

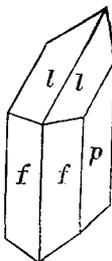
Der Cubikcentimeter der Krystallfläche löste bei 8tägigem Exponiren in destillirtem Wasser:

Versuch I: 0.0064 g. Versuch II: 0.0068 g.

Bei den zum Theil mehr als fingerlangen Krystallen sowie auch bei den kleinsten herrschte die monokline Säule *f* vor mit dem Klinodoma *l* und dem Klinopinakoïd *p*.

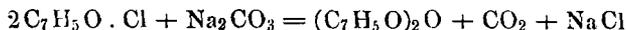
Die Schwalbenschwanzkrystalle des Montmartre, bei welchen die Zwillinge nach dem Orthopinakoïd verwachsen sind, traten in wenigen Exemplaren auf, häufig dagegen Kreuzzwillinge, wobei der Winkel der Durchwachsungen nicht constant war. Auf der Pinakoïdfläche fanden sich häufig in schöner Ausbildung die Newton'schen Farbenringe; auch zeigten einige Krystalle, wie dies schon des Oefteren früher beobachtet wurde, jene den Gypskrystallen eigenthümlichen Krümmungen der Oberfläche.

Crone a. d. Brahe, im November 1894.

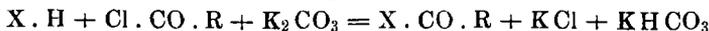


588. L. Claisen: Bemerkung zu einer Mittheilung von A. Deninger: »Ueber Darstellung von Benzoësäureanhydrid«. [Mittheilung aus dem organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Aachen.] (Eingegangen am 22. November.)

Im letzten Heft des Journals für praktische Chemie (Bd. 50, S. 479) theilt A. Deninger mit, dass Benzoësäureanhydrid sich leicht aus Benzoylchlorid und trockener Soda (unter Zufügung eines Tropfens Pyridin) erhalten lasse:



Hierzu möchte ich bemerken, dass ich öfters in den letzten Jahren und meist mit gutem Erfolge trockene Alkalicarbonate (Pottasche und calcinirte Soda) als salzsäureentziehende Mittel in solchen Fällen habe anwenden lassen, wo es sich um die Acylierung von Alkoholen, Phenolen oder Aminen handelte. Als Verdünnungsmittel wurde gewöhnlich Aether genommen und die Menge des Alkalicarbonats so bemessen, dass nach der Gleichung



saures Alkalicarbonat entstand. Einigen Notizen, welche ich nur zur Zeit über den Gegenstand gemacht habe, entnehme ich die folgenden Beispiele:

Anilin und Benzoylchlorid. 18 g Anilin wurden in dem zehnfachen Gewicht trockenen Aethers gelöst und mit 42 g Kaliumcarbonat (sehr fein gepulvert) auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt unter allmählichem Zutropfenlassen von 28 g Benzoylchlorid.

Nach mehrstündigem Erwärmen wurde der Aether abdestillirt, Wasser zum Rückstand gefügt und die ungelöst bleibende krystallinische Substanz abgesaugt. Sie schmolz wie Benzanilid bei 163° und ihre Menge betrug 24 g.

Anilin und Chlorkohlensäureäther. Die Umsetzung von 18 g Anilin mit 22 g Chlorkohlensäureäther, unter denselben Bedingungen vorgenommen wie bei dem vorigen Versuch, ergab 25 g Phenylcarbaminsäureäther vom Schmp. 52° .

Phenol und Benzoylchlorid. Angewandt 19 g Phenol in benzolischer Lösung, 42 g Kaliumcarbonat und 28 g Benzoylchlorid. Erhalten 31 g Phenylbenzoat vom Sdp. $307-310^{\circ}$.

Phenol und Chlorkohlensäureäther. Angewandt 19 g Phenol in 100 g Aether, 42 g Kaliumcarbonat und 22 g Chlorkohlensäureäther. Erhalten 24 g Phenylkohlensäureäthyläther vom Sdp. $222-230^{\circ}$.

Die erwähnten Fälle sind solche, wo auch ohne das Alkalicarbonat eine wenigstens theilweise Umsetzung des Acylchlorids mit dem anderen Körper (Phenol, Alkohol oder Amin) würde stattgefunden haben. Durch das Carbonat, indem es die austretende Salzsäure bindet, wird also die Umsetzung nur erleichtert bzw. vervollständigt. Hinsichtlich der Amine liegt ein Vortheil darin, dass deren Gesamtmenge acylirt wird, während sonst nach der bekannten Gleichung



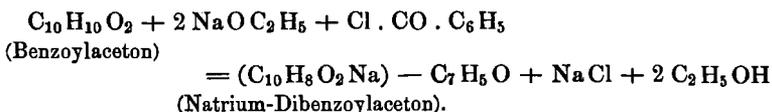
die Hälfte des Amins als salzsaures Salz der Reaction sich entzieht. Gegenüber dem Schotten-Baumann'schen Verfahren, welches auch wie das obige die totale Umwandlung des Amins ermöglicht, kann ein Vorzug darin erblickt werden, dass das unbequeme und zeitraubende Durchschütteln wegfällt.

