

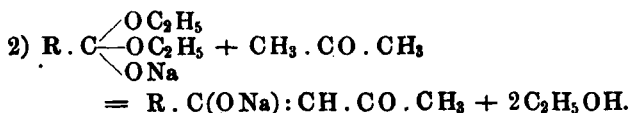
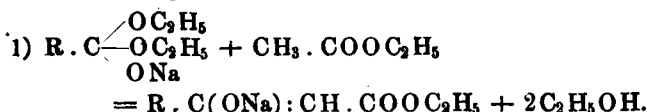
460. C. Beyer und L. Claisen: Ueber die Einführung von Säureradicalen in Ketone.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wie vor Kurzem¹⁾ mitgetheilt wurde, bietet das Natriumäthylat vermöge seiner alkoholentziehenden Eigenschaften ein vorzügliches Mittel, die in organischen Säureäthern enthaltenen Säureradicalen sowohl in andere Säureäther als auch in Ketone einzuführen. Auf diese Weise gelang es z. B. leicht, Essigäther, Aceton und Acetophenon durch gleichzeitige Einwirkung von Benzoäther und Natriumäthylat in die entsprechenden Benzoylderivate, Benzoylessigäther, Benzoylaceton und Dibenzoylmethan umzuwandeln. Hinsichtlich der Rolle, die das Natriumäthylat bei diesen Synthesen spielt, wurde damals die Ansicht geäußert, dass die betreffenden Säureäther sich mit dem Natriumäthylat zunächst zu losen Doppelverbindungen

$R.C \begin{cases} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ ONa \end{cases}$ vereinigen, die dann nach folgendem Schema auf andere Säureäther resp. Ketone einwirken:



In dieser Annahme, die in der leichten Bildung solcher Doppelverbindungen aus Benzoäther und Natriumalkylaten eine vorläufige Stütze fand, sind wir seitdem noch dadurch bestärkt worden, dass manche dieser Synthesen, wie im Folgenden gezeigt werden wird, sich nicht bloss durch alkoholfreies Natriumäthylat, sondern auch durch ganz verdünnte alkoholische Lösungen desselben bewirken lassen, unter Umständen also, wo von einer directen Alkoholentziehung durch das Natriumäthylat nicht wohl die Rede sein kann.

Da es uns wünschenswerth schien, die Allgemeinheit dieser Reaction durch einige weitere Beispiele zu bestätigen, haben wir noch ein paar solcher Fälle untersucht und unser Augenmerk namentlich auf die aus Säureäthern und Ketonen entstehenden β -Diketone $R.CO.CH_2.CO.R$ gerichtet. Andere auf die Vereinigung von

¹⁾ Diese Berichte XX, 655.

Säureäthern untereinander bezügliche Beobachtungen sollen erst später veröffentlicht werden, da Wislicenus¹⁾ und Piutti²⁾ vor Kurzem gezeigt haben, dass Synthesen dieser letzteren Art auch auf anderem Wege, durch Einwirkung von Natrium auf Gemische zweier Säureäther, bewirkt werden können.

Acetophenon und Essigäther.

Es ist leicht ersichtlich, dass alle aus Ketonen und Säureäthern entstehenden β -Diketone $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{R} \\ \text{CO} \cdot \text{R} \end{matrix}$, sofern sie nicht zwei identische Säureradiale enthalten, auf doppelte Weise darstellbar sind.

Wie der Benzoylessigäther einerseits aus Benzoäther und Essigäther und andererseits aus Acetophenon und Kohlensäureäther erhalten werden kann, so wird sich beispielsweise auch das Benzoylacetone, wie dies die eingeklammerten Reste andeuten:

