

Bromnatrium in Form des schwer löslichen, orangefarbenen Bromides, das mit dem Phenylacridinbrommethylat identisch ist, leicht fällen. Ebenso lässt sich das charakteristische Phenylacridinjodmethylat erhalten. Es wurden zum Ueberfluss noch der Methyläther und Aethyläther der synthetischen Base durch Kochen mit den entsprechenden Alkoholen dargestellt; sie hatten die früher angegebenen Schmelzpunkte.

Das Pikrat der synthetischen Base schmilzt, in essigsaurer Lösung bereitet, bei 173°. Dasselbe Pikrat erhält man von Phenylacridin ausgehend. Es ist in Benzol und Aether sehr schwer löslich und lässt sich aus Wasser, Alkohol oder Chloroform in langen, glänzenden, flachen Nadeln krystallisiren.

0.3129 g Sbst.: 32.0 ccm N (15°, 719 mm).

$C_{26}H_{18}N_4O_7$. Ber. N 11.27. Gef. N 11.31.

Da sich die Methylphenylacridiniumsalze glatt in Phenylacridin verwandeln lassen, so ist hier ein Weg gegeben, vom Acridin und Acridon zu meso-substituirten Acridiniumsalzen und Acridinen zu gelangen.

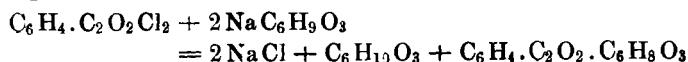
Genf, Universitätslaboratorium.

88. Carl Bülow und Berthold Koch: Ueber die Darstellung und die Eigenschaften des Phtalylbenzoylacetons.

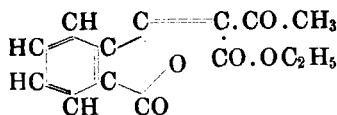
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 6. Februar 1904.)

1883 stellten Emil Fischer und Hermann Koch¹⁾ aus Phtalylchlorid und Natracetessigester den Phtalylacetessigester her, »dessen Bildung im Sinne der Gleichung



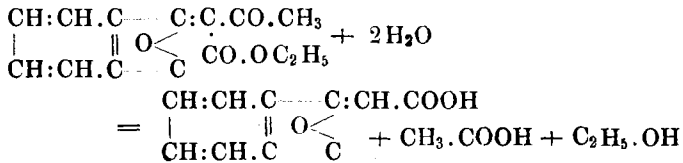
verläuft«. Die Verbindung wurde von den genannten Forschern nicht näher untersucht. 1886 wurde derselbe Körper von Carl Bülow²⁾ einer eingehenderen Bearbeitung unterzogen; hierbei wurde zunächst festgestellt, dass ihm die Constitutionsformel:



¹⁾ E. Fischer und Koch, diese Berichte 16, 651 [1883].

²⁾ Bülow, Ann. d. Chem. 236, 184 [1886.]

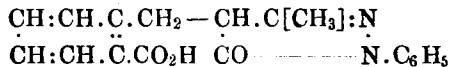
zuertheilt werden muss, wodurch man rückwärts auf die unsymmetrische Formel des Phtalylchlorids schliessen kann. Die Anwesenheit der Ketogruppe wurde durch die Bildung eines bei 236—238° schmelzenden Phenylhydrazons, und das Vorhandensein des Acetylrestes durch Abspaltung von Essigsäure, der Gleichung



gemäss, erwiesen.

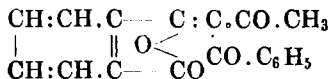
Die nach dieser Methode in ziemlich glatter Reaction gebildete Phtalessigsäure war identisch mit der von A. Michael und S. Gabriel¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen.

Reducirende Mittel führen den Phtalylacetessigester in Benzylacetessigester-*o*-carbonsäure über, aus welcher durch Verseifung mittels Baryhydrats die Benzylacetone-*o*-carbonsäure gewonnen werden konnte. Condensirt man die Erstere mit Phenylhydrazin, so erhält man aus dem primär entstehenden Phenylhydrazon durch secundäre Abspaltung von Alkohol eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung C₁₈H₁₆O₃N₂, der wir heute die Constitutionsformel:



und den wissenschaftlichen Namen 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-[pyrazolon] zuertheilen müssen.

