

5-Brom-Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon,



Bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, weisse, dicke Säulen. Schmp. 107°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{BrO}_4$.

Procente: C 64.52, H 4.52.

Gef. » » 64.49, » 4.62.

Bern, Universitätslaboratorium.

45. St. v. Kostanecki und E. Oppelt: Ueber einige Derivate des 2-Oxybenzalacetophenons.

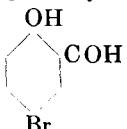
(Eingegangen am 24. Januar.)

Im weiteren Verlaufe der Studien über die Umwandlungsproducte des 2-Oxybenzalacetophenons interessirte uns sein Aethyläther, zu dem wir durch Alkylierung des 2-Oxybenzalacetophenons mit Aethyljodid zu gelangen hofften. Da wir hierbei indessen keinen krystallisierten Aether erhalten konnten, so versuchten wir, denselben durch Paarung des Aethylsalicylaldehyds mit Acetophenon bei Gegenwart von Natronlauge darzustellen. Aber auch auf diesem Wege resultirte nur ein ölartiges Product, das trotz wiederholter Versuche nicht zum Erstarren zu bringen war. Dass aber dieses Oel zum grössten Theile aus dem gesuchten Aethyläther bestand, bewies die Zusammensetzung des Bromproductes, welches wir durch Eintragen von Brom in das in Schwefelkohlenstoff gelöste Oel erhielten. Dasselbe erwies sich nämlich als ein Brom-2-Aethoxybenzalacetphenondibromid,

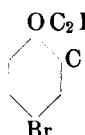


welches beim Kochen mit fein vertheiltem Kupfer unter Abspaltung des addirten Broms in ein sehr schön krystallisirendes Brom-2-Aethoxybenzalacetphenon überging.

Da hier ein Bromsubstitutionsproduct der von uns gewünschten Verbindung vorlag, so haben wir sowohl, um eine bessere Darstellungs-methode für dasselbe aufzufinden, als auch um die Stellung des Brom-atoms in dem Reste des Salicylaldehyds zu ermitteln, die Einwirkung

des Bromsalicylaldehyds¹⁾,  und des Bromsalicylaldehyd-

¹⁾ Piria, Ann. d. Chem. 30, 171, Löwig, Poggendorffs Ann. 46, 57, Heerlein, Berz. Jahresb. 25, 484, Bradley, diese Berichte 22, 1134.

äthyläthers¹⁾, , auf das Acetophenon einer näheren Unter-

suchung unterworfen. Es hat sich hierbei gezeigt, dass durch Paarung des Bromsalicylaldehydäthyläthers mit Acetophenon dasselbe Brom-2-äthoxybenzalacetophenon entsteht, wie durch Abspaltung des Broms aus dem oben erwähnten Dibromid. Es stellt somit das 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenon vor.

5-Brom-2-oxybenzalacetophenon,
OH. C₆H₃Br. CH:CH.CO.C₆H₅.

8 Theile Bromsalicylaldehyd und 5 Theile Acetophenon wurden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 10 Theilen Natronhydrat in 10 Theilen Wasser allmählich versetzt. Nach 24 stündigem Stehen schied sich beim Eingießen in viel Wasser das 5-Brom-2-oxybenzalacetophenon²⁾ ab, während aus dem Filtrate auf Zusatz von Salzsäure das 5-Brom-2-oxybenzalacetophenon ausgefällt wurde. Durch

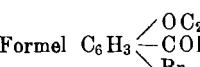
¹⁾ Perkin, Ann. d. Chem. 145, 304. Der Bromsalicylaldehydäthyläther wurde durch Bromiren des Salicylaldehydäthyläthers (M. Löw, Monatsh. f. Chem. 12, 393) in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt. Behufs Feststellung seiner Constitution haben wir ihn mit verdünnter Natronlauge übergossen und unter andauerndem, gelindem Erwärmen Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, so lange noch ölige Tropfen von unverändertem Bromsalicylaldehydäthyläther zu bemerken waren. Nach dem Abfiltriren fiel durch eine Mineralsäure eine Aethylbromsalicylsäure aus, die aus verdünntem Alkohol in Blättchen, aus viel Wasser in Nadeln krystallisierte.