$(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}) (\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ und $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2) (\text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ auf doppelte Weise, einmal aus Benzoäther und Aceton und ferner aus Essigäther und Acetophenon darstellen lassen. Da es uns von Wichtigkeit schien, die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Körper, die a priori zweifelhaft erscheinen mochte, falls man auch die Formeln $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH} : \text{CH} \cdot \text{COCH}_3)$ und $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ als zulässig erachtet, mit Sicherheit festzustellen, haben wir, im Anschluss an die früher beschriebene Synthese des Benzoylacetons aus Benzoäther und Aceton, das Acetylacetophenon aus Essigäther und Acetophenon dargestellt und uns überzeugt, dass beide Verbindungen in der That identisch sind. Bemerkenswerth indessen ist, dass die letztere Synthese ungemein viel glatter verläuft als die früher beschriebene, was insofern von Interesse ist, als das Benzoylacetone, wie E. Fischer³⁾ und seine Mitarbeiter gezeigt haben, durch Alkalien wieder in dieselben Componenten (Acetophenon und Essigsäure) zerlegt wird, aus denen es sich am leichtesten bildet. Aehnliches zeigt sich bei zahlreichen analogen Condensationsproducten⁴⁾, so dass die Spaltung derartiger Körper einen ganz erwünschten Anhalt für die zweckmässigste Art ihrer Synthese bietet.

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3225; XX, 589.

²⁾ Ebendasselbst XX, 537.

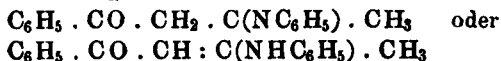
³⁾ Diese Berichte XVI, 2239; XVIII, 2131.

⁴⁾ Eine ähnliche Beobachtung wurde schon bei der Cinnamylameisensäure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ gemacht, die auf zwei verschiedenen Wegen, aus der Zimmtsäure vermittelt des Cinnamylcyanids, sowie aus Benzaldehyd und Brenztraubensäure erhalten werden kann. Erwärmt man die Säure mit Alkalien, so wird sie im Sinne der viel leichter erfolgenden zweiten Bildungsweise in Benzaldehyd und Brenztraubensäure zurückgespalten.

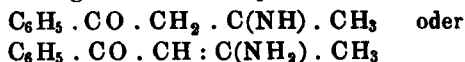
Zur Darstellung des Benzoylacetons verfährt man am besten in der Weise, dass man alkoholfreies Natriumäthylat¹⁾ (1 Molekül) mit überschüssigem Essigäther (etwa 2 Molekülen) übergiesst und der mit Eis abgekühlten Mischung das Acetophenon (1 Molekül) zufügt. Die Mischung verflüssigt sich im ersten Momente vollständig, um nach kurzer Zeit zu einem feinkrystallinischen, hellgelblichen Brei von Benzoylacetonnatrium zu erstarren. Das mit Aether verriebene Salz wird abgesaugt, dann in Wasser gelöst und mit Essigsäure versetzt, wobei sich das Benzoylacetone sogleich in fester Form, in kleinen weissen Prismen abscheidet. Die Ausbeute ist eine vorzügliche und beträgt etwa 80—90 pCt. vom Gewicht des angewandten Acetophenons.

Das Acetylacetophenon ist, wie schon erwähnt, identisch mit dem aus Benzoeäther und Aceton, sowie aus Benzoylacetessigäther²⁾ dargestellten Benzoylacetone. Es schmilzt bei 60—61° und siedet fast ohne Zersetzung bei 260—262°, also genau bei derselben Temperatur wie das Benzalacetone $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$. Um uns noch sicherer von der Identität beider Körper zu überzeugen, haben wir die Amidoverbindung $C_{10}H_{10}O : NH$ dargestellt, welche leichter als nach dem von Fischer und Bülow³⁾ angegebenen Verfahren durch blosses Stehenlassen des Diketons mit alkoholischem Ammoniak erhalten werden kann. Es scheiden sich dann prachtvolle wasserklare und starkglänzende Krystalle ab, welche bei 143° schmelzen, nach freundlicher Mittheilung des Herrn Dr. Muthmann dem rhombischen System angehören und das Axenverhältniss $a : b : c = 0.99275 : 1 : 0.88205$ besitzen. Die ausführliche Messung soll an anderer Stelle mitgetheilt werden.

Mit Anilin verbindet sich das Benzoylacetone, wie schon kurz mitgetheilt wurde⁴⁾, zu einem in gelblichen Blättchen krystallisirenden, bei 110° schmelzenden Anilid $C_{10}H_{10}O : NC_6H_5$ oder $C_{10}H_9O \cdot NH \cdot C_6H_5$, welches beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in γ -Phenylchinaldin übergeht und demnach die Formel



zu besitzen scheint. Wahrscheinlich wird also auch die Constitution der Amidoverbindung durch die entsprechenden Formeln



auszudrücken sein. — Von den Metallverbindungen des Benzoyl-

¹⁾ Auch bei Anwendung alkoholischen Natriumäthylats wird in erheblicher Menge Benzoylacetone gebildet.

