die Substanz in Gestalt dünner, schillernder Blättchen aus, die sich unter dem Mikroskop als schief abgeschnittene Prismen erweisen. Wird die Lösung dagegen schnell abgekühlt, so bekommt man lange, zusammengefilzte Nadeln. Beide Modifikationen zeigen denselben Schmelzpunkt.

0.1228 g Sbst.: 0.3021 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.1763 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 754 mm). — 4.268 mg Sbst. (nach Pregl): 10.50 mg CO₂, 1.55 mg H₂O.

C₁₅H₁₁O₄N. Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.21.
Gef. » 67.09, 67.10, » 4.35, 4.06, » 5.13.

Die Verbindung ist schwer löslich auch in siedendem Methyl- und Äthylalkohol, etwas leichter in Eisessig und Benzol, leicht löslich in Chloroform und Aceton.

Benzoyl-*p*-nitrophenyl-oxidoäthan.

Die Verbindung wird dem *meta*-Derivat analog dargestellt. 5 g ω -Brom-acetophenon werden in Alkohollösung mit 3.7 g *p*-Nitrobenzaldehyd durch Zusatz einer aus 0.57 g Natrium bereiteten Alkoholatlösung kondensiert. Ausbeute 5 g. Krystallisiert in farblosen Blättchen, die bei 148° schmelzen.

0.1733 g Sbst.: 0.4279 g CO₂, 0.0680 g H₂O. — 0.1699 g Sbst.: 7.8 ccm N (16°, 743 mm).

C₁₅H₁₁O₄N. Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.21.
Gef. » 67.34, » 4.39, » 5.30.

Die Verbindung löst sich in denselben Solvenzien wie das *meta*-Derivat, doch noch etwas schwerer.

Benzoyl-*p*-chlorphenyl-oxidoäthan.

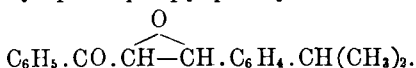
5 g ω -Brom-acetophenon und 4.5 g *p*-Chlor-benzaldehyd (statt ber. 3.5 g. Nimmt man eine berechnete Menge, bildet sich etwas von dem Diglycid.) werden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.57 g Natrium in Alkohol versetzt. Dann wird die Reaktionsmischung mit Essigsäure schwach angesäuert und unter Umschütteln tropfenweise mit Wasser verdünnt. Dabei fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wird.

Das Glycid schießt in großen, dünnen Tafeln an, die bei 79—80° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1831 g Sbst.: 0.4661 g CO₂, 0.0727 g H₂O, 0.0246 g Cl.

C₁₅H₁₁O₂Cl. Ber. C 69.60, H 4.29, Cl 13.71.

Gef. » 69.43, » 4.44, » 13.43.

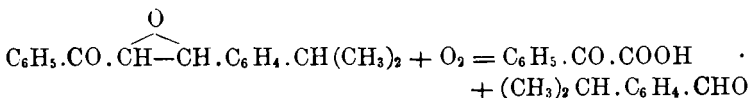
Benzoyl-*p*-isopropylphenyl-oxidoäthan,

19.9 g ω -Brom-acetophenon und 16 g Cuminol (ber. 14.8 g) werden in Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis während anderthalb Stunden tropfenweise mit einer aus 2.3 g Natrium bereiteten Alkoholatlösung versetzt. Die Lösung bleibt die ganze Zeit ganz klar, nahm aber gegen Ende der Operation eine weinrote Farbe an. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich ein weißer Niederschlag abgesetzt, der (neben etwas Bromnatrium) aus einer organischen Verbindung bestand. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade konzentriert und mit Wasser gefällt. Es fiel ein gelbes Öl aus, das mit Wasserdampf destilliert wurde, solange unverändertes Cuminol entwich. Der Rest wurde in kochendem Methylalkohol gelöst. Beim Abkühlen fiel eine schmierige Krystallmasse aus, die mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde, wobei der Schmelzpunkt von 60°—70° stieg. Die Verbindung war von anhaftendem »Brom-diphenacyl« noch bromhaltig, konnte aber auf diese Weise nicht weiter gereinigt werden. Sie wurde dann in Ligroin gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis sie ganz abgedampft war. Im Rückstand konnten jetzt zwei Substanzen unterschieden werden: teils lange Krystallnadeln, die aus »Bromdiphenacyl« bestanden, teils Krystallbälle, die eine bromfreie Verbindung darstellten. Die letzteren konnten mechanisch ausgelesen werden. Schmp. 76°.

0.1849 g Sbst.: 0.5378 g CO₂, 0.1140 g H₂O. — 0.1706 g Sbst.: 0.5057 g CO₂, 0.1075 g H₂O.

$C_{18}H_{18}O_2$. Ber. C 81.17, H 6.82.
Gef. » 81.17, 80.84, » 6.90, 7.05.

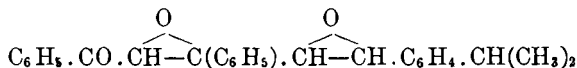
Die Verbindung ist nach etwa 2-jährigem Aufbewahren in eine gelbe, klebrige Masse verwandelt, die stark nach Cuminol riecht. Die Reaktion ist mutmaßlich nach folgender Gleichung verlaufen:



Es hätte sich also Benzoyl-ameisensäure gebildet. In der Tat gibt das Produkt die charakteristische Claisensche Reaktion¹⁾ mit Thiophen-haltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure.

Der von der oben beschriebenen Verbindung abfiltrierte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, worin er leicht löslich ist. Er scheidet sich daraus in langen, drahtfeinen, seideglänzenden Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 129° ab.

