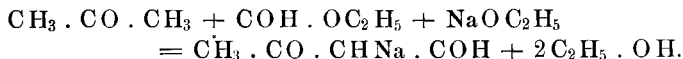


204. L. Claisen und N. Stylos: Ueber den Acetessigaldehyd,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COH}$.

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

(Eingegangen am 27. März.)

Nachdem frühere Versuche, diesen der Acetessigsäure entsprechenden Aldehyd¹⁾ aus der Acetonoxalsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$, durch Abspaltung von Kohlensäure zu gewinnen, nicht zum Ziel geführt, haben wir neuerdings gefunden, dass derselbe ziemlich leicht auf directerem Wege durch Einführung der Formylgruppe in das Aceton erhalten werden kann. Uebergiesst man feingepulvertes alkoholfreies Natriumäthylat (1 Molekül) mit der etwa zehnfachen Menge trocknen Aethers und fügt unter stetem Schütteln und sorgfältiger Abkühlung (durch eine Kältemischung) ein Gemenge von Aceton (1 Molekül) und Ameisenäther (ebenfalls 1 Molekül) hinzu, so erstarrt das Ganze nach kurzer Zeit zu einer halbfesten weissen Masse, welche im Wesentlichen aus dem Natriumsalz des Acetessigaldehyds, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COH}$, besteht:



Nach 12stündigem Stehen wird das Salz abgesaugt, gut mit Aether ausgewaschen und auf Tellern im Exsiccator getrocknet, da es an der Luft bald zerfliesst. Die Umsetzung erfolgt ziemlich glatt; aus 58 g Aceton²⁾ (soviel lässt sich bequem in einer Portion verarbeiten) wurden in der Regel 50 g des trocknen Salzes erhalten.

Von den Salzen des Ketoaldehyds haben wir bisher nur die Kupferverbindung, $(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Cu}$, näher untersucht, welche in Wasser ziemlich löslich ist und sich daher nur abscheidet, wenn eine sehr concentrirte wässrige Lösung des Natriumsalzes mit der äquivalenten Menge Kupferacetat versetzt und eine Zeit lang stehen gelassen wird. Aus der tief dunkelgrünen Lösung krystallisirt dann allmählig das Kupfersalz in hellblauen Nadelchen aus, welche in siedendem Benzol und Aether ziemlich leicht, in kaltem sowie in Ligroin schwerer löslich sind. Das umkrystallisirte und im Vacuum bei 100° getrocknete

¹⁾ Die Bezeichnung Acetessigaldehyd scheint uns für diesen Körper zweckmässiger als die einfachere »Acetylaldehyd«, welche zu Verwechslungen mit dem Acetaldehyd Veranlassung geben könnte. Seiner Bildungsweise gemäss könnte der Körper auch als Formylaceton bezeichnet werden.

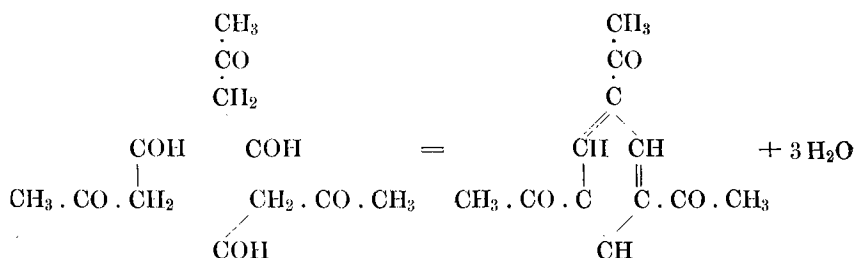
²⁾ Es ist nicht nöthig, völlig reines Aceton (aus der Bisulfitverbindung) anzuwenden; es genügt das Kahlbaum'sche Aceton mittlerer Qualität (Siedepunkt 56—58°).

Salz ergab bei der Analyse folgende mit der Formel $C_8H_{10}O_4Cu$ übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	41.17	41.17 pCt.
H	4.60	4.29 »
Cu	26.95	27.10 »

Das Natriumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und aus dieser Lösung wird durch Essigsäure oder Salzsäure direct wenigstens nichts abgeschieden. Essigsaurcs Anilin, Toluidin und Naphtylamin bewirken die sofortige Ausfällung anilidartiger Verbindungen, welche jedenfalls denen des Benzoylaldehyds analog zusammengesetzt sind. Zusatz von Essigsäure, Alkohol und Eisenchlorid erzeugt in der Lösung des Natriumsalzes eine intensive dunkelgelbrothe Färbung.