Von grösserem Interesse als die angeführten Thatsachen dürften wohl die folgenden Beobachtungen sein, mit deren Weiterverfolgung ich augenblicklich beschäftigt bin. In Verbindungen, welche die Gruppierung $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot$ enthalten (Malonsäureäther, 1.3-Ketonsäureäther, 1.3-Diketone u. s. w.) kann ebenfalls mittels des angegebenen Carbonatverfahrens der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Acylreste ersetzt werden. So erhält man aus Acetessigäther und Benzoylchlorid sehr leicht den C-monobenzoylirten Acetessigäther, aus Dibenzoylmethan mono- und dibenzoylirtes Dibenzoylmethan, aus Benzoylaceton mono- und dibenzoylirtes Benzoylaceton¹⁾.

¹⁾ Das dibenzoylirte Benzoylaceton ist, entgegen meinen früheren Angaben (Ann. d. Chem. 277, 197) nicht ölig, sondern ein krystallinischer Körper vom Schmp. $87-88^{\circ}$. — An Nef darf ich bei dieser Gelegenheit wohl die Bitte richten, dass das weitere Studium der acylirten Diketone mir überlassen bleibe. Aus der oben erwähnten Abhandlung, welche gleichzeitig mit der seinigen erschien, wird er ersehen haben, dass ich mit diesem Gegen-

Selbst die Alkylierung der 1.3-Diketone ist nach dieser Methode leicht zu bewirken; so hat Hr. Fette aus Acetylaceton und Benzoylaceton durch Erwärmen von deren ätherischer oder alkoholischer Lösung mit Methyljodid (1 Mol.) und Alkalicarbonat reichlich die Monomethylderivate erhalten¹⁾. Für die Alkylierung des Acetessigäthers bietet das Verfahren keine Vortheile, da man unter Druck auf 100⁰ erhitzen muss und auch dann die Ausbeute erheblich hinter derjenigen, wie man sie bei dem Conrad-Limpach'schen Verfahren erzielt, zurückbleibt.

Vor einiger Zeit hat v. Pechmann²⁾ in einer interessanten Arbeit gezeigt, dass man C-acylirte 1.3-Ketonsäureäther auch nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren erhalten kann, indem man beispielsweise Acetessigäther mit wässriger Natronlauge und Benzoylchlorid so lange durchschüttelt, bis der Geruch nach dem letzteren verschwunden ist. Die Schattenseite der sonst vorzüglichen und eine gute Ausbeute liefernden Methode ist, namentlich wenn man mit grösseren Mengen arbeitet, das unbequeme und ermüdende Durchschütteln, das sich aber umgehen lässt, wenn man statt der wässrigen Alkalilauge alkoholisches Natriumäthylat anwendet und zwar 2 Mol. desselben auf 1 Mol. Benzoylchlorid und 1 Mol. der zu benzoylirenden Verbindung. In dieser Weise habe ich z. B. Benzoylaceton benzoyliren lassen³⁾ und aus 16 g desselben 18 g Dibenzoylaceton erhalten, während Benzoäther sonderbarer Weise nur in minimaler Menge gebildet wird. Die Umsetzung verläuft fast ausschliesslich im Sinne der Gleichung:



Augenblicklich lasse ich die Einwirkung von Acylchloriden bei Anwesenheit trockener Alkalicarbonate auf Aldehyde und die einfacheren Ketone (Aceton und Acetophenon) studiren und werde über die erlangten Resultate später berichten.

stande, welchen ich, wenn auch mit Unterbrechungen, seit 6 Jahren bearbeite, noch andauernd beschäftigt bin und daher wohl einiges Recht auf seine ungestörte weitere Untersuchung habe.

¹⁾ Das bisher gebräuchliche Verfahren zur Darstellung von Alkylderivaten der 1.3-Diketone war insofern sehr unbequem, als man die trockenen Natriumsalze mit Alkyljodiden auf 140—170⁰ erhitzen musste. Die Kaliumsalze setzen sich viel leichter um, daher man im obigen Falle besser Kalium- als Natriumcarbonat anwendet.

²⁾ Diese Berichte 25, 410 und 1045.

³⁾ Die betreffenden Versuche wurden von Herrn Falk ausgeführt und sollen später ausführlicher mitgeteilt werden.