Die analytisch ermittelte Zusammensetzung der Substanz unterscheidet sich kaum von der der obigen Oxidoverbindung; sie ist jedoch nicht als ein Isomeres, sondern in Analogie mit den unten beschriebenen Körpern als ein Diglycid, also 1.3-Diphenyl-5-[*p-i*-propyl-phenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1),

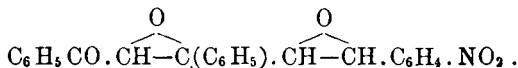


aufzufassen.

0.1415 g Sbst.: 0.4209 g CO_2 , 0.0837 g H_2O . — 0.1397 g Sbst.: 0.4152 g CO_2 , 0.0768 g H_2O .

$C_{26}H_{24}O_3$. Ber. C 81.21, H 6.29.
Gef. » 81.12, 81.06, » 6.62, 6.16.

1.3-Diphenyl-5-[*m*-nitrophenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1),



20 g *m*-Nitrophenyl-benzoyl-oxidoäthan und 14.9 g ω -Brom-acetophenon wurden in einer Mischung von 150 ccm Aceton und 40 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung dann langsam unter lebhaftem Umschütteln tropfenweise mit einer Lösung von 1.7 g Natrium in geringster Menge Alkohol versetzt. Sobald das Reaktionsgemisch dauernd alkalisch reagierte — was der Bildung des »Brom-

¹⁾ B. 12, 1505 [1879].

diphenacyls« zufolge nach Zusatz von etwa drei Vierteln der Äthylatlösung eintritt —, wurde mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert. Nach einigen Stunden filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol und Wasser. Ausbeute 10 g.

Löst man die Krystalle in heißem Essigäther und läßt die Lösung sich langsam abkühlen, bis sie lauwarm geworden ist, so erhält man nach raschem Absaugen des Niederschlages weiße, schillernde Krystallblättchen, die scharf bei 207° (korr.) schmelzen.

Die Mutterlauge scheidet nach weiterer Abkühlung drahtfeine Krystallnadelchen mit einem Schmelzpunkt von ca. 170° ab. Der Schmelzpunkt ist nie ganz scharf wegen einer unvermeidlichen Beimischung der höher schmelzenden Körper, in welche die leichter schmelzende Substanz leicht umgewandelt wird. Diese Umwandlung bewirkt man am leichtesten durch Kochen der Essigätherlösung während einiger Minuten.

Ob hier nur eine physikalische Isomerie (Monotropie) oder eine *cis-trans*-Isomerie in Analogie mit dem einfachen Butadiendioxyd¹⁾ vorliegt, kann gegenwärtig nicht entschieden werden.

Analyse der bei 207° schmelzenden Modifikation:

0.1829 g Subst.: 0.4793 g CO₂, 0.0730 g H₂O. — 0.3247 g Subst.: 10.1 ccm N (17°, 763 mm).

C₂₃H₁₇O₅N. Ber. C 71.30, H 4.42, N 3.62.

Gef. » 71.47, » 4.47, » 3.68.

Die Verbindung ist auch in siedendem Essigäther, Aceton, Eisessig und Alkohol schwer, in Benzylalkohol ziemlich leicht löslich.

Einfacher läßt sich die Verbindung direkt aus *m*-Nitro-benzaldehyd und ω -Brom-acetophenon darstellen, wobei natürlich das Benzoylnitrophenyl-oxidoäthan als intermediäres Produkt auftritt.

15.1 g Nitro-benzaldehyd und 39.8 g Brom-acetophenon werden in 150 ccm Aceton gelöst und mit einer Natriumalkoholatlösung bis zu alkalischer Reaktion versetzt und dann wie oben behandelt. Ausbeute 10.5 g.

1.3-Diphenyl-5-[*p*-chlorphenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentan-1).

* In einer Mischung von 25 ccm Aceton und 25 ccm Alkohol werden 4.2 g *p*-Chlor-benzaldehyd und 11.9 g ω -Brom-acetophenon gelöst und bis zu alkalischer Reaktion mit einer Alkoholatlösung versetzt. Dann säuert man mit Essigsäure an und filtriert nach einigen Stunden den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Löst man diesen in siedendem Essigäther, so erhält man beim Abkühlen feine, weiße Nadelchen, die aber beim Stehen über Nacht unter der

¹⁾ Przybytek, B. 17, 1092 [1884]; Griner, C. r. 117, 553.

Mutterlauge sich in sehr gut ausgebildete, kompakte, stark lichtbrechende Krystalle verwandeln. Beide Modifikationen schmelzen bei 171°.

0.1806 g Subst.: 0.4862 g CO₂, 0.0736 g H₂O, 0.0172 g Cl.

C₂₃H₁₇O₃Cl. Ber. C 73.29, H 4.55, Cl 9.42.

Gef. » 73.42, » 4.56, » 9.36.

Wie das Nitroderivat, läßt sich auch diese Verbindung aus dem einfachen Glycid darstellen. 1 g Benzoyl-*p*-chlorphenyl-oxidoäthan und 0.8 g ω -Brom-acetophenon wurden in Alkohollösung kondensiert. Ausbeute 0.3 g. — Das Glycid ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Verhalten der Glycide gegen Jodwasserstoff.

Darzens¹⁾ hat beobachtet, daß die Glycidsäureester mit Jodwasserstoff reagieren unter Eliminierung des Oxido-Sauerstoffs und Bildung einer doppelten Bindung. Wie ich gefunden habe, ist diese Reaktion bei den vorliegenden Verbindungen außerordentlich empfindlich und verläuft glatt auch bei einer so geringen Konzentration des Jodwasserstoffs, wie sie in einer Auflösung von Jodkalium in Eisessig vorliegt.

m-Nitrobenzal-acetophenon, C₆H₅.CO.CH:CH.C₆H₄.NO₂.