²⁾ Fischer und Kuzel, diese Berichte XVI, 2239.

³⁾ Ebendasselbst XVIII, 2134.

⁴⁾ C. Beyer, diese Berichte XX, 1770.

acetons mag hier noch die sehr charakteristische Kupferverbindung $(C_{10}H_9O_3)_2Cu$ erwähnt werden, die sich als blassgrüner krystallinischer Niederschlag abscheidet, wenn man einer alkoholischen Lösung des Diketons Kupferacetat zufügt; die Kupferverbindung ist in heissem Alkohol, sowie auch in Benzol ziemlich leicht löslich und scheidet sich aus diesen Lösungen beim Erkalten in schönen hellgrünen Nadeln wieder ab.

Die Homologen des Benzoylacetons, $CH_2 < \begin{matrix} CO \cdot C_6H_5 \\ CO \cdot CH_2R \end{matrix}$, können in entsprechender Weise aus Acetophenon und den Homologen des Essigäthers erhalten werden, obwohl bei diesen die Umsetzung nicht so glatt erfolgt als in dem vorbeschriebenen Falle. Herr Stylos hat auf diese Weise die folgenden Diketone dargestellt:

Propionylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Flüssig; spezifisches Gewicht 1.081 bei 15°. Siedepunkt bei gewöhnlichem Druck 276—277°, bei 30—31^{mm} Druck 170—172°.

Butyrylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_3H_7$. Farbloses Oel; spezifisches Gewicht 1.061 bei 15°; Siedepunkt 174° bei 24^{mm} Druck.

Isobutyrylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$. Farblose Flüssigkeit, unter 26^{mm} Druck bei 170° siedend.

Valerylacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_9$. Oelig; siedet unter 30^{mm} Druck bei 183—184°.

Alle diese Diketone liefern schönkrystallisirende Kupferverbindungen, sowie gutcharakterisirte Amide, über welche Herr Stylos demnächst berichten wird. Die den obigen Körpern parallel laufenden

Homologen $C < \begin{matrix} CO \cdot C_6H_5 \\ H \cdot R \\ CO \cdot CH_3 \end{matrix}$ werden sich jedenfalls aus Benzoylacetone mittelst Natriumäthylat und Alkyljodiden leicht bereiten lassen.

Acetophenon und Oxaläther.

Benzoylbrenztraubensäureäther.

Oxaläther wirkt mit grosser Leichtigkeit in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat auf Acetophenon ein unter Bildung des Natriumsalzes des Benzoylbrenztraubensäureäthers.

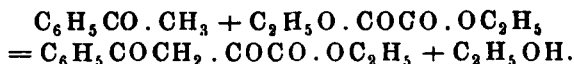
9.2 g Natrium werden in 150 g Alkohol gelöst, die Lösung mit Eis gekühlt, dann 48 g Acetophenon und darauf 58.4 g Oxaläther hinzugefügt und kräftig umgeschüttelt. Nach 12stündigem Stehen hat sich eine reichliche, aus dem oben erwähnten Natriumsalz bestehende Krystallmasse abgesetzt. Da dieselbe etwas schwierig aus einem Kolben zu entfernen ist, so operirt man am besten in einer Schale. Die Salzmasse wird mit Aether verrieben, an der Pumpe abgesaugt,

noch einige Male mit Aether gewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Alsdann wird sie in Eiswasser gelöst und unter andauernder Eiskühlung Kohlensäure in das Filtrat geleitet. Die bald milchig trübe werdende Flüssigkeit setzt eine reichliche Menge gelblich weisser Krystalle ab, die aus fast reinem Benzoylbrenztraubensäureäther bestehen. Dieselben werden an der Pumpe abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf einem Thonteller getrocknet.

Die Mutterlauge geben auf Ansäuern mit Essigsäure noch eine weitere Fällung. Es wurden insgesamt 68.5 g des neuen Productes erhalten, während sich für die angewandte Menge von Ausgangsmaterial 88 g berechnen. Es wurden somit 78 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute erzielt.

