

dargestellte Pyrazol $C_{15}H_{20}N_2$ ist ein dickflüssiges, bei $318-320^\circ$ siedendes Oel.

	Gefunden	Berechnet
C	78.82	78.95 pCt.
H	9.00	8.77 »
N	12.43	12.28 »

205. L. Claisen und O. Lowman: Zur Kenntniss des Benzoylacetons.

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

(Eingegangen am 27. März.)

Die Leichtigkeit, mit welcher sich nach dem kürzlich von uns beschriebenen Verfahren ¹⁾ die β -Diketone aus Säureäthern und einfachen Ketonen bereiten lassen, veranlasste uns diese Klasse von Körpern etwas eingehender zu untersuchen und namentlich festzustellen, ob sie in der That, entsprechend der Formel $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R$, wirkliche Doppelketone mit 2 Carbonylgruppen oder, wie dies ihre Bildungsweise einigermaassen wahrscheinlich macht, phenolartige Verbindungen $R \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot R$ sind.

Für diese letztere Auffassung schien uns namentlich ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu sprechen, womit sich nach Ceresole's Untersuchungen ²⁾ das Benzoylacetone nur zu einem Mono-, und nicht, wie man dies bei dem Vorhandensein von 2 Carbonylgruppen nach Victor Meyer's Regel erwarten sollte, zu einem Dioxim verbindet. Dadurch unterscheidet sich, wie Ceresole ausdrücklich hervorhebt, das Benzoylacetone sehr wesentlich von solchen Diketonen, welche wie das Benzil, die Dioxyweinsäure, das Phenanthrenchinon u. s. w. die Carbonylgruppen in benachbarter Stellung enthalten, und man könnte hiernach in der That geneigt sein, dem Benzoylacetone die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(OH) \cdot CH_3$ und seinem Monoxim die Formel $C_6H_5 \cdot C(NO)H \cdot CH : C(OH) \cdot CH_3$ ³⁾ zuzuerkennen, wenn nicht

¹⁾ Diese Berichte XX, 651, 655, 2178, 2188, 2191, 2194.

²⁾ Diese Berichte XVII, 812.

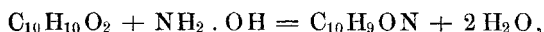
³⁾ Respective die isomeren Formeln $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot CH_3$ und $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(NO)H \cdot CH_3$.

andererseits die von Ceresole angegebenen Eigenschaften des Monoxims einer solchen Auffassung sehr deutlich widersprächen. Auffällig vor Allem ist die weder mit Ceresole's noch mit der eben angeführten Formel in Einklang zu bringende vollkommene Unlöslichkeit des Körpers in Alkalien; ferner seine grosse Beständigkeit, vermöge deren weder Benzoëssäure noch Essigsäure in glatter Weise abgespalten werden konnte; am meisten aber befremdete uns die That- sache, dass der Körper, als wir ihn destillirten, fast unzersetzt bei $262-264^{\circ}$ überging und ein wasserhelles Destillat lieferte, welches sogleich wieder erstarrte und sich mit der nichtdestillirten Verbindung als identisch erwies.

Etwas abweichend von Ceresole haben wir uns den Körper in der Weise bereitet, dass wir durch Zusammenmischen von Essigäther, Acetophenon und Natriumäthylat das Natriumsalz des Benzoylacetons darstellten, dieses in Wasser lösen und mit der äquivalenten Menge von salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade erwärmten ¹⁾. Nach dem Erkalten wurde, zur sicheren Entfernung des Benzoyl- acetons, noch sehr viel überschüssige Natronlauge zugefügt, das kry- stallinisch ausgeschiedene Product abfiltrirt und einigemal aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung schmolz, in naher Uebereinstimmung mit Ceresole's Angabe (66°), bei $67-68^{\circ}$ und besass auch sonst alle von ihm angegebenen Eigenschaften. Dagegen zeigte die Analyse sofort, dass der Körper nicht die Zu- sammensetzung $C_{10}H_{11}O_2N$, sondern die Formel $C_{10}H_9ON$ besass, dass also kein eigentliches Monoxim, sondern eine um 1 Molekül Wasser ärmere Verbindung vorlag. Der Irrthum Ceresole's ist übrigens leicht erklärlich, da er die Zusammensetzung des Körpers nur aus dem Stickstoffgehalt herleitet und dieser in der That für beide Verbindungen annähernd derselbe ist.