Ist schon von Sorge²⁾ durch Einwirkung von *m*-Nitro-benzaldehyd auf Acetophenon bei Gegenwart von Natronlauge erhalten worden.

Benzoyl-*m*-nitrophenyl-oxidoäthan wird mit Eisessig übergossen, ein Überschuß von festem Jodkalium hinzugefügt und die Lösung dann einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Wasser gefällt und mit schwefliger Säure entfärbt. Der rein weiße Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 143—144°.

0.1519 g Subst.: 0.3957 g CO₂, 0.0624 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₃N. Ber. C 71.15, H 4.35.

Gef. » 71.06, » 4.60.

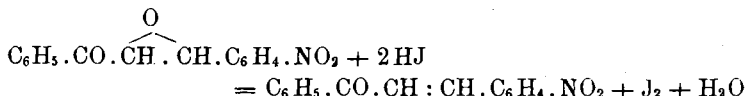
Eine Mischprobe mit einem nach Sorge dargestellten Präparat zeigt ebenfalls die Identität.

Ich habe die Reaktion quantitativ verfolgt und arbeitete dabei in mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzröhren, die ungleich lange in einem kochenden Wasserbade erhitzt wurden. Nach Öffnen der Röhre

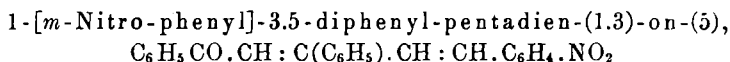
¹⁾ C. r. 150, 1245.

²⁾ B. 35, 1068 [1902].

wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Ich fand dabei, daß die Reaktion im Sinne der Gleichung:



nicht quantitativ, aber immer in derselben Weise verläuft. Das Verhältnis $\frac{\text{Gef. Jod}}{\text{Ber. Jod}}$ ist innerhalb der Versuchsfehler konstant und gleich 0.88, wenn die Erhitzungsdauer von 2–30 Minuten variierte. Erhitzt man weiter, so fängt die gefundene Jodmenge an, wieder abzunehmen



5 g »Nitrodiglycid« und 8 g Jodkalium wurden mit 50 ccm Eisessig 10 Minuten lang gekocht. Nach Stehen über Nacht wurden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und, um überschüssiges Jodkalium zu entfernen, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 251° (korr.). Ausbeute 1 g.

Die Verbindung schießt in hellgelben Krystallen an, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. 1 g fordert zur Auflösung fast 300 ccm kochenden Eisessig.

0.1574 g Sbst.: 0.4463 g CO₂, 0.0668 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 6.5 ccm N (17°, 757 mm).

C₂₃H₁₇O₃N. Ber. C 77.70, H 4.82, N 3.94.

Gef. » 77.33, » 4.75, » 3.77.

Die Mutterlauge, aus der die obige Verbindung gewonnen war, wurde mit Wasser gefällt und mit schwefliger Säure entfärbt. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, der in allen geprüften organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin spielend leicht löslich ist. Er wurde in Äther gelöst, eine geringe Menge einer unschmelzbaren organischen Verbindung abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Es bleibt ein braungefärbtes Öl zurück, das, wenn es mit Methylalkohol, dem etwas Essigäther beigemischt ist, gekocht wird, sich in eine krystallinische Substanz umwandelt. Diese wird zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert.

Werden alle diese Operationen im Dunkeln oder bei schwacher künstlicher Beleuchtung ausgeführt, so ist das reine Präparat schön rosarot gefärbt ¹⁾, welche Farbe sich bei Licht in eine citronengelbe umwandelt. Diese Reaktion ist sehr empfindlich. Die Farbe geht im Dunkeln (wenigstens binnen einiger Wochen) nicht wieder zurück.

¹⁾ Über die Farbe der Butadiene vergl. Stobbe, A. 349, 341.

Die Verbindung schmilzt bei 215° (korr.). Über den Schmelzpunkt erhitzt, wandelt sie sich in das oben beschriebene Isomere um. Impft man jetzt die Schmelze mit einem Körnchen dieses Isomeren, so erstarrt sie bald, um bei fortgesetztem Erhitzen wieder bei 251° zu schmelzen. Dieselbe Umwandlung erreicht man durch Kochen der Eisessiglösung. — Es liegt hier wahrscheinlich in Analogie mit anderen Butadienen ein Fall von *cis-trans*-Isomerie vor.

0.1672 g Sbst.: 0.4772 g CO₂, 0.0732 g H₂O. — 0.3783 g Sbst.: 13.0 ccm N (17°, 751 mm).

C₂₃H₁₇O₃N. Ber. C 77.70, H 4.82, N 3.94.

Gef. » 77.84, » 4.90, » 3.99.

1-[*p*-Chlor-phenyl]-3.5-diphenyl-pentadien-(1.3)-on-(5),
C₆H₅.CO.CH:C(C₆H₅).CH:CH.C₆H₄.Cl,

ist wie das Nitroderivat darzustellen. 1 g des Diglycids wird mit 75 ccm Eisessig versetzt, 2 g Jodkalium zugegeben und die Lösung dann 15 Minuten lang gekocht. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag abgenutscht und nach dem Waschen mit Wasser aus Benzol umkrystallisiert. Beim Abkühlen fällt die Verbindung in Gestalt weißer, zusammengefilzter Krystallnadelchen aus, deren Menge beim Verdünnen der Lösung mit etwas Alkohol sich noch weiter vermehrt. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 263° (korr.).