Analyse: Ber. für C₉H₉O₃Br.

Procente: Br 32.59.

Gef. » » 32.51.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 131°. Die Säure war somit identisch mit der von Peratoner (Gazz. chim. 16, 412) aus der α -Bromsalicylsäure,

C₆H₃  (1), erhaltenen Aethylbromsalicylsäure. Dem Bromsalicylaldehydäthyläther muss also die Formel C₆H₃  (1) zuertheilt werden.

Beim Bromiren des Salicylaldehyds tritt das Bromatom ebenfalls in die *p*-Stellung zum Hydroxyl ein, da wir bei der Aethylirung des Bromsalicylaldehyds den obigen Bromsalicylaldehydäthyläther erhalten haben.

Analyse: Ber. für C₆H₃(OC₂H₅)(COH)Br

Procente: C 47.16, H 3.92, Br 34.86.

Gef. » » 46.81, » 3.76, » 34.53.

²⁾ efr. die vorstehende Abhandlung von Cornelison und Kostanecki.

nochmaliges Lösen in verdünnter Natronlauge und Ausfällen mit Salzsäure liess sich das letztere vollständig von dem alkaliunlöslichen Nebenproducte trennen. Beim Umkristallisiren aus Alkohol erhielten wir schwach gelb gefärbte Blättchen, die bei 168° unter Zersetzung schmolzen und sich sowohl in Natronlauge als auch in concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe lösten.

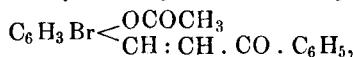
Analyse: Ber. für $C_{15}H_{11}BrO_2$.

Procente: C 59.41, H 3.63, Br 26.34.

Gef. » » 59.61, » 3.64, » 26.18.

Das Natriumsalz des 5-Brom-2-oxybenzalacetophenons ist in Wasser leicht löslich. Setzt man aber mehr Natronlauge zu, so kristallisiert es in glitzernden, rothen Nadelchen aus.

Das 5-Brom-Acetyl-2-oxybenzalacetophenon,



wurde dargestellt mittels Essigsäureanhydrid und entwässertem essigsaurer Natron. Es krystallisiert aus Alkohol in rosettenförmig gruppierten, seidenglänzenden Nadeln. Schmp. $133.5 - 135^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}BrO_3$.

Procente: C 59.17, H 3.76, Br 23.19.

Gef. » » 59.53, » 3.91, » 22.86.

5-Brom-Acetyl-2-oxybenzalacetophenondibromid,



Giebt man zu einer Lösung von 5-Bromacetyl-2-oxybenzalacetophenon in Schwefelkohlenstoff Brom (2 At.) hinzu, so wird dasselbe ohne Bromwasserstoffentwicklung absorbirt und nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein schwach gelb gefärbter Krystallbrei, der selbst in kochendem Alkohol sehr schwer, leicht hingegen in heissem Benzol löslich ist und deswegen aus Benzol-Alkohol umkristallisiert wurde. Man erhält so weisse, perlmuttenglänzende Blättchen, die den Schmelzpunkt $158 - 160^{\circ}$ besitzen und das 5-Brom-acetyl-2-oxybenzalacetophenondibromid vorstellen.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{13}Br_3O_3$.

Procente: C 40.39, H 2.57.

Gef. » » 40.52, » 2.69.

5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenon,



Dieser sehr schön krystallisirende Körper entsteht aus folgenden Verbindungen:

1. aus 5-Brom-2-oxybenzalacetophenon. Durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Aethyljodid und Kalihydrat auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction.