	Gefunden	Berechnet	
		für $C_{10}H_9ON$	für $C_{10}H_{11}O_2N$
C	75.75	75.47	67.80 pCt.
H	5.92	5.66	6.21 »
N	8.94	8.81	7.91 »

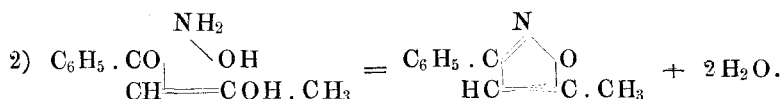
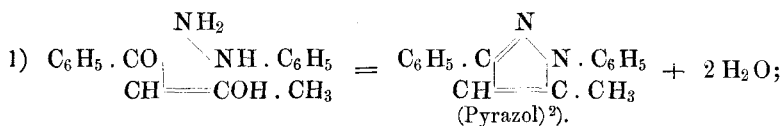
Die Verbindung ist also durch Zusammentritt eines Moleküls Benzoylacetone mit einem Molekül Hydroxylamin unter Austritt zweier Moleküle Wasser entstanden:



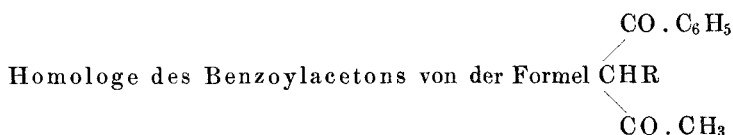
also nach demselben Schema, wie es der Einwirkung des Phenyl-

¹⁾ Die Ausbeute ist nur eine mässige und vielleicht besser bei dem von Ceresole angewandten Verfahren, welcher nicht freies, sondern salzsaures Hydroxylamin in alkoholischer Lösung auf das Doppelketon einwirken liess.

hydrazins ¹⁾ auf Benzoylaceton und der dabei stattfindenden Pyrazolbildung zu Grunde liegt. Nach dieser durchaus analogen Bildungsweise sowie namentlich nach der grossen Beständigkeit des Körpers halten wir es für kaum zweifelhaft, dass derselbe den Pyrazolen analog constituirt ist und sich nach einem ähnlichen Reactionsmechanismus bildet wie jene:



Näheres über diese und ähnliche Verbindungen, die sich in gewissem Sinne als die Muttersubstanzen der Pyrazole betrachten lassen und die wir daher als Monazole zu bezeichnen vorschlagen, hoffen wir bald mittheilen zu können. Auch den aus Acetessigäther und Hydroxylamin entstehenden β -Nitrosobuttersäureäther gedenken wir in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen, um festzustellen, ob er beim Erhitzen oder bei der Einwirkung alkoholentziehender Mittel sich zu einem den Pyrazolonen entsprechenden ringförmigen Gebilde zusammenschliesst.



scheinen sich nur schwierig bereiten zu lassen. Als wir Natriumbenzoylaceton mit Alkohol und Jodäthyl längere Zeit (bis zur neutralen Reaction) auf dem Wasserbade erwärmten, bestand das Einwirkungsproduct im Wesentlichen aus einem bei 200—220° siedenden Oel, während höhersiedende Verbindungen nur in geringer Menge entstanden waren. Keine besseren Resultate wurden erhalten, als wir Benzoylaceton in alkoholischem Kaliumäthylat lösten und diese Mischung mit Jodäthyl erwärmten, wobei wiederum als Hauptproduct das bei 200

¹⁾ Auch die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die β -Diketone ist anfänglich (durch Gevekoht) unrichtig interpretirt worden, bis E. Fischer nachher den Sachverhalt aufklärte.