0.1535 g Sbst.: 0.4525 g CO₂, 0.0653 g H₂O, 0.0156 g Cl.

C₂₃H₁₇OCl. Ber. C 80.09, H 4.97, Cl 10.29.

Gef. » 80.40, » 4.76, » 10.16.

Die oben erhaltene Eisessig-Mutterlauge wird mit Wasser gefällt und mit Schwefeldioxyd entfärbt. Der gelbe Niederschlag ist in Methylalkohol sehr leicht löslich. Wird die Lösung einige Minuten gekocht, so setzt sie nach und nach kleine gelblichweiße Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 190° (korr.) schmelzen. Dabei wandelt sich die Verbindung genau wie das entsprechende Nitroderivat in die höher schmelzende Modifikation um, und die geimpfte Schmelze erstarrt, um bei 263° sich wieder zu verflüssigen.

0.2065 g Sbst.: 0.6042 g CO₂, 0.0881 g H₂O, 0.0211 g Cl.

C₂₃H₁₇OCl. Ber. C 80.09, H 4.97, Cl 10.29.

Gef. » 79.80, » 4.77, » 10.22.

Beide Isomere sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

m-Nitro- α -oxy-benzalacetophenon,

C₆H₅.CO.CH:C(OH).C₆H₄.NO₂.

Als Ausgangsmaterial diente das von Sorge zuerst beschriebene *m*-Nitro-benzalacetophenon-dibromid, das durch Bromierung

von Nitro-benzalacetophenon in Chloroformlösung erhalten wird. Um dabei eine gute Ausbeute zu erzielen, muß man beachten, daß das Bromid in Chloroform ziemlich löslich ist. Beim Verdünnen der Mutterlauge mit Alkohol oder durch Abdestillieren erhält man eine neue Krystallisation.

Zur Darstellung des Diketons verfährt man am besten in folgender Weise: 50 g Dibromid werden mit 150 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Dann setzt man unter lebhaftem Umschütteln im Laufe von etwa 8 Minuten eine Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methylalkohol in kleinen Portionen hinzu. Wenn die Hälfte der Alkalilösung zugefügt ist, hat sich alles Dibromid aufgelöst. Die Reaktionsmischung ist bei richtigem Arbeiten ganz farblos; erst beim Zufügen des letzten Alkalis färbt sie sich gelb, ein Zeichen, daß die Reaktion zu Ende geführt ist. Man setzt jetzt 50 ccm konzentrierte Chlorwasserstoffsäure hinzu und kocht weitere 10 Minuten, worauf die Lösung mit Wasser gefällt wird. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 30% der Theorie. Die Verbindung krystallisiert in blaßgelben, mikroskopischen Gruppierungen von korallenähnlicher Struktur und schmilzt bei 135°.

0.1793 g Sbst.: 0.4374 g CO₂, 0.0731 g H₂O. — 0.1729 g Sbst.: 7.7 ccm N (16°, 747 mm).

C₁₅H₁₁O₄N. Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.21.

Gef. » 66.53, » 4.56, » 5.17.

Das Keton ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin.

Eine Alkohollösung wird von Eisenchlorid intensiv braunviolett gefärbt und von Kupferacetat gefällt.

Eine Titrierung nach Kurt Meyer ¹⁾ zeigt innerhalb der Fehlergrenzen, daß die Verbindung ein reines Keto-enol ist.

I. 0.0529 g Sbst.: 4.45 ccm 0.08929-n. Natriumthiosulfat-Lösung. —

II. 0.0658 g Sbst.: 5.30 ccm Thiosulfatlösung.

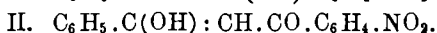
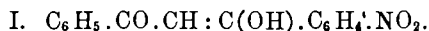
Gef. I 101.0, II 96.7, im Mittel 98.9% Enol.

Das Kupfersalz des Enols fällt als ein gelblichgrüner Niederschlag aus, der in Pyridin löslich ist.

0.4489 g Sbst.: 0.0598 g CuO.

C₃₀H₂₀O₈N₂Cu. Ber. Cu 10.60 Gef. Cu 10.65.

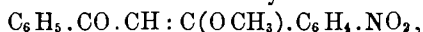
Nach der Theorie kann das Enol entweder durch Formel I oder II bezeichnet werden.



Daß aber nur die Formel I, die auch im Einklang mit der Bildungsweise des Ketons steht, hier in Betracht kommt, geht aus den Spaltungsprodukten bei der Oxydation hervor. Man erhält dabei *m*-Nitro-benzoesäure und Benzoyl-ameisensäure. Die Oxydation wurde in Benzollösung ausgeführt, die mit einer soda-alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat geschüttelt wurde. Die *m*-Nitro-benzoesäure wurde zur Identifizierung in den bei 78° schmelzenden Methylester übergeführt und die Benzoyl-ameisensäure mittels der Claisenschen Reaktion nachgewiesen.

Der

Methyläther des *m*-Nitro- α -oxy-benzalacetophenons,



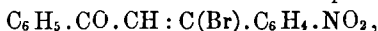
tritt als Zwischenprodukt beim Darstellen des Diketons auf ¹⁾. Um die Verbindung zu isolieren, bricht man die Operation nach dem Alkalizusatz sofort ab, kühlt die Lösung, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Wasser. Ein gelbliches Öl scheidet sich aus, das, mit Alkohol angerührt, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Substanz wird wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert und scheidet sich daraus in Gestalt langer, drahtfeiner, zusammengefilzter Nadeln vom Schmp. 91° ab, die in den Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht löslich sind.

0.2029 g Sbst.: 0.5043 g CO₂, 0.0855 g H₂O. — 0.1919 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 758 mm).