Wir haben nun neuerdings untersucht, wie sich Phtalylchlorid gegen Natriumbenzoylacetone verhält und gefunden, dass sich dabei in der Hauptreaction das Phtalylbenzoylacetone bildet, dessen Molekül dem Formelbild



entspricht.

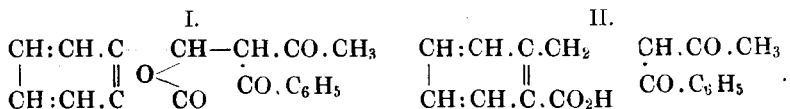
In ihm sind zwei Ketogruppen vorhanden, denen kein labiles, »rollendes« Wasserstoffatom, wie in den freien oder den monomethylen-substituirten 1.3-Diketonen, benachbart ist; denn man gewinnt aus unserem Combinationsproduct durch Einwirkung von Hydrazinderivaten die entsprechenden Dihydrzone, während jene ja unter sonst ähn-

¹⁾ Michael und Gabriel, diese Berichte 14, 926 [1881].

lichen Versuchsbedingungen fast immer Pyrazolabkömmlinge liefern. Ganz im gleichen Sinne wirken Semicarbazid und Hydroxylamin auf das Phtalylbenzoylacetone. Daraus folgt, dass die beiden Wasserstoffatome des Methylen im Benzoylacetone durch den Phtalylrest ersetzt worden sind, und dass durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung des Diketons das Metall direct an den Kohlenstoff getreten war.

Spaltet man das Phtalylbenzoylacetone mit Wasser auf, so entstehen glatt Phtalsäure und Benzoylacetone; nimmt man anstatt dessen überschüssiges Ammoniak, so bekommt man Phtalsäurediamid und Benzoylacetoneamin.

Durch Anlagerung von Wasserstoff an Phtalylbenzoylacetone gelang es uns, zwei verschiedene Reduktionsstufen zu erzeugen: 1. das Phtalidylbenzoylacetone (I) und 2. die Benzoylacetone-benzyl-*o*-carbonsäure (II).



Da sich in diesen beiden Verbindungen im 1.3-Diketonrest nun wieder ein reactionsfähiges Wasserstoffatom befindet, so liefern sie, in Uebereinstimmung mit der Erfahrung, glatt Pyrazole oder Isoxazole, wenn man sie mit Hydrazinderivaten oder Hydroxylamin zusammensetzt, d. h. sie verhalten sich genau wie die monoalkylmethylensubstituirten Abkömmlinge des Acetylbenzoylmethans. Die Phtalidylverbindungen werden von verdünnter Natriumcarbonatlösung nicht aufgenommen, im Gegensatz zu denen der Benzyl-*o*-carbonsäure, die von ihr ohne alle Schwierigkeit gelöst werden. Durch diese Reactionen ist dann erwiesen, dass die Wasserstoffaddition zunächst durch Aufhebung der doppelten Bindung zwischen Phtalyl- und Benzoyl-Acetonrest erfolgte, und dass nun erst die reductive Aufspaltung der Anhydrogruppe stattfindet unter Bildung des Benzyl-*o*-carbonsäurederivates.

Experimenteller Theil.

Phtalyl-benzoyl-aceton.

In einem 2 Liter-Rundkolben, der 1 Liter absoluten Aether enthält, presst man 2.8 g Natriumdraht, fügt 20 g in Aether gelöstes Benzoylacetone hinzu und verbindet ihn mit einem Rückflusskühler. Schon durch die Reactionswärme kommt der Aether in gelindes Sieden, welches man später, durch Erwärmen auf dem Wasserbade, noch während 3 Stunden unterhält. Nach dem Erkalten giebt man den