²⁾ Oder die isomeren Formen; vergleiche die obige Anmerkung.

bis 220° siedende Oel auftrat. Dieses besteht zum Theil aus Benzoë-äther, der durch Verseifen leicht entfernt werden konnte; der von dem Kali nicht angegriffene Theil gab sich durch seinen Siedepunkt (218—221°) und seine Zusammensetzung als Aethylacetophenon (Butyrophenon) $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ zu erkennen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{12}O$
C	81.38	81.32	81.08 pCt.
H	7.91	7.97	8.11 »

Hiernach scheint also das äthylirte Benzoylacetone allerdings gebildet, aber vermöge seiner grossen Unbeständigkeit schon durch den siedenden Alkohol ¹⁾ gleich weiter zersetzt zu werden, indem es einerseits in Benzoëäther und Aethylacetone, andererseits in Essigäther und Aethylacetophenon zerfällt. — Die einzige, obwohl auch nicht sehr ergiebige Methode, das Aethylderivat des Benzoylacetons zu erhalten, besteht darin, dass man zu einer Lösung des Diketons in Benzol die äquivalente Menge feinen Natriumdraths hinzufügt und so lange stehen lässt resp. erwärmt, bis das Ganze in einen weissen Brei von Benzoylacetonnatrium verwandelt ist. Durch lange fortgesetztes Erwärmen mit Jodäthyl und weitere Verarbeitung in der üblichen Weise wurde dann ein bei 265—270° siedendes, farbloses Oel erhalten, welches die Eisenchloridreaction in sehr schöner Weise zeigte und sich bei der Analyse als das gesuchte Aethylbenzoylacetone $C_{12}H_{14}O_2$ zu erkennen gab:

	Gefunden	Berechnet
C	75.94	75.79 pCt.
H	7.42	7.37 »

Jedenfalls zeigen diese Versuche, dass durch Einführung einer Alkylgruppe die Stabilität des schon an sich nicht sehr beständigen Benzoylacetons noch erheblich vermindert wird ²⁾.

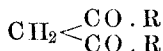
¹⁾ Wohl unter Mitwirkung des Natriumäthylats; vergl. die interessanten Versuche Geuther's und Israel's über die unter ganz ähnlichen Bedingungen erfolgende Rückspaltung des Propio-Propionsäureäthers in 2 Moleküle des einfachen Aethers (Ann. Chem. Pharm. 231, 216).

²⁾ Auch das Benzoylacetone wird, wenn in Form seines Natriumsalzes mit Alkohol auf 150° erhitzt, ziemlich vollständig gespalten. Dabei entsteht ausser Acetophenon und Essigäther auch viel Benzoëäther resp. benzoësaures Salz, während durch Wasser eine Spaltung fast nur in dem ersteren Sinne bewirkt wird.

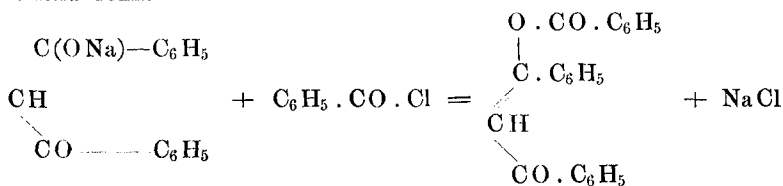
Aus dem Natriumsalz des Benzoylacetons haben E. Fischer und Bülow ¹⁾ das



dargestellt und wir haben daher versucht, ob sich derselbe Körper auch aus Dibenzoylmethannatrium und Acetylchlorid würde erhalten lassen. Wie sehr wir indess auch diese Versuche modificirten und so sorgfältig wir dabei den Zutritt aller Feuchtigkeit ausschlossen, stets wurde nach einem uns nicht recht verständlichen Vorgange freies unverändertes Dibenzoylmethan zurückgenommen. Die Darstellung gerade dieses acetylrten Dibenzoylmethans würde uns von grossem Interesse gewesen sein, weil seine Identität oder Nichtidentität mit der Fischer-Bülow'schen Verbindung zu ziemlich sicheren Schlüssen bezüglich der Constitution der β -Diketone geführt haben würde. Wenn im Benzoylacetone oder Dibenzoylmethan oder überhaupt in den Verbindungen von der allgemeinen Formel