Der Benzoylbrenztraubensäureäther ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Am schönsten krystallisirt er aus einer Lösung in Petroläther, und zwar in prächtigen, oft mehrere Centimeter langen Prismen vom Schmelzpunkt 43°.

Die Analyse giebt auf die Formel eines Benzoylbrenztraubensäureäthers gut stimmende Zahlen; diese und die weiter unten beschriebenen Reactionen zeigen, dass die Wechselwirkung von Oxaläther und Acetophenon nach folgendem Schema erfolgt ist:



Analyse:

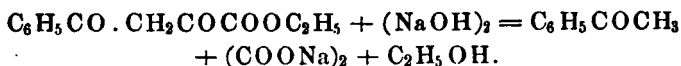
	Gefunden		Ber. f. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$
C	65.18	65.28	65.45 pCt.
H	5.66	5.46	5.45 „
O	—	—	29.10 „
			<hr/> 100.00 pCt.

Die alkoholische Lösung des Aethers giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Kupferacetat ruft in einer wässrig alkoholischen Lösung eine aus feinen weissgrünen Nadelchen bestehende Fällung des Kupfersalzes $(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4)_2\text{Cu}$ hervor. Dasselbe krystallisirt aus heissem Benzol oder Alkohol in langen, feinen Nadeln. Mit dem Studium der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd und anderen Säurechloriden auf dieses Salz sind wir zur Zeit noch beschäftigt.

Zersetzung des Benzoylbrenztraubensäureäthers durch wässriges Alkali.

Wird Benzoylbrenztraubensäureäther in verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung erhitzt, so tritt Trübung und Abscheidung eines Oeles ein; durch kurzes Kochen wird diese Abscheidung vervollständig. Extrahirt man die erkaltete Flüssigkeit mit Aether und verdunstet denselben, so hinterbleibt ein nach Acetophenon riechendes

Oel, welches als solches durch seine bei 106° schmelzende Phenylhydrazinverbindung identificirt wurde. Die oben erwähnte, mit Aether extrahirte wässerige Lösung giebt nach starkem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Chlorcalcium eine weisse Fällung von oxalsaurem Kalk, dessen Gewicht nach dem Trocknen ziemlich genau der durch die folgende Zersetzungsformel geforderten Menge Oxalsäure entsprach. Durch wässriges Alkali in der Wärme wird der Benzoylbrenztraubensäureäther also glatt in Oxalsäure, Acetophenon und Alkohol gespalten.



Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzoylbrenztraubensäureäther.

Während durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzoylacetone — wie wir oben gezeigt haben — mit Leichtigkeit ein Amid oder Imid erhalten wird, verläuft unter sonst gleichen Umständen die Reaction beim Benzoylbrenztraubensäureäther ganz anders.

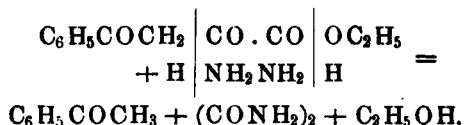
Wird Benzoylbrenztraubensäureäther mit überschüssigem concentrirtem alkoholischem Ammoniak in der Kälte übergossen, so geht er zum Theil in Lösung; der nicht gelöste Theil verändert dabei scheinbar sein Aussehen, indem er feinpulveriger und heller wird. Eine solche Mischung wurde ungefähr 24 Stunden sich selbst überlassen; dann wurde das ungelöste Pulver abgesaugt und das alkoholische Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein gelbes, nach Acetophenon riechendes Oel, welches als solches durch die Phenylhydrazinverbindung wie oben charakterisirt wurde.

Das erwähnte Krystallpulver wurde mehrmals mit Alkohol gewaschen und so von rein weisser Farbe erhalten; von Wasser, Alkohol und den verschiedensten neutralen Lösungsmitteln wurde es nicht oder nur in Spuren aufgenommen. Bei 250° schmolz es noch nicht und sublimirte auf dem Platinblech unter Zurücklassung von wenig Kohle. In verdünnten Alkalien löste sich das Pulver in der Wärme unter Ammoniakentwicklung auf. Die klare Lösung schied auf Zusatz von Säuren — auch Mineralsäuren — nichts aus. Die mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung gab mit Chlorcalcium einen weissen Niederschlag, der in Salz- und Salpetersäure löslich war.