2. aus 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenondibromid. Dasselbe wird im Alkohol gelöst, die Lösung mit einer feuchten Paste von frisch gefälltem, metallischen Kupfer versetzt und das Ganze längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird nun in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkristallisiert (Analyse 1).

3. (Darstellung) aus Bromsalicylaldehydäthyläther und Acetophenon. 10 g des Bromsalicylaldehydäthyläthers und 5.2 g Acetophenon werden in 60 g Alkohol gelöst und in diese Lösung Natronlauge eingetragen. Die Flüssigkeit erwärmt sich schwach und erstarrt nach einigen Minuten zu einem dicken, schwach gelben, kristallinischen Brei, der aus Alkohol umkristallisiert wird (Analyse 2).

Das 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenon ist in warmem Alkohol leicht löslich. Beim Erkalten werden lange, gut ausgebildete, sehr schwach gelb gefärbte Nadeln erhalten, die bei 98—100° schmelzen und von concentrirter Schwefelsäure mit dunkelrother Farbe aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}BrO_2$.

Procente: C 61.63, H 4.53, Br 24.11.

Gef. » » 61.12, 61.55, » 4.62, 4.65, » 23.33, 23.71.

Die Identität aller drei Präparate des 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenons wurde durch Ueberführung in das

5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenondibromid,



festgestellt. Dasselbe entsteht sehr glatt, wenn man Brom (2 At.) in Schwefelkohlenstofflösung zu dem gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelösten 5-Brom-2-äthoxybenzalacetophenon zusetzt. Der nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird aus Benzol-Alkohol umkristallisiert. Hierbei resultiren Blättchen, die bei 165° schmelzen.

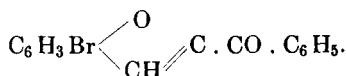
Dasselbe Bromproduct entsteht auch, wenn man, wie am Anfang dieser Mittheilung angegeben, Brom auf den in Schwefelkohlenstoff gelösten rohen Aethyläther des 2-Oxybenzalacetophenons einwirken lässt. Bei dieser Reaction haben wir das 5-Brom-2-Aethoxybenzalacetophenondibromid zuerst erhalten, weswegen gerade dieses Präparat vollständig analysirt wurde.

Analyse: Ber. für $C_{17}H_{15}Br_3O_2$.

Procente: C 41.61, H 3.41, Br 48.80.

Gef. » » 41.95, » 3.34, » 48.55.

2-Brom- α -Cumaryl-Phenylketon,



Da nach Kostanecki und Tambor¹⁾ das Acetyl- α -Oxybenzalacetophenondibromid sehr leicht unter dem Einfluss von alkoholischem Kali in das α -Cumaryl-Phenylketon übergeht, so haben wir die analoge Reaction auch mit dem 5-Bromacetyl-2-Oxybenzalacetophenondibromid ausgeführt.

Dasselbe wurde in warmem Alkohol suspendirt, dem Gemisch starke Kalklauge (3:5) hinzugesetzt und so lange umgeschüttelt, bis Alles mit rothgelber Farbe in Lösung ging. Auf Zusatz von Wasser stell ein in Alkali unlöslicher Körper aus, der abfiltrirt, ausgewaschen und aus Alkohol umkristallisiert wurde.

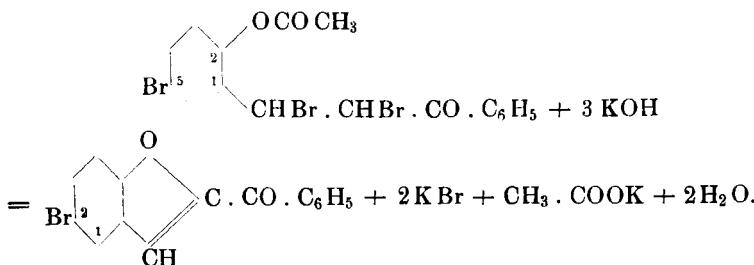
Wir erhielten so voluminöse, rosettenförmig gruppierte Nadelchen von sehr schwach gelber Farbe, die bei 136—138° schmolzen und sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösten.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_9BrO_3$:

Procente: C 59.80, H 2.99, Br 26.57.