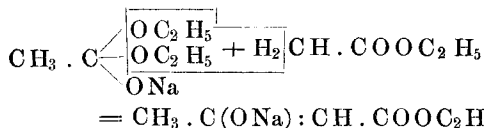
der saure Charakter und die leichte Austauschbarkeit des Wasserstoffs durch das Vorhandensein der beiden Säureradiale bedingt wird, so ist in der That nicht einzusehen, weshalb durch das nochmalige Hinzutreten derselben Ursache, durch Einfügung eines dritten Säurerestes, dieser saure Charakter, statt sich zu verstärken, nun mit einem Male ganz verschwindet, wie letzteres thatsächlich der Fall ist; denn das Dibenzoylacetone wird, nach Fischer's und Bülow's Angabe, selbst in siedender Toluollösung von Natrium nicht mehr angegriffen und auch das Tribenzoylmethan scheint, wenn überhaupt, nur noch schwach saure Eigenschaften zu besitzen, da es nach Perkin und v. Baeyer, mit Natriumäthylat und Benzoylchlorid behandelt, keine tetrabenzoylrte Verbindung mehr entstehen lässt. Diese Schwierigkeiten verschwinden, wenn man den Natriumsalzen der β -Diketone die von uns bevorzugte Formel giebt und sich die Einwirkung beispielsweise des Benzoylchlorids auf das Natriumdibenzoylmethan in folgender Weise verlaufend denkt:



¹⁾ Diese Berichte XVIII, 2133.

Wenn nun wirklich die Reaction in dieser Weise verläuft, so müssten, wie leicht ersichtlich, das acetylrte Dibenzoylmethan und das benzoylrte Acetylbenzoylmethan ganz verschiedene Körper sein. Wenn es uns auch nicht gelungen ist, die Frage bei den oben erwähnten Verbindungen zu entscheiden, so gedenken wir sie doch bei anderen wieder aufzunehmen und möchten uns weitere Versuche in dieser Richtung vorbehalten ¹⁾.

Wir möchten diese Gelegenheit benutzen, um nochmals kurz auf die früher ²⁾ von uns entwickelte Theorie der Acetessigätherbildung zurückzukommen und einen Einwand zu beseitigen, der uns mehrfach gegen dieselbe gemacht wurde. Wir haben angenommen, dass bei der Einwirkung des Natriums auf den Essigäther zunächst, unter Zerstörung eines Theils des letzteren, Natriumäthylat gebildet wird; dasselbe lagert sich an den Essigäther an und diese additionelle Verbindung setzt sich schliesslich mit einem weiteren Molekül Essigäther in folgender Weise zu Natriumacetessigäther um:

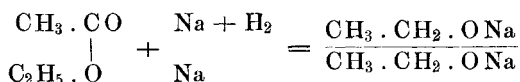


Dagegen liesse sich nun einwenden, dass, wenn in der That die gesammte Menge des Natriumäthylats auf Kosten des Essigäthers gebildet wird, die hierdurch erzeugten Reductionsproducte, welcher Art sie nun auch sein mögen, in nachweisbarer Menge zum Vorschein kommen müssten. Eine kurze Ueberlegung indessen zeigt, dass dieser Einwand nicht stichhaltig ist. Angenommen dass, entweder aus dem Essigäther oder der in demselben nie fehlenden Spur Alkohol, eine minimale Menge Natriumäthylat gebildet worden ist, so wird diese sich sofort an den Essigäther anlagern und diese Doppelverbindung

¹⁾ Ausdrücklich möchten wir uns dagegen verwahren, solche Schlussfolgerungen auch auf die Säurederivate des Acet- und Benzoylessigäthers auszu dehnen. Der benzoylrte Acetessigäther kann in Kohlensäure und Benzoylaceton gespalten und durch Phenylhydrazin in das Pyrazol des Benzoylacetons übergeführt werden; er scheint also, falls dabei keine Umlagerungen stattfinden, in der That den Benzoylrest am Kohlenstoff der Methylengruppe zu enthalten. Auch gegen die obige Annahme lassen sich manche Bedenken geltend machen; als hydroxylhaltige Verbindungen und Analoga der Phenole sollten sich diese β -Diketone auch in freiem Zustande durch Acetylchlorid und Benzoylchlorid acetylire und benzoylire lassen, was indessen nach einigen vorläufigen Versuchen nicht der Fall zu sein scheint.