Der Ketoaldehyd selbst ist nicht isolirbar, da er, wenn man ihn durch Essigsäure freimacht, unter Zusammentritt dreier Moleküle rasch in das symmetrische Triacetylbenzol, $C_6H_3(C_2H_3O)_3$, übergeht:



Zur Darstellung dieses Triketons ist die vorherige Isolirung des Natriumsalzes nicht erforderlich; man braucht nur Ameisenäther, Aceton und Natriumäthylat in der beschriebenen Weise auf einander einwirken zu lassen und dieser Mischung nach längerem Stehen Eiswasser zuzufügen, möglichst wenig, damit eine sehr concentrirte Lösung des Natriumsalzes erhalten wird. Das Salz löst sich dann auf und man erhält zwei klare Schichten, deren obere ätherische von der unteren wässrigen getrennt wird. Die letztere, wenn sie mit der äquivalenten Menge Eisessig versetzt und ein paar Stunden stehen gelassen wird, erstarrt zu einem von röthlicher Mutterlauge durchtränkten Krystallbrei, welchen man absaugt und mit Wasser und schliesslich mit Alkohol auswäscht. Das Triacetylbenzol bildet weisse, bei 162—163° schmelzende Nadelchen, welche in Alkohol, Aether und Wasser schwierig, in Eisessig leicht löslich sind. Die Analysen der aus siedendem Wasser umkrystallisirten Verbindung ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}O_3$
C	70.20	70.41	70.59 pCt.
H	5.92	6.04	5.88 »

Dass hier in der That symmetrisches Triacetylbenzol vorlag, konnte leicht durch Ueberführung desselben in Trimesinsäure nachgewiesen werden. Mässig concentrirte Salpetersäure löst die Verbindung anfangs unzersetzt auf; nach kurzem Erhitzen tritt eine lebhaft Reaction ein und es scheidet sich eine krystallinische Masse ab, welche grösstentheils aus Trimesinsäure besteht. Das daraus bereitete Baryumsalz zeigte, nachdem es einige Male mit siedendem Wasser ausgekocht war, den Baryumgehalt des trimesinsauren Baryums, $(C_9H_3O_6)_2Ba_3 + H_2O$:

	Gefunden	Berechnet
Ba	48.27	48.75 pCt.

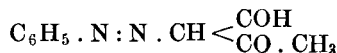
Um ganz sicher zu gehen, wurde aus diesem Baryumsalz noch der Trimesinsäuretrimethyläther bereitet, welcher in Uebereinstimmung mit Piutti's¹⁾ Angabe bei 142—143° schmolz.

Diese so leicht stattfindende Umwandlung des Acetessigaldehyds in Triacetylbenzol entspricht der von Piutti¹⁾ beobachteten Condensation des Formylessigäthers zu Trimesinsäureäther. Beide Körper, der Formylessigäther und der Acetessigaldehyd, können als Aldehyd-derivate betrachtet werden, der eine als acetylirter, der andere als carboxäthylirter Acetaldehyd:



danach scheint also allgemein die Condensation zu Benzol resp. Benzolderivaten, welche beim Aldehyd selbst bisher nicht erzielt werden konnte²⁾, mit Leichtigkeit dann einzutreten, wenn im Aldehyd ein Wasserstoffatom der Methylgruppe durch ein Radical von stark saurem Charakter ersetzt ist.

Von anderen Abkömmlingen des Acetessigaldehyds wurde durch C. Beyer noch die Benzolazoverbindung



dargestellt³⁾. Wir haben diese Verbindung, einen schönkrystallisirenden, bei 117—118° schmelzenden Körper nochmals bereitet und bei der Analyse folgende, die Zusammensetzung des Ketoaldehyds in erwünschter Weise bestätigende Zahlen erhalten:

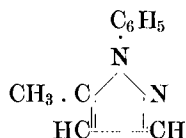
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O_2$
C	63.02	63.16 pCt.
H	5.50	5.26 »
N	14.96	14.74 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 539.

²⁾ Vergl. namentlich Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 162, 90.

³⁾ Diese und andere Azoverbindungen werden in einer späteren Abhandlung ausführlicher beschrieben werden.