Alle diese Eigenschaften deuteten darauf hin, dass der oben beschriebene Körper Oxamid sei, und in der That lieferte eine Stickstoffbestimmung des bei $100\text{--}110^{\circ}$ getrockneten Präparates den Beweis, dass fast reines Oxamid vorlag.

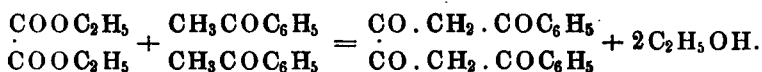
	Gefunden	Ber. für $(\text{CONH}_2)_2$
N	29.55	31.80 pCt.

Da andere Spaltungsproducte nicht aufgefunden wurden und die Menge des erhaltenen Oxamids der theoretischen ziemlich entsprach, so muss man annehmen, dass überschüssiges alkoholisches Ammoniak den Benzoylbrenztraubensäureäther glatt in Oxamid, Acetophenon und Alkohol gemäss folgender Gleichung zerlegt:



Benzoylbrenztraubensäure: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$.

Nachdem es uns gelungen war, 1 Molekül Oxaläther mit 1 Molekül Acetophenon zu condensiren, lag der Versuch nahe, 2 Moleküle des letzteren auf 1 Molekül des ersteren einwirken zu lassen. Wir dachten uns die Reaction in folgendem Sinne verlaufend:



Als wir die dieser Gleichung entsprechenden Mengen von Oxaläther und Acetophenon mit 2 Molekülen Natriumäthylat in alkoholischer Lösung — wie oben — auf einander einwirken liessen, erhielten wir ebenfalls eine Krystallausscheidung. Das mit Aether gewaschene und in Wasser gelöste Salz gab keine Fällung mit Kohlensäure. Erst auf Zusatz von Essigsäure erhielten wir wenig eines gelben Körpers, der aus heisser Chloroform in prachtvollen gelben Nadeln von benzilartigem Aussehen krystallisirte. Sein Schmelzpunkt liegt bei 179°. Vielleicht ist dieser Körper als das gesuchte Oxalyldiacetophenon anzusprechen. Da die uns zur Verfügung stehende Menge des Körpers sehr gering war, bleibt seine Untersuchung für später vorbehalten. Das Filtrat von der essigsäuren Lösung giebt mit Salzsäure eine weisse Fällung, die abgesaugt, getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt wurde. Beim Erkalten schiessen schöne, gelbweisse Prismen vom Schmelzpunkt 155—156° an.

Die Analyse giebt auf die Formel der Benzoylbrenztraubensäure gut stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$
C	62.35	62.50 pCt.
H	4.31	4.17 >
O	—	33.33 >
		<hr/> 100.00 pCt.

Die Benzoylbrenztraubensäure erweist sich als eine starke Säure. Sie ist leicht löslich in Alkalien, kohlen-sauren und essigsäuren Al-

kalien. Mineralsäuren fällen sie aus ihren Lösungen wieder aus. Wenig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, spaltet sie unter Aufschäumen Kohlensäure ab. Das neutrale Ammonsalz der Säure giebt amorphe Fällungen mit den meisten Metallsalzen.

Benzoylbrenztraubensäureäther und Anilin.

Werden Anilin und Benzoylbrenztraubensäureäther im Verhältniss ihrer Moleculargewichte zusammengebracht, so verflüssigt sich der letztere und es findet Abscheidung von Wasser statt. Die Reaction wurde bisher nicht weiter verfolgt; das Studium derselben bleibt vorbehalten.

Pyrazolderivate aus Benzoylbrenztraubensäureäther.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylbrenztraubensäureäther konnte nach verschiedenen Richtungen hin verlaufen. Da der letztere zwei zur Condensation mit Phenylhydrazin befähigte Carbonyle enthält, so konnten 1. ein Molekül, 2. zwei Moleküle des ersteren mit einem Molekül Aether in Reaction treten, oder es konnte 3. als Modification der Reaction sub. 1 — nach Analogie der Beobachtungen von Knorr und E. Fischer über die Condensation von Phenylhydrazin mit β -Diketonen — die Bildung von Pyrazolabkömmlingen erfolgen.