C₁₆H₁₃O₄N. Ber. C 67.82, H 4.63, N 4.94.

Gef. » 67.78, » 4.71, » 5.08.

m-Nitro- α -brom-benzalacetophenon,



entsteht als erstes Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Alkali auf das Dibromid und wird aus diesem durch Bromwasserstoff-Abspaltung mittels milder alkalischer Reagenzien rein erhalten.

5 g Dibromid werden mit einer alkoholischen Lösung von 3.3 g krystallisiertem Natriumacetat bis zur Auflösung gekocht. Dann wird mit Wasser gefällt und das anfallende Öl in heißem Alkohol gelöst; beim Abkühlen krystallisiert das Bromid aus. — Oder: Das Dibromid wird einige Sekunden

¹⁾ Vergl. Pond, Shoffstall, Am. Soc. 22, 665; Ruhemann, Watson, Soc. 85, 456.

mit Pyridin gekocht. Verdünnt man die Lösung mit Alkohol, so krystallisiert nach einiger Zeit das erwähnte Bromid aus.

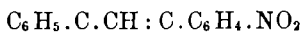
Schießt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln an, die bei 97—98° schmelzen und in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform leicht löslich sind.

0.2283 g Sbst.: 0.4566 g CO₂, 0.0636 g H₂O. — 0.3086 g Sbst.: 11.3 ccm N (15°, 757 mm). — 0.2034 g Sbst.: 0.0493 g Br.

C₁₅H₁₀O₃NBr. Ber. C 54.22, H 3.04, N 4.22, Br 24.07.

Gef. » 54.55, » 3.12, » 4.32, » 24.24.

3-Phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-pyrazol,



Bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoyl-phenyl-oxido-äthan erhielt Widman ein Diphenyl-oxy-pyrazolin, das unter Wasserabspaltung in Diphenyl-pyrazol überging. Bei dem »Nitroglycid« ist das entsprechende Pyrazol das einzige faßbare Reaktionsprodukt.

Die Verbindung ist auch aus Hydrazinhydrat und *m*-Nitro- α -oxybenzalacetophenon zu erhalten, wodurch ihre Natur als Pyrazol gegeben ist.

1. 10 g Glycid werden in kochendem Alkohol gelöst, 5 g Hydrazinhydrat zugefügt und die Lösung bis zur Sirupskonsistenz auf dem Wasserbade eingedampft. Wird der Rückstand mit Äther versetzt, so scheiden sich nach einigen Tagen weiße Krystalle ab, die zu weiterer Reinigung ans Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 4 g. Schmp. 205°. Analyse I und II.

2. 2 g Diketon und 1 g Hydrazinhydrat werden mit etwa 15 ccm Alkohol gekocht. Nach einigen Minuten ist alles in Lösung gegangen, wonach eine reichliche Krystallisation von dem Pyrazol beginnt. — Analyse III und IV.

I. 0.1572 g Sbst.: 0.3932 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — II. 0.1318 g Sbst.: 17.1 ccm N (17°, 772 mm). — III. 0.2120 g Sbst.: 0.5306 g CO₂, 0.0895 g H₂O. — IV. 0.1612 g Sbst.: 21.3 ccm N (14°, 756 mm).

C₁₅H₁₁O₂N₃. Ber. C 67.90, H 4.15, N 15.85.

Gef. » 68.22, 68.28, » 4.47, 4.72, » 15.51; 15.63.

Die Verbindung zeigt schwach basische Eigenschaften. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure, fällt aber bei Verdünnen mit Wasser wieder aus.

1-Acetyl-3-phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-pyrazol.

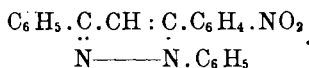
Obenerwähntes Diphenyl-pyrazol wird einige Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht, wonach die Lösung in Wasser gegossen wird. Es scheiden sich nach und nach weiße Krystallnadelchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 156°.

0.1816 g Sbst.: 0.4445 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

C₁₇H₁₃O₃N₃. Ber. C 66.45, H 4.23.

Gef. » 66.75, » 4.46.

1.3-Diphenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-pyrazol,



Gleiche Gewichtsteile Benzoyl-nitrophenyl-oxidoäthan oder Nitro- α -oxy-benzalacetophenon und Phenylhydrazin werden mit Eisessig übergossen und bei Zimmertemperatur aufbewahrt, bis sich alles aufgelöst hat. Dann wird mit Wasser gefällt und der entstandene Niederschlag nach dem Trocknen erst aus Eisessig, dann noch einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

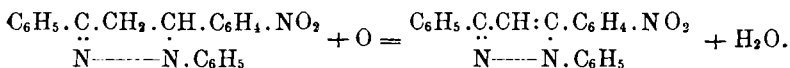
Das Pyrazol bildet gelbe, sechsseitige Prismen, die bei 131—132° schmelzen und in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind.

0.1733 g Sbst.: 0.4718 g CO₂, 0.0711 g H₂O. — 0.2176 g Sbst.: 23.7 ccm N (20°, 738 mm).

C₂₁H₁₅O₂N₃. Ber. C 73.88, H 4.43, N 12.31.

Gef. » 74.24, » 4.59, » 12.32.

