

203. L. Claisen und N. Stylos: Ueber die Einwirkung
des Oxaläthers auf Aceton.

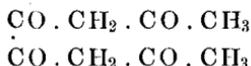
[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 27. März.)

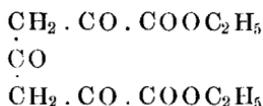
Wie das Acetophenon, so vermag sich auch das Aceton in doppelter Weise mit dem Oxaläther zu verbinden, indem entweder ein Molekül oder zwei Moleküle des Ketons mit dem Oxaläther in Reaktion treten. Im ersteren Falle entsteht der schon in einer früheren Mittheilung¹⁾ beschriebene Acetonoxaläther oder Acetbrenztraubensäureäther



im letzteren Falle das Oxalyldiaceton



Das dritte der Theorie nach mögliche Condensationsproduct, den Acetondioxaläther:



haben wir bisher nicht erhalten können und halten es auch aus theoretischen Gründen²⁾ nicht für wahrscheinlich, dass derselbe sich auf diesem Wege wird gewinnen lassen.

Was zunächst den Acetonoxaläther betrifft, so haben wir aus demselben noch die Kupferverbindung bereitet, welche sich auf Zufügen von Kupferacetat zu der wässrig-alkoholischen Lösung des Aethers in hellgrünen Nadelchen abscheidet und die Zusammensetzung $(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4)_2\text{Cu}$ besitzt:

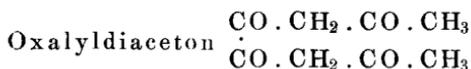
	Gefunden		Berechnet
C	44.86	—	44.54 pCt.
H	5.02	—	4.77 »
Cu	16.68	16.75	16.76 pCt.

Eine sehr charakteristische Farbreaction tritt ein, wenn Acetonoxaläther mit Eisessig und etwas festem Natriumacetat gekocht wird;

¹⁾ Diese Berichte XX, 2188.

²⁾ Weil bei der nochmaligen Behandlung des Acetonoxaläthers mit einem zweiten Molekül Oxaläther der Aethyloxalylrest wahrscheinlich eher in die reactionsfähigere Methylengruppe, als in die Methylgruppe eintreten wird. Vergl. die Anmerkung in der früheren Abhandlung, diese Berichte XX, 652.

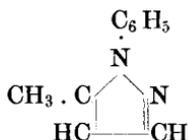
die Flüssigkeit nimmt dann eine schöne blauviolette Färbung, ähnlich der des Kaliumpermanganats, an. Ueber die Ursache dieser merkwürdigen Farbreaction haben wir noch keine Versuche angestellt.



Dieses Tetraketon, welches auch als diacetylrtes Diacetyl betrachtet werden kann, wurde von Hrn. Brömme in folgender Weise erhalten. Zu einer Mischung von alkoholfreiem Natriumäthylat (2 Molekülen) mit der zeh- bis zwanzigfachen Menge trockenen Aethers wurde unter starker Abkühlung zunächst das Aceton (2 Moleküle) und dann der Oxaläther (1 Mol.) zugefügt und das Ganze ein paar Tage stehen gelassen. Die dann entstandene gelbe Natriumverbindung wurde abgesaugt, in Wasser gelöst und mit Essigsäure zersetzt, worauf sich das Oxalyldiaceton als weisse, prismatisch-krystallinische Masse abschied. Die Verbindung schmilzt bei 120—121°; in Alkohol, Aether und Chloroform ist sie ziemlich leicht, in Ligroin und kaltem Wasser schwieriger löslich; mit alkoholischem Eisenchlorid giebt sie eine dunkelbraunrothe Färbung. Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	56.42	56.47 pCt.
H	5.86	5.88 »

Aus dem Acetonoxaläther haben wir durch Einwirkung von Phenylhydrazin den Methylphenylpyrazolcarbonsäureäther $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, daraus durch Verseifung die freie Carbonsäure $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{COOH}$ und aus letzterer durch Kohlensäureabspaltung das Methylphenylpyrazol $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ dargestellt. Die Kenntniss dieses letzteren Körpers war uns von Wichtigkeit, da nach den bei dem Acetophenonoxaläther und Benzoylaldehyd gemachten Erfahrungen dieses Pyrazol mit dem aus dem Acetessigaldehyd erhaltbaren Methylphenylpyrazol



identisch sein sollte. (Vergl. die nächste Abhandlung.)

Der Methylphenylpyrazolcarbonsäureäther, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, welcher leicht durch Kochen des Acetonoxaläthers mit Phenylhydrazin

in Eisessiglösung und nachheriges Ausfällen mit Wasser erhalten werden kann, ist ein dickliches, nicht destillirbares Oel. Durch wässerig alkoholische Natronlauge wird derselbe leicht verseift und aus der durch Abdampfen vom Alkohol befreiten Lösung fällt Salzsäure eine weisse, krystallinische, bei 96° schmelzende Säure, welche (ebenso wie die früher beschriebene Diphenylpyrazolcarbonsäure) Krystallwasser oder Krystallalkohol zu enthalten scheint, da nach längerem Trocknen (bei $80-90^{\circ}$) der Schmelzpunkt allmählich auf 134 bis 136° steigt.

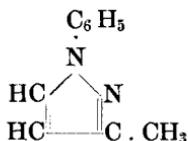
Die getrocknete Säure ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_2$
C	65.09	65.35 pCt.
H	4.98	4.95 »
N	13.99	13.86 »

Beim Erhitzen spaltete die Säure zunächst (bei $200-210^{\circ}$) Kohlensäure ab und hinterliess ein Oel, welches bei $256-257^{\circ}$ unzersetzt überdestillirte und sich bei der Analyse als das erwartete Methylphenylpyrazol zu erkennen gab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2$
C	75.44	75.95 pCt.
H	6.59	6.33 »
N	17.62	17.72 »

Das spezifische Gewicht dieses Pyrazols wurde (bei 15°) zu 1.085 gefunden; in einer Kältemischung erstarrte es, verflüssigte sich aber bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder. Es scheint daher mit dem krystallinischen Methylphenylpyrazol isomer zu sein, welches Knorr¹⁾ aus dem Acetessigätherpyrazolon erhielt und welches nach ihm die Constitution



besitzt.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 202.