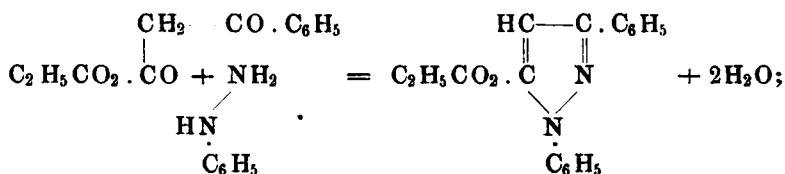
Obgleich nun allerdings primär eine Reaction der ersten oder zweiten Art statt zu finden scheint, so traten uns doch als erste greifbare Producte Pyrazolabkömmlinge entgegen, und da die Bildung derselben in sehr erwünschter Weise die Constitution des Benzoylbrenztraubensäureäthers als eines β -Diketons zu illustriren scheint, so haben wir uns vorläufig auf das Studium dieser letzteren Derivate beschränkt.

Diphenylpyrazolcarbonsäureäther, $C_6H_5 \cdot C_6H_4HN(NC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$.

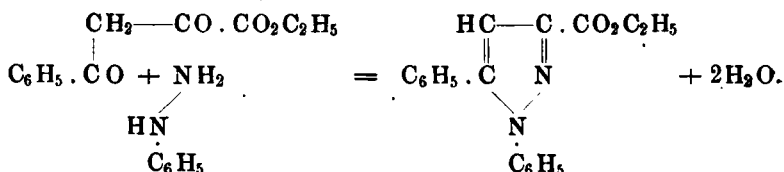
Zur Darstellung dieses Körpers wurden 20 g Benzoylbrenztraubensäureäther in 100 g Eisessig gelöst, 10 g Phenylhydrazin hinzugefügt und das Gemisch, welches sich stark erwärmt hatte, 2 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Das Product wurde dann in Eiswasser gegossen, wobei sich ein zähes weisses Harz abschied, welches beim Reiben mit einem Glasstabe bald krystallinisch erstarrte. Der Körper wurde auf einen Thonteller gebracht und dann aus verdünntem Alkohol (1 : 1 H_2O) umkrystallisirt. Zuerst entsteht beim Abkühlen eine emulsionsartige Trübung, alsbald aber schiessen derbe Prismen vom constanten Schmelzpunkt 90° an. In Methyl- und Aethylalkohol, Aether und Chloroform sind dieselben leicht löslich. Um 400° destillirt der Körper zum Theil unzersetzt, da sich

aus dem Destillat wieder Krystalle vom Schmelzpunkt und Aussehen des unveränderten Productes abscheiden. Die Analyse zeigte, dass 1 Molekül Phenylhydrazin mit 1 Molekül des Aethers unter Austritt von 2 Molekülen Wasser reagirt hatte und also wahrscheinlich ein Pyrazolabkömmling entstanden war; diese Annahme konnte in dem hohen Siedepunkte der Verbindung eine Stütze finden. Die weitere Untersuchung bewies, dass in der That der Aether einer Diphenylpyrazolcarbonsäure vorlag, dessen Bildung durch eines der beiden folgenden Schemata erklärt werden kann:

I.



II.



Zufolge der von Knorr (Ann. Chem. Pharm. 238) vorgeschlagenen Nomenklatur ist der Körper also entweder als 1.3-Diphenyl-5-carboxäthylpyrazol oder als 1.5-Diphenyl-3-carboxäthylpyrazol zu bezeichnen.

Analysen:

	I.	II.	III.	IV.	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$
C	74.28	74.42	74.07	—	73.97 pCt.
H	—	5.71	5.49	—	5.48 »
N	—	—	—	9.83	9.59 »
O	—	—	—	—	10.96 »
					100.00 pCt.

Diphenylpyrazolcarbonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_3\text{HN}(\text{NC}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$.