Dieses Pyrazol habe ich auch durch vorsichtige Oxydation des Nitro-triphenyl-pyrazolins erhalten können ¹⁾:



1.3-Diphenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-pyrazolin

entsteht nach Auwers und Voß ²⁾ durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *m*-Nitro-benzalacetophenon und soll in braungelben Nadeln vom Schmp. 122—123° krystallisieren. Sie bemerken jedoch in einer Fußnote: »Bei einer späteren Wiederholung des Versuches wurde statt des Körpers vom Schmp. 122—123° eine rot gefärbte Verbindung erhalten, die bedeutend höher schmolz. Näher untersucht ist das Produkt noch nicht.«

Beim Wiederholen des Versuches von Auwers und Voß habe ich keine Verbindung vom Schmp. 122—123° erhalten können, sondern nur einen dunkelroten Körper vom Schmp. 149°, der das gesuchte Pyrazolin war.

Zur Darstellung werden 7 g *m*-Nitro-benzalacetophenon in siedendem Eisessig gelöst, 7 g Phenylhydrazin zugegeben und ein paar Minuten gekocht. Dann wird mit Wasser gefällt und, um den

¹⁾ Vergl. Knorr, Laubmann, B. 21, 1211 [1888].

²⁾ B. 42, 4426 [1909].

Niederschlag von überschüssigem Phenylhydrazin zu befreien, mit Essigsäure-haltigem Wasser gewaschen. Löst man den getrockneten Niederschlag in heißem Eisessig und kühlt ab, so scheiden sich teils hellgelbe Krystallnadeln, teils rote Krystallbälle aus. Erhitzt man die Lösung noch einmal, so erhält man weniger von dem gelben und mehr von dem roten Körper. Der erste ist wahrscheinlich das Phenylhydrazon des Nitro-benzalacetophenons, das sich unter Einwirkung des heißen Eisessigs nach und nach in das Pyrazolin umwandelt. Wird die Lösung etwa eine Viertelstunde gekocht, so ist die Um-lagerung eine quantitative.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essig-äther, etwas schwerer in Eisessig. Die Lösungen sind gelb gefärbt. — Die Lösung des Pyrazolins in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich mit Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd erst grün, dann dunkelblau.

0.1767 g Sbst.: 0.4756 g CO_2 , 0.0814 g H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_3$. Ber. C 73.45, H 4.98.

Gef. » 73.40, » 5.15.

Um dieses Pyrazolin in das oben erwähnte Pyrazol überzu-führen, wurden 0.5 g in Alkohol gelöst und 1 Stunde mit 1 g Silber-nitrat gekocht. Nach Abfiltrieren von ausgeschiedenem metallischem Silber wurde die Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltene Verbindung schmilzt bei $131-132^\circ$ und zeigt sich bei der Mischprobe mit dem Pyrazol identisch.

1-Phenyl-3-[*m*-nitro-phenyl]-2-oxy-3-chlor-propanon-(1),⁴
 $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{Cl})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$.

Das Glycid reagiert leicht mit Chlorwasserstoff; die Reindarstel-lung des gebildeten Chlorhydrins hat jedoch viel Arbeit gekostet und ist nur durch Auffinden einiger Lösungsmittel, die mit dem Chlorhydrin gut krystallisierende Additionsprodukte liefern, verwirklicht worden.

Zur Darstellung des Chlorhydrins wird das Benzoyl-nitro-phenyl-oxidoäthan mit Kohlenstofftetrachlorid¹⁾ oder Eisessig über-gossen, wonach trockner Chlorwasserstoff unter Kühlen mit Eiswasser und häufigem Umschütteln eingeleitet wird, bis sich alles gelöst hat. Dann wird die Lösung durch Einengen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur schnell von dem Überschuß von Chlorwasserstoff befreit. Aus der genügend konzentrierten Lösung krystallisiert die Chlorhydrin-Additionsverbindung aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren ganz

¹⁾ Die Reaktion verläuft in reinem Kohlenstofftetrachlorid sehr langsam; um sie zu beschleunigen, setzt man am besten etwas Chloroform hinzu.

rein ist. Durch mehrtägiges Aufbewahren im Vakuumexsiccator erhält man das freie Chlorhydrin. Es bildet weiße, prismatische Krystalle, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 100–100.5° schmelzen.

0.2186 g Sbst.: 0.4743 g CO₂, 0.0811 g H₂O, 0.0254 g Cl.

C₁₅H₁₂O₄NCl. Ber. C 58.90, H 3.96, Cl 11.60.

Gef. » 59.17, » 4.15, » 11.62.

Das Chlorhydrin besitzt, wie erwähnt, eine große Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen mit den verschiedensten Lösungsmitteln. Diese Doppelverbindungen sind jedoch sehr unbeständig und verwittern stark in der Luft, weshalb es sehr schwierig ist, analysenreine Substanzen zu bekommen. Die Schmelzpunkte variieren nach der Art des Erhitzens und können deshalb nicht dazu dienen, die Verbindungen zu charakterisieren. Erhitzt man langsam, so erhält man den Schmelzpunkt des reinen Chlorhydrins.

Die

Doppelverbindung mit Alkohol, C₁₅H₁₂O₄NCl + 3 C₂H₅.OH, wird durch Umkrystallisieren des Chlorhydrins aus absolutem Alkohol erhalten und bildet weiße Prismen.

0.5665 g Sbst. verloren im Vakuum-Exsiccator 0.1756 g an Gewicht.

Ber. Alkohol 31.00. Gef. Alkohol 31.11.

Die

Doppelverbindung mit Eisessig, C₁₅H₁₂O₄NCl + CH₃.COOH, krystallisiert beim Abkühlen einer Lösung von dem Chlorhydrin in heißem Eisessig in Gestalt langer, weißer Nadelchen.

0.3430 g verloren im Vakuum-Exsiccator 0.0560 g an Gewicht.

Ber. C₂H₄O₂ 16.41. Gef. C₂H₄O₂ 16.33.