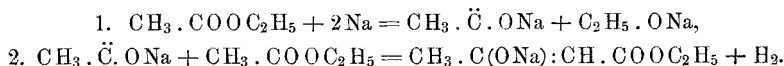
²⁾ Diese Berichte XX, 651. Eine ähnliche Ansicht ist, wie Armstrong mittheilt, auch von ihm in seinem Lehrbuch ausgesprochen worden.

wird dann in der oben geschilderten Weise mit einem zweiten Molekül Essigäther unter Austritt zweier Moleküle Alkohol in Reaction treten. Es ist nun leicht ersichtlich, dass, sobald die Reaction in dieser Weise einmal eingeleitet ist, die weitere Bildung des Natriumäthylats nicht mehr auf Kosten des Essigäthers, sondern des durch die erstmalige Umsetzung erzeugten Alkohols erfolgt, dessen Menge sich natürlich in dem Maasse vermehrt als die Reaction fortschreitet. Damit stimmt denn auch der äussere Verlauf des Processes und namentlich die Thatsache überein, dass bei Anwendung ganz absoluten¹⁾ Essigäthers die Einwirkung im Anfang eine sehr träge ist und sich erst allmählich lebhafter gestaltet, offenbar in dem Maasse, als der zur Entstehung des Natriumäthylats erforderliche Alkohol gebildet wird. Was das Schicksal des bei der Reaction entwickelten Wasserstoffs betrifft, der bekanntlich nur zum kleinsten Theil in freiem Zustande entweicht, so scheint uns die Ansicht von Oppenheim und Precht²⁾ die wahrscheinlichste, wonach dieser Wasserstoff dazu verwandt wird, um in Gemeinschaft mit dem metallischen Natrium einen Theil des Essigäthers zu Natriumäthylat zu reduciren:



welch letzteres dann ebenfalls in der schon erwähnten Weise in die Reaction eintritt³⁾.

¹⁾ Absolut alkoholfreier (mit Chlorsilicium behandelter) Essigäther wird nach Ladenburg's Versuchen von Natrium in der Kälte gar nicht und selbst beim Kochen nur äusserst langsam angegriffen (diese Berichte 1870, 305). Gerade diese Indifferenz von völlig reinem Essigäther gegen Natrium scheint uns am meisten gegen die Geuther'sche Ansicht (Ann. Chem. Pharm. 219, 123) zu sprechen, wonach die Acetessigätherbildung in folgender Weise verläuft:

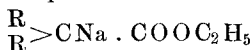


Nach Geuther würde also das Natrium direct auf den Essigäther einwirken und es ist nicht einzusehen, weshalb die Reaction um so schwieriger erfolgt, je reineren Essigäther man anwendet. Nach uns ist die Einwirkung des Natriums eine indirecte, indem zunächst aus dem schon vorhandenen und nachher aus dem durch die Umsetzung entstandenen Alkohol Natriumäthylat gebildet und durch dieses erst der Acetessigäther erzeugt wird; danach ist leicht verständlich, warum zur Einleitung der Reaction und zur Bildung des ersten Natriumäthylats die Gegenwart einer kleinen Alkoholmenge nothwendig oder doch wenigstens förderlich ist.

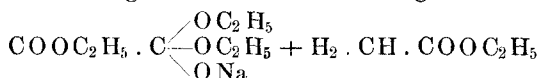
²⁾ Diese Berichte IX, 320.

³⁾ Die Carboxylgruppe organischer Säuren scheint überhaupt durch Wasserstoff und Natrium ziemlich leicht reducirbar zu sein. So fand Bam-

Schliesslich möchten wir uns erlauben noch auf eine Tatsache hinzuweisen, die in sehr deutlicher Weise für die Richtigkeit obiger Auffassung der Acetessigätherbildung zu sprechen scheint. Wenn diese letztere, wie Kolbe und Frankland und Duppa annehmen, durch die intermediäre Bildung eines Natriumessigäthers $\text{CH}_2\text{Na} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ vermittelt wird, so sollten auch solche Säureäther, in denen die Carboxylgruppe mit einem secundären Radical verbunden ist, dieser Reaction zugänglich sein, da sie wie z. B. der Isobuttersäureäther ein entsprechendes Natriumderivat