Der Diphenylpyrazolcarbonsäureäther lässt sich mit grosser Leichtigkeit verseifen. Wird derselbe in verdünntem Alkohol gelöst, zum Sieden erhitzt und nun starke Natronlauge im Ueberschuss zugegeben, so tritt nach kurzer Zeit ein Punkt ein, wo eine in Wasser gegossene Probe keine Trübung mehr hervorruft. Ist dieser Punkt erreicht, so wird der meiste Alkohol abgedampft, der Rückstand mit Wasser verdünnt und unter Eiskühlung mit Salzsäure angesäuert. Es

entsteht eine gelbweisse harzige Fällung, die nach einigem Durchkneten mit einem Pistill unter dauernder Eiskühlung rasch krystallinisch wird. Die Masse wird verrieben, auf einem Thonteller getrocknet und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Nach einiger Zeit scheiden sich prächtige glänzende Krystalle ab, die bei 185° schmelzen. Durch die Analyse und später durch directen Versuch wurde constatirt, dass die Säure Krystallalkohol enthält, der zum Theil schon beim Verweilen derselben im Vacuum, zum letzten Theil aber erst bei 150° entweicht.

9 g der lufttrockenen Säure lieferten, auf 150° im Oelbad erhitzt, 1.10g bei 80° siedenden Alkohols, während sich 1.3 g für 1 Molekül Alkohol berechnen.

Analysen:

	I. von alkoholhaltigem		II. von bei 150° getrocknetem Präparat.	
	Gefunden	Berechnet für	Berechnet	Gefunden
	I.	$C_{16}H_{13}N_2O_2 + C_2H_5OH$	für $C_{16}H_{12}N_2O_2$	II.
C	69.87	69.68	72.73	72.80 pCt.
H	5.83	5.81	4.54	4.73 „
N	—	9.03	10.61	— „
O	—	15.48	12.12	— „
		100.00	100.00 pCt.	

Die Säure ist in Aceton, Essigäther und Chlortform sehr leicht löslich. Aus heissem Methylalkohol und Benzol krystallisirt sie beim Erkalten in Nadeln. In Wasser scheint sie sehr schwer löslich zu sein.

Von Ammoniak, Kali- und Natronlauge sowie von kohlensaurem Natron wird die Säure leicht aufgenommen und durch Essigsäure wieder abgeschieden. Die neutrale Lösung in Ammoniak giebt amorphe Niederschläge: weiss mit Silbernitrat, Bleinitrat und Zinkacetat, hellblau mit Kupferacetat.

Diphenylpyrazol, $C_6H_5 \cdot C_3H_2N(NC_6H_5)$.

Wird die Säure über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so spaltet sie glatt 1 Molekül Kohlensäure ab. Durch längeres Erhitzen auf 250° kann man leicht grössere Mengen der Säure in das Diphenylpyrazol überführen. Es hinterbleibt ein klares, schwach gelbgefärbtes dickliches Oel, welches bei 335—336° unzersetzt überdestillirt. Nach 24 stündigem Stehen im Vacuum war dasselbe noch nicht fest geworden.

Ebenso wie der beschriebene Pyrazolcarbonsäureester und die Pyrazolcarbonsäure löst sich das Product in starken Mineralsäuren und wird, wie diese, durch Wasser wieder abgeschieden. Es zeigt aber insofern einen stärker basischen Charakter, als der Wasserzusatz schon ziemlich beträchtlich sein kann, ehe diese Abscheidung er-

folgt. Eine derartig aus concentrirter Salzsäure ölarig 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 $C_{15}H_{12}N_2$
C	81.43	81.82 pCt.
H	5.60	5.45 »
N	—	12.73 »
		100.00 pCt.

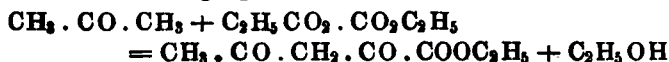
Alle drei beschriebenen Pyrazolderivate zeigen die von Knorr angegebene »Pyrazolreaction« in ausgezeichneter Weise. Wird eine Probe des betreffenden Körpers in siedendem Alkohol gelöst, zu der Lösung ein Stückchen Natrium gefügt und dieselbe bis zur Lösung des Letzteren gekocht, so erhält man nach Zusatz 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 Benzoylbrenztraubenäther $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$ 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 $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$ gebildet wird. In der That wirken Aceton und Oxaläther schon bei