Die

Doppelverbindung mit Kohlenstofftetrachlorid, C₁₅H₁₂O₄NCl + CCl₄, krystallisiert aus Kohlenstofftetrachlorid als prismatische Krystalle.

0.5033 g Sbst. nahmen beim Erhitzen im Trockenschrank bis 60° 0.1626 g an Gewicht ab.

Ber. CCl₄ 33.48. Gef. CCl₄ 32.31.

Benzoylderivate des Chlorhydrins.

Das Chlorhydrin läßt sich nach der Schotten-Baumannschen Methode leicht benzoylieren.

Zu diesem Zwecke wird das Chlorhydrin mit 10-proz. Natronlauge unter allmählichem Zusatz eines Überschusses an Benzoylchlorid geschüttelt. Die gebildete Verbindung scheidet sich in harten Krystallkuchen aus und wird zur Reinigung wiederholt aus Alkohol umkry-

stallisiert, worin sie schwer löslich ist. Schmp. 147°. Ausbeute quantitativ.

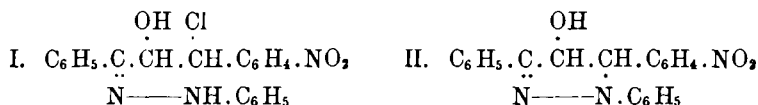
0.1908 g Subst.: 0.4520 g CO₂, 0.0690 g H₂O, 0.0162 g Cl.

C₂₂H₁₆O₅NCl. Ber. C 64.45, H 3.94, Cl 8.65.

Gef. » 64.61, » 4.05, » 8.49.

Das Chlorhydrin würde man a priori mit 2 Formeln bezeichnen können, je nachdem das Chloratom an das eine oder das andere von den Kohlenstoffatomen des ursprünglichen Oxidoringes gebunden ist. Die oben beschriebene Formel, die übrigens im Einklang mit der Regel für Chlorwasserstoff-Addition steht, ist durch folgende Reaktionen bewiesen:

Das Chlorhydrin gibt bei vorsichtiger Behandlung mit Phenylhydrazin ein Hydrazon (I.), das Chlorwasserstoff unter Ringschließung leicht abspaltet, wobei ein Oxypyrazolin (II.) entsteht. Dieses wird in Pyridinlösung von der berechneten Menge Benzoylchlorid in ein Benzoylderivat, durch einen Überschuß an Benzoylchlorid leicht unter Wasserabspaltung in das schon beschriebene Nitro-triphenylpyrazol übergeführt.



Phenylhydrazon des Chlorhydrins.

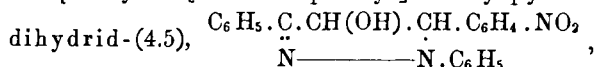
4.2 g Chlorhydrin und 3.0 g Phenylhydrazin (entspr. 2 Mol.) wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und etwa 1 Minute zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem Brei von Krystallnadelchen, die abfiltriert und mit etwas Alkohol gewaschen wurden. Aus der Mutterlauge schieden sich beim Stehen über Nacht hellgelbe, kubische Krystalle aus, die unter Gasentwicklung bei 104° schmolzen. Ausbeute 1.0 g.

0.1819 g Subst.: 0.4227 g CO₂, 0.0795 g H₂O, 0.0159 g Cl.

C₂₁H₁₈O₃N₂Cl. Ber. C 63.70, H 4.59, Cl 8.96.

Gef. » 63.38, » 4.89, » 8.74.

1.3-Diphenyl-5-[m-nitro-phenyl]-4-oxy-pyrazol-



entstand in quantitativer Ausbeute bei genügend langem Kochen des Chlorhydrins mit 2 Mol. Phenylhydrazin und war in dem oben erhaltenen Niederschlag als Hauptbestandteil zu finden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Verbindung in reinem Zustande erhalten. Sie bildet lange, orangefarbige Krystallnadeln. Schmp. 200°.

0.1669 g Sbst.: 0.4305 g CO₂, 0.0713 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 753 mm).

C₂₁H₁₇O₃N₃. Ber. C 70.16, H 4.77, N 11.70.

Gef. » 70.35, » 4.78, » 11.55.

Die Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften. Eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird von einer Spur Salpetersäure intensiv blau gefärbt.

O-Benzoylderivat des Oxy-pyrazolins.

1 Mol. des Oxy-pyrazolins wurde in Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 1 Mol. Benzoylchlorid versetzt. Nach 2-stündigem Stehen wurde die Lösung in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, wobei sich ein gelber Körper ausschied, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 156—157° schmolz und in gelblich-weißen, verfilzten Nadelchen anschoß.

0.2100 g Sbst.: 0.5585 g CO₂, 0.0865 g H₂O.

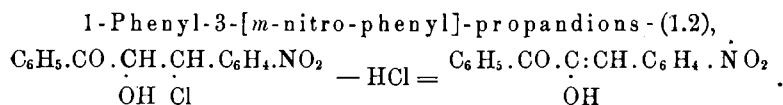
C₂₈H₂₁O₄N₃. Ber. C 72.54, H 4.57.

Gef. » 72.53, » 4.61.

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich.

Setzte man bei obigem Versuch etwa das Doppelte der berechneten Menge Benzoylchlorid hinzu und erwärmte die Lösung eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade, so erhielt man nach dem Fällen mit Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol das schon beschriebene Nitro-triphenyl-pyrazol vom Schmp. 131—132°.