Gef. » » 59.52. » 3.01. » 26.34.

Die Ringschliessung erfolgt also auch hier mit derselben Leichtigkeit wie bei dem nicht bromirten Product nach der Gleichung:



Ferner begegneten wir dem 2-Brom- α -Cumarylphenylketon, als wir Brom auf das 2-Oxybenzalacetophenon einwirken liessen. Hierbei resultiert nach dem Abdunsten des Lösungsmittels (Chloroform) zunächst eine schmierige Masse, die aber beim Behandeln mit Alkalien in das obige 2-Brom- α -Cumarylphenylketon übergeht.

Diese Bildungsweise zeigt an, dass durch Einwirkung von Brom auf das 2-Oxybenzalacetophenon, das 5-Brom-2-Oxybenzalacetophenon entstanden ist, das sich nur in reinem Zustande nicht isoliren liess. Das 2-Oxybenzalacetophenon selbst verhält sich somit beim Bromiren ganz ebenso wie sein Aethyläther. Von beiden Verbindungen wird das Brom nicht allein addirt, sondern es substituiert gleichzeitig das

¹⁾ cfr. die vorstehende Mittheilung.

in *p*-Stellung zum Hydroxyl (resp. zu der Aethoxylgruppe) befindliche Wasserstoffatom. Ist hingegen das Hydroxyl acetylirt, so wird die leichte Substitutionsfähigkeit dieses Wasserstoffatoms aufgehoben. Das Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon addirt nur Brom; eine gleichzeitig verlaufende Substitution findet bei dieser Verbindung¹⁾ nicht statt.

Bern, Universitätslaboratorium.

46. Ludwig Knorr: Ueber das Pyrazolon.

[Mittheilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Jena.]
(Eingegangen am 24. Januar.)

In der Literatur finden sich über das Pyrazolon widersprechende Angaben.

R. von Rothenburg, der die Entdeckung des Pyrazolons für sich in Anspruch nimmt, hat durch eine Reihe von zwölf »skizzengeschichtlichen« Abhandlungen²⁾ in den Berliner Berichten und eine »ausführliche« Abhandlung³⁾ im Journ. f. prakt. Chem. über die Darstellung des Pyrazolons und einiger seiner Derivate Mittheilung gemacht.

Er beschreibt fünf Bildungsweisen des Pyrazolons, von denen er zwei, die Kalksalzdestillation der Pyrazolon-3-carbonsäure und die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf von Pechmann's β -Aldoximessigsäure speziell als Darstellungsmethoden hervorhebt. Die letzte Methode soll bei Anwendung reiner Ausgangsmaterialien das Pyrazolon in quantitativer Ausbeute liefern⁴⁾.

Nach von Rothenburg ist das Pyrazolon eine bei 156—157° siedende, leicht bewegliche, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche, am Licht sich gelbfärbende Flüssigkeit von charakteristischem, sehr intensivem Geruch »nach Mäusen«.

Im Widerspruch zu diesen Angaben v. Rothenburg's steht eine Mittheilung von S. Ruhemann⁵⁾.

Er erhielt durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Dicarboxyglutaconsäureester eine Verbindung, die er als Pyrazolon-4-carbonsäureäthylester auffasst; aus dieser stellte er durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung das Pyrazolon selbst dar, welches aber ganz andere Eigenschaften zeigt als das Pyrazolon v. Rothenburg's.

¹⁾ Vergl. die vorstehende Mittheilung von Bablich und Kostanecki.

²⁾ Diese Berichte 25, 3441; 26, 415, 868, 1719, 1722, 2053, 2972; 27, 471, 782, 783, 790, 1098.

³⁾ Journ. f. prakt. Chem. 51, 43.

⁴⁾ Diese Berichte 27, 1099.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 1662.