Kolbeninhalt in ein durch Eiswasser von aussen gekühltes, grosses Becherglas und lässt unter kräftigem Turbiniren 12.5 g Phtalylchlorid, verdünnt mit der doppelten Menge Aether, langsam, tropfenweise hinzufliessen. Dabei färbt sich die Flüssigkeit orange- bis dunkel-roth. Ist die Operation beendet, so stellt man das Glas noch 24 Stunden in den Eisschrank bezw. so lange, bis der Geruch nach Phtalylchlorid vollkommen verschwunden ist. Dabei setzen sich am Boden Chlornatrium, eine kleine Menge nicht angegriffenes Natriumbenzoylacetone und die bei weitem grösste Menge des neu gebildeten Phtalylbenzoylacetons ab, während die ätherische Lösung Nebenproducte in geringer Menge und das durch den Reactionsverlauf zurückgebildete freie Benzoylacetone enthält. Zum Ganzen giebt man unter Rühren das gleiche Volumen Wasser, wodurch alles Ausgeschiedene bis auf das Combinationsproduct in Lösung geht. Man trennt es durch Abnutschen, worauf es mit viel Wasser gewaschen und im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wird. Ausbeute 11—11.5 g.

Das Phtalylbenzoylacetone löst sich nicht oder kaum in Wasser, Aether und Ligroin, dagegen mehr oder weniger gut in Acetone, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester. Es krystallisirt aus heissem Alkohol oder siedendem Eisessig in glänzenden, weissen, durchscheinenden, hexagonalen Blättchen, die bei 175° schmelzen.

0.1416 g Sbst.: 0.3821 g CO₂, 0.0547 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 74.0, H 4.1.

Gef. » 73.8, » 4.3.

Molekulargewichtsbestimmung: Sbst.: 0.1211 g, Benzol: 25.19 g.

d: 0.08°. Ber. M 292. Gef. M 306.5.

Phtalylbenzoylacetone-dis-[phenylhydrazon].

5 g Phtalylbenzoylacetone werden in der eben genügenden Menge siedenden Eisessigs gelöst, 4 g Phenylhydrazin hinzugegeben, die Mischung eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht und dann, nach Zusatz von 1—2 ccm Wasser, sich selber überlassen. Nach Verlauf von 8 Tagen, am besten durch Stehenlassen in der Kälte, und nachdem sich die ersten Krystalle gebildet haben, saugt man die ausgeschiedene Combination ab und krystallisirt sie zur Reinigung für die Verbrennung aus Eisessig um.

Phtalylbenzoylacetondisphenylhydrazon löst sich nicht in Wasser und Ligroin, nur schwer in Aether, weit besser in Alkohol, Acetone, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester. Es schmilzt bei 181° und wird von reinster, concentrirter Schwefelsäure farblos aufgenommen. Diese Lösung zeigt in besonders schöner Weise die Bülow'sche Reaction.

0.1438 g Sbst.: 0.4012 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.1424 g Sbst.: 15.4 ccm N (24°, 741 mm).

C₃₀H₂₄O₃N₄. Ber. C 76.27, H 5.1, N 11.87.
Gef. » 76.09, » 5.2, » 11.81.

Phtalylbenzoylacetone-dis-*p*-[nitrophenylhydrazon].

Zu 5 g Phtalylbenzoylacetone, gelöst in 20 ccm Eisessig, giebt man 5 g *p*-Nitrophenylhydrazin und erwärmt eine halbe Stunde unter Rückfluss zum Sieden. Dann fügt man 2 ccm Wasser hinzu, schüttelt gut durch und lässt erkalten. Dabei scheidet sich das Kuppelungsproduct in Krystallen aus, die, abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisirt, lange, schön ausgebildete, schwach gelblich gefärbte Nadeln bilden, die bei 243° schmelzen.

Das Phtalylbenzoylacetone-dis-*p*-[nitrophenylhydrazon] löst sich nicht oder kaum in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, nur schwer in Essigester, besser aber in Aceton, Chloroform und Eisessig. Verdünnte Natronlauge nimmt es, namentlich beim Erwärmen mit braunrother, concentrirter Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auf. Zusatz von oxydirend wirkenden Mitteln verändert das Aussehen der schwefelsauren Lösung nicht, in Einklang mit den Erfahrungen, welche nach dieser Richtung über parasubstituirte Hydrazone gemacht worden sind. Säuert man die alkalische Lösung mit Essigsäure an, oder stumpft man sie durch Einleiten von Kohlendioxyd ab, so scheidet sich die gelöste Substanz unverändert wieder ab.