Da der Aldehyd selbst in freiem Zustande nicht zu erhalten war, haben wir uns zur Feststellung seiner Moleculargrösse desselben Verfahrens bedient wie bei dem Benzoylaldehyd, indem wir ihn in das entsprechende Pyrazolderivat überführten. Zur Darstellung dieses Pyrazols, welches sehr wahrscheinlich die Formel



besitzt und daher nach Knorr's Nomenclatur¹⁾ als (1) Phenyl (5) Methylpyrazol zu bezeichnen wäre, ist gleichfalls die Isolirung des Natriumsalzes nicht erforderlich. Man bereitet sich nach dem schon angegebenen Verfahren eine concentrirte wässrige Lösung des Salzes, die allerdings in diesem Falle, um alles Aceton zu entfernen und die Bildung des Aceton-Phenylhydrazids zu vermeiden, zweckmässig noch einige Male mit Aether ausgeschüttelt wird. Zu dieser wässrigen Lösung wird zunächst unter Eiskühlung die berechnete Menge Eisessig und darauf die wässrig-essigsame Lösung des Phenylhydrazins zugefügt, worauf sich sofort unter merklicher Erwärmung ein Oel auf der Oberfläche abscheidet. Aus diesem konnte durch mehrmaliges Destilliren leicht eine constant bei 254–257° siedende, chinolinartig riechende, farblose Flüssigkeit isolirt werden, welche die Pyrazolreaction in schönster Weise zeigte und die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2$ besass:

	Gefunden	Berechnet
C	75.82	75.95 pCt.
H	6.48	6.33 »
N	18.01	17.72 »

Im Siedepunkt und sehr annähernd auch im specifischen Gewicht (1.081) stimmt also dieses Pyrazol mit dem Methylphenylpyrazol überein, welches aus dem Acetonoxaläther erhalten und dessen specifisches Gewicht zu 1.085 gefunden wurde. Es zeigte sich indess, dass beim längeren Aufbewahren die erstere (aus dem Ketoaldehyd dargestellte) Verbindung zu einer krystallinischen, bei 36–37° schmelzenden Masse erstarrte, während das aus dem Acetonoxaläther erhaltene Pyrazol, wie bereits mitgetheilt, nur in einer Kältemischung fest wurde und bei gewöhnlicher Temperatur sofort wieder schmolz. Ob diese geringen Abweichungen nur von einer Verunreinigung des letzteren Körpers herrühren oder ob wirklich zwei isomere Verbindungen vor-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 238, 144.

liegen, muss vorläufig dahingestellt bleiben; das erstere halten wir für wahrscheinlicher, da im Falle des Benzoylaldehyds und des Acetophenoxaläthers die beiden Pyrazole sich als identisch erwiesen¹⁾.

Homologe des Acetons, welche noch eine mit dem Carbonyl direct verbundene Methylgruppe enthalten, können nach dem beschriebenen Verfahren ebenfalls leicht in die Natriumsalze von Ketoaldehyden verwandelt werden. Die folgenden Verbindungen sind auf unseren Wunsch von Hrn. Meyerwitz dargestellt und vorläufig durch Ueberführung in die entsprechenden Pyrazole charakterisirt worden.

Natriumsalz des Propionylessigaldehyds $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COH}$ (aus Ameisenäther und Methyläthylketon). Das entsprechende Pyrazol $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2$ (Aethylphenylpyrazol) bildet eine farblose, bei 273—275° siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.064 bei 15°.

	Gefunden		Berechnet
C	76.78	76.83	76.74 pCt.
H	6.87	6.93	6.98 »
N	16.41	16.35	16.28 »

Natriumsalz des Butyrylessigaldehyds $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COH}$ (aus Ameisenäther und Methylpropylketon). Die Kupferverbindung dieses Ketoaldehyds krystallisirt in graugrünen flachen Prismen, welche in Alkohol ziemlich leicht, in Wasser schwerer löslich sind.

	Gefunden	Berechnet
Cu	21.92	21.85 pCt.

Das Pyrazol $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_2$ ist ein farbloses Oel, welches bei 279—281° siedet; specifisches Gewicht bei 15° = 1.0435.

	Gefunden		Berechnet
C	77.30	77.15	77.42 pCt.
H	7.81	7.74	7.53 »
N	15.37	15.62	15.05 »

Natriumsalz des Heptoylessigaldehyds $\text{C}_6\text{H}_{13} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNa} \cdot \text{COH}$ (aus Methylhexylketon und Ameisenäther). Das daraus

¹⁾ Falls beide Körper isomer sind, müsste der eine mit dem Methylphenylpyrazol identisch sein, welches Knorr aus dem Acetessigäther-Pyrazolon durch Reduction mit Zinkstaub erhalten, aber nicht eingehend genug beschrieben hat, um einen Vergleich zu ermöglichen; das andere müsste mit dem Methylphenylpyrazol identisch sein, das sich nach dem zweiten von Knorr angegebenen Verfahren vom Crotonaldehyd aus würde darstellen lassen. (Vergl. Knorr, Ann. Chem. Pharm. 238, 202).

dargestellte Pyrazol $C_{15}H_{20}N_2$ ist ein dickflüssiges, bei 318—320° 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 $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot C(NO)H \cdot CH_3$.