Aus dem Chlorhydrin kann man in zweierlei Weise Chlorwasserstoff abspalten. Mit Alkali in alkoholischer Lösung erhält man die Oxidverbindung zurück. Erhitzt man das Chlorhydrin (am besten im Vakuum), so entsteht die Keto-Enol-Form eines α-Diketons, nämlich des



Um das Diketon in größerer Menge darzustellen, bringt man das Chlorhydrin in Portionen von 10 g in einen Rundkolben, leitet die Zersetzung durch vorsichtiges Erhitzen über freier Flamme am Rande des Präparates ein, verbindet den Kolben mit der Wasserstrahlpumpe und erhitzt ihn in einem Wasserbade von 80°, solange noch Chlorwasserstoff weggeht. Die Operation nimmt etwa 3—4 Stunden in Anspruch.

Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung schießt in blaßgelben Prismen an, die bei 118° schmelzen und in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1999 g Sbst.: 0.4929 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.2211 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 732 mm).

C₁₅H₁₁O₄N. Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.21.

Gef. » 67.25, » 4.32, » 5.36.

Die Zersetzung des Chlorhydrins ist eine quantitative:

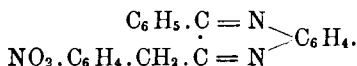
0.3753 g Chlorhydrin wurden in einem trocknen Luftstrome erhitzt und der Chlorwasserstoff in Natronlauge aufgefangen. 0.1719 g Chlorsilber wurden erhalten.

Ber. Cl 11.60. Gef. Cl 11.33.

Die Zersetzungstemperatur kann sehr scharf bestimmt werden. Sie liegt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (etwa 17 mm) bei 68—69°.

Das Reaktionsprodukt ist durch die Bildung eines Chinoxalinderivates und durch Benzil-Umlagerung als ein α -Diketon charakterisiert worden.

2-Phenyl-3-[*m*-nitro-benzyl]-chinoxalin,

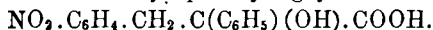


Berechnete Mengen Diketon und *o*-Phenylendiamin werden in Alkohol gelöst und einige Minuten gekocht. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich rasch, und lange weiße, verfilzte Nadeln fangen an sich auszuscheiden, die beim Abkühlen der Lösung sich weiter vermehren. Sie sind nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein und schmelzen bei 121—122°.

0.1773 g Sbst.: 18.2 ccm N (15°, 766 mm).

C₂₁H₁₅O₂N₃. Ber. N 12.32. Gef. N 12.26.

m-Nitrobenzyl-phenyl-glykolsäure,



4.5 g α -Diketon werden in etwa 10 ccm kochendem Alkohol gelöst, die Lösung mit 5 ccm 50-proz. Kalilauge versetzt und dann 1—2 Minuten gekocht, wobei ein schwarzes Öl ausfällt. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Eine dunkelbraune, teerähnliche Substanz scheidet sich aus. Setzt man einen Überschuß von Ammoniak hinzu und kocht, so geht die Säure in Lösung, während die schmierigen Verunreinigungen zum größten Teil ungelöst bleiben. Werden diese abfiltriert und die Mutterlauge mit Schwefelsäure gefällt, so erhält man einen schmutzig-gelben Niederschlag, der nach einigen Stunden sich in lange Nadeln umwandelt. Zu weiterer

Reinigung wird die Säure aus Methylalkohol umkrystallisiert, worin sie leicht löslich ist. Schmp. 166—167°.

0.2037 g Sbst.: 0.4720 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.2779 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 762 mm).

C₁₅H₁₃O₅N. Ber. C 62.70, H 4.56, N 4.88.

Gef. » 63.19, » 4.70, » 5.08.

Die Untersuchung ist schon in mehreren Richtungen hin fortgesetzt worden.

Upsala, Universitätslaboratorium.

298. Emil Fischer und Lukas v. Mechel¹⁾: Zur Synthese der Phenol-glucoside.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. November 1916.)

Das erste künstliche Phenolglucosid erhielt A. Michael²⁾ vor 37 Jahren durch Einwirkung von Acetochlorglucose (Acetochlorhydrose) auf Phenol in alkalisch-alkoholischer Lösung. Dasselbe Verfahren benutzte er für die Synthese des Helicins. Es wurde später von E. Fischer und E. F. Armstrong³⁾ dadurch verbessert, daß die reine krystallisierte Acetochlorglucose in ätherischer Lösung mit festem Phenolnatrium behandelt, die hierbei entstehende Tetracetylverbindung des Glucosids isoliert und nachträglich durch Abspaltung der Acetylgruppen in das Phenolglucosid selbst verwandelt wurde. Ferner trat bald nachher an Stelle der Acetochlorglucose die von W. Königs und Knorr entdeckte, leichter zugängliche Bromverbindung. In dieser Form ist das Verfahren für die Synthese zahlreicher Phenolglucoside benutzt worden.

Die so gewonnenen Glucoside gehören sämtlich der β -Reihe an; denn sie werden durch Emulsin hydrolysiert. Für die Herstellung der α -Phenolglucoside fehlt bisher die Methode, und auch bei den β -Ver-

¹⁾ Hr. v. Mechel war bei den ersten entscheidenden Versuchen beteiligt, mußte aber im August d. J. die Arbeit unterbrechen, weil er zum schweizerischen Heeresdienst einberufen wurde. Für die Durchführung der Versuche von der Trennung der beiden Acetylverbindungen bis zur Übertragung des Verfahrens auf die aliphatischen und hydroaromatischen Alkohole habe ich die Hilfe des Hrn. Dr. Max Bergmann in Anspruch nehmen müssen, wofür ich ihm auch hier besten Dank sage.

E. Fischer.

²⁾ Am. 1, 307 [1879]; C. r. 89, 355 [1879].

³⁾ B. 34, 2885 [1901]