0.1535 g Sbst.: 0.3612 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.1282 g Sbst.: 17.9 ccm N (23.5°, 739 mm).

C₃₀H₂₀O₅N₆. Ber. C 64.05, H 3.91, N 14.9.
Gef. » 64.17, » 3.77, » 15.2.

Phtalylbenzoylacetone-dis-*p*-[bromphenylhydrazon].

5 g Phtalylbenzoylacetone und 6.5 g *p*-Bromphenylhydrazin werden in 30 ccm Eisessig gelöst und dann eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Man fügt 7 ccm Wasser hinzu, erhitzt nochmals zum Sieden und lässt erkalten. Das nach 24-stündigem Stehenlassen in reichlicher Menge abgeschiedene Dihydrazon wird abgesaugt, zuerst mit 50-procentiger Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Das Phtalylbenzoylacetone-dis-*p*-[bromphenylhydrazon] löst sich nicht in Wasser, Aether und Ligroin, wohl aber in Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigester und Eisessig.

Aus Letzterem für die Analyse umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in langen, gelben, flachen Nadeln, die bei 201° schmelzen. Keine Bülow'sche Reaction!

0.2028 g Sbst.: 0.4253 g CO₂, 0.0633 g H₂O. — 0.1049 g Sbst.: 8.1 ccm N (13°, 758 mm). — 0.1109 g Sbst.: 0.0666 g AgBr.

C₃₀H₂₂O₂N₄Br₂. Ber. C 57.14, H 3.49, N 8.9, Br 25.39.
Gef. » 57.19, » 3.47, » 9.1, » 25.51.

Phtalylbenzoylacetone-dis-[semicarbazone].

Man löst 4 g Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser, giebt 5 g gepulvertes und entwässertes Natriumacetat, dann 250 ccm absoluten Alkohol hinzu, erhitzt die Mischung 5 Minuten am Rückflusskühler zum Sieden und filtrirt nun vom ausgeschiedenen Kochsalz ab. Zu dieser Flüssigkeit fügt man 5 g Phtalylbenzoylacetone hinzu und kocht 6 — 8 Stunden, bezw. so lange, bis Eisenchlorid mit einer herausgenommenen Probe keine Färbung mehr giebt, verdünnt dann mit 10 ccm Wasser und lässt das Ganze 2 Tage im Eisschrank stehen. Während dieser Zeit scheidet sich das Phtalylbenzoyl-dis-[semicarbazone] krystallinisch ab.

Das Phtalylbenzoylacetone-dis-[semicarbazone] löst sich nicht oder kaum in Wasser, Acetone, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und Essigester, besser in Alkohol und verhältnissmässig leicht in heissem Eisessig, aus dem es beim Erkalten, vor allem, wenn man vorher die Lösung mit wenig Wasser versetzt, in glänzenden, weissen Nadelchen auskrystallisirt. Sie schmelzen bei 252° und werden von concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Aetzlauge farblos aufgenommen. Uebersättigt man die alkalische Lösung eben mit Säure, so scheidet sich nach einiger Zeit das Semicarbazone wieder büschelig-krystallinisch ab.

0.1706 g Sbst.: 0.3703 g CO₂, 0.0660 g H₂O. — 0.1964 g Sbst.: 36.0 ccm N (19°, 738 mm).

C₂₀H₁₈O₄N₆. Ber. C 59.11, H 4.43, N 20.7.
Gef. » 59.19, » 4.29, » 20.4.

Phtalylbenzoylacetone-dis-[oxime].