zu bilden vermögen. Verläuft dagegen die Reaction unserer Annahme gemäss, so wird sie wohl auf den Propionsäure- und Normalbuttersäureäther und überhaupt auf alle Säuren mit primären Radicalen, aber nicht (oder jedenfalls sehr viel schwieriger) auf den Isobuttersäureäther übertragbar sein, da hier ein Austausch von zwei Wasserstoffatomen nicht mehr stattfinden kann. Wislicenus¹⁾ nun, dem wir es auf seinen Wunsch überlassen haben, das von uns aufgefundene Verfahren, die Verkettung zweier verschiedener Säureäther mittelt Natriumäthylat, in solchen Fällen zu benutzen, wo die von ihm und Piutti entdeckte Methode (Anwendung metallischen Natriums) nicht oder weniger gut zum Ziele führt, hat kürzlich mitgetheilt, dass Oxaläther sich sehr leicht mit Essigäther, Propionsäureäther und Normalbuttersäureäther verbindet, während er auf Isobuttersäureäther gar keine Wirkung ausübt. Wenn in der That unserem, auch von Wislicenus adoptirten, Schema entsprechend²⁾ die Einwirkung im ersteren Falle in folgender Weise stattfindet:



so ist klar, dass in dem Falle des Isobuttersäureäthers³⁾ eine solche Einwirkung nicht mehr oder nur in anderer Weise erfolgen kann.

berger bei seinen schönen Versuchen über die Hydrirung aromatischer Verbindungen, dass bei Anwendung von Valeriansäure und Natrium als Wasserstoffquelle in nicht unerheblicher Weise Amylalkohol gebildet wird.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3394.

²⁾ Ueber die Annahme einer solchen Doppelverbindung von Oxaläther und Natriumäthylat vergl. auch Armstrong, Chem. News 29, 44.

³⁾ Nach einer Angabe aus Hantzsch's Laboratorium (diese Berichte XX, 1325) wirkt Natrium allerdings auf Isobuttersäureäther und zwar sehr lebhaft ein. Da Hr. Prof. Hantzsch, wie er angiebt, diese Reaction nicht weiter zu verfolgen beabsichtigt, würden wir ihm zu Dank verpflichtet sein, wenn er uns das Studium derselben überlassen wollte.

Danach scheint uns in der That die oben entwickelte Ansicht diejenige zu sein, die sich, so weit sich augenblicklich übersehen lässt, am einfachsten und ungezwungensten den bis jetzt bekannten That-sachen anschliesst.

**206. E. J. Constam und Heinrich Goldschmidt:
Zur Kenntniss der Amidoisopropylbenzole.**

(Eingegangen am 27. März.)

Als Para-Amidoisopropylbenzol, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} (1)NH_2 \\ (4)CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$ hat Louis¹⁾ eine Base beschrieben, die er durch Einwirkung von Isopropylalkohol und Chlorzink auf Anilin gewann. Diese Base siedet nach seinen Angaben bei 216—218° und erstarrt nicht in einer Kältemischung. Als Paraverbindung ist dieselbe durch Ueberführung in *p*-Jodbenzoesäure charakterisirt. Nun hat schon vor längerer Zeit Nicholson²⁾ eine, von ihm als Cumidin bezeichnete Base dargestellt durch Reduction von Nitrocumol. Die Reinigung des Reductions-products wurde durch Ueberführung desselben in das Oxalat und Umkrystallisiren des Letzteren bewerkstelligt. Den Siedepunkt seiner Base giebt Nicholson zu 225° an; in einer Kältemischung konnte die Verbindung zum Erstarren gebracht werden. Auch dieser Körper war nach seiner Darstellungsweise vermuthlich eine Paraverbindung, da einerseits bei der Nitrirung von Benzolkohlenwasserstoffen Para- und Orthoverbindungen neben einander entstehen, andererseits die daraus erhaltenen Amidoverbindungen durch fractionirte Krystallisation ihrer oxalsauren Salze getrennt werden können. Es schien uns deshalb von Interesse festzustellen, ob die Base von Nicholson mit derjenigen von Louis identisch oder isomer sei. Zu diesem Behufe haben wir uns Cumidin sowohl nach dem Verfahren von Nicholson, wie nach dem von Louis dargestellt und die beiden Producte einem vergleichenden Studium unterzogen.

I. Cumidin aus Nitrocumol.

Das Nitrocumol bereiteten wir aus Cuminsäure-Cumol durch Behandeln desselben mit Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Das Rohproduct wurde in Wasser gegossen, gewaschen und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 111.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 65, 58.