2.5 g salzsaures Hydroxylamin und 5.5 g entwässertes Natriumacetat werden gemeinsam in möglichst wenig Wasser gelöst und zu einer heissen Lösung von 5 g Phtalylbenzoylacetone in 100 ccm Eisessig hinzugegeben. Diese Mischung kocht man mehrere Stunden lang am Rückflusskühler, lässt dann erkalten, fügt nun in kleinen Portionen und unter tüchtigem Umschwenken gerade soviel Wasser hinzu, bis die nächsten Tropfen Trübung hervorrufen würden, und überlässt die Reactionsflüssigkeit längere Zeit sich selbst. Zuweilen früher, manchmal jedoch erst nach 8 — 10 Tagen, krystallisirt das Dioxime in glänzend weissen Blättchen aus. Behandelt man die Mutterlauge ebenso,

so kann man noch eine weitere Menge des Condensationsproductes gewinnen.

Das Phtalylbenzoylacetone-dis-[oxim] löst sich nicht in kaltem Wasser, in Ligroin beim Erwärmen, leicht aber in siedendem Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Essigester. Es besitzt einen charakteristischen, etwas an Campher erinnernden Geruch, schmilzt bei 63° und wird von concentrirter Schwefelsäure farblos aufgenommen. Seine alkoholische Lösung wird durch Eisenchloridzusatz nicht charakteristisch, etwa wie diejenige der sogen. 1.3-Diketone, verändert.

0.1298 g Sbst.: 0.3198 g CO₂, 0.0525 g H₂O. — 0.1257 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 738 mm).

C₁₈H₁₄O₄N₂. Ber. C 67.1, H 4.34, N 8.7.

Gef. » 67.1, » 4.49, » 8.6.

Spaltungsproducte des Phtalylbenzoylacetons.

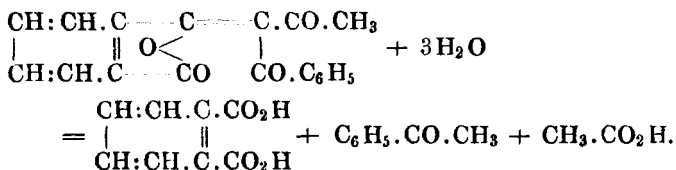
I. Aufspaltung durch Wasser.

5 g Phtalylbenzoylacetone werden in einem Literkolben zunächst 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann bei abwärts gerichtetem Kühler und mit aufgesetztem Tropftrichter 15 Stunden unter Ersatz des verdampften Wassers der Destillation unterworfen. Die letzten Proben der übergehenden Flüssigkeit sollen geruch- und geschmacklos sein. Mit den Wasserdämpfen gehen, wie sich leicht erkennen lässt, ziemliche Mengen Benzoylacetone mit über. Nach Ablauf der angegebenen Zeit lässt man kein Wasser mehr zutropfen, sondern dampft die im Kolben befindliche Flüssigkeit auf etwa 50 ccm ein, filtrirt und lässt erkalten. Dabei scheidet sich Phtalsäure, die durch ihre Reactionen, durch ihren bei 213° liegenden Schmelzpunkt und die ausgezeichnete Sublimationsfähigkeit ihres Anhydrides unzweifelhaft identificirt wurde, aus.

Das stark abgekühlte Destillat wird mit soviel verdünnter Natronlauge versetzt, bis das suspendirte Benzoylacetone vollkommen in Lösung gegangen ist. Dann äthert man aus, trocknet die abgetrennte ätherische Flüssigkeit über Calciumchlorid und verjagt das Lösungsmittel. Dabei hinterbleibt eine geringe Menge eines schwach gefärbten Oeles, welches sich ohne weiteres durch den Geruch, dann aber auch durch Ueberführung in sein bereits von Bülow und Wagner¹⁾ beschriebenes, bei 183—184° schmelzendes *p*-Nitrophenylhydrazon als Acetophenone zu erkennen giebt.

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 89 [1901].

Aus dem alkalisch-wässrigen Theil des Destillats scheidet sich, wenn man ihn mit Kohlendioxyd übersättigt, Benzoylacetone vom Schmp. 60° ab. Nach Entfernung des Ketons, Eindampfen der Lösung bis zur Trockne, Extrahiren des Salzurückstandes mit absolutem Alkohol und Verdampfen des Letzteren kann man in dem hinterbleibenden Trockenrest Essigsäure durch die Kakodylreaction nachweisen. Die Zersetzung ist also nach folgender Gleichung verlaufen:



II. Aufspaltung durch alkoholisches Ammoniak.

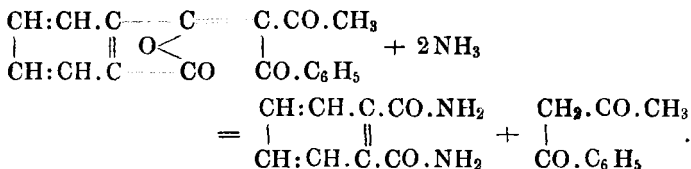
a) In der Kälte. 5 g feinst verriebenes Phtalylbenzoylacetone werden mit 300 ccm absol. Alkohol übergossen und in die von aussen durch Eiswasser gekühlte Flüssigkeit ein Strom trockenen Ammoniakgases bis zur Sättigung eingeleitet. Dabei nimmt der Alkohol eine schwach grünliche Farbe (?) an. Gleichzeitig geht der allergrösste Theil des Phtalylbenzoylacetons in Lösung. Von dem ungelöst gebliebenen Theil filtrirt man ab und lässt das Filtrat zwei Tage lang im Eisschrank stehen. Während dieser Zeit scheidet sich bei 228—229° schmelzendes, schwer lösliches Phtalylidamid in Rhomboedern ab.

0.1610 g Subst.: 24.8 ccm N (17°, 722 mm).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 17.07. Gef. N 16.96.

Das Filtrat vom Diamid dampft man langsam auf dem Wasserbade bis auf etwa 70 ccm ein und giebt so viel Wasser hinzu, bis milchige Trübung auftritt. Später scheiden sich feine Nadeln ab, die, einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmp. 60° und die Diketonreaction zeigen. Die Substanz erweist sich dadurch und durch ihre sonstigen Eigenschaften als Benzoylacetone.

Die Reaction ist also folgendermassen zu formuliren:



b) Bei höherer Temperatur. 3 g Phtalylbenzoylacetone werden mit 30 ccm einer gesättigten, absolut-alkoholischen Ammoniaklösung

in ein Druckrohr eingeschlossen und eine Stunde lang im Schiessofen auf 120° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich Phtalyldiamid in derben Krystallen (Schmp. 228—229°) ab.

0.1285 g Subst.: 19.4 ccm N (16°, 742 mm).

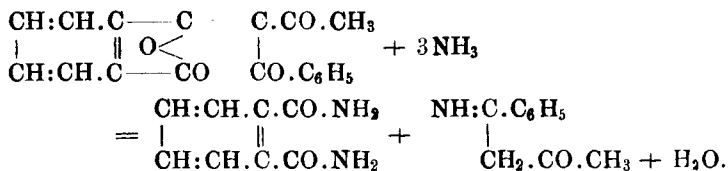
C₈H₈O₂N₂. Ber. N 17.07. Gef. N 17.18.

Aus dem Filtrat wurde zunächst durch Erwärmen auf dem Wasserbade das gelöste Ammoniak vertrieben und dann bis zur bleibenden Trübung Wasser hinzugefügt. Alsbald scheidet sich das von Fischer und Bülow¹⁾ beschriebene Benzoylacetonamin in feinen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des einmal aus Aether umkrystallisirten Präparates liegt bei 143°.

0.1011 g Subst.: 8.0 ccm N (19°, 738 mm).

C₁₀H₁₁ON. Ber. N 8.7. Gef. N 8.83.

Die Zersetzung verläuft also nach der Gleichung:



III. Aufspaltung durch wässriges Ammoniak in der Hitze.

3 g Phtalylbenzoylaceton werden zusammen mit 30 ccm wässriger, concentrirter Ammoniakflüssigkeit in ein Druckrohr eingeschlossen und eine Stunde lang im Schiessofen auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten haben sich im Rohr Krystalle abgesetzt, die, aus Aether umgelöst, in Nadelchen vom Schmp. 143° erhalten werden. Die Substanz erweist sich als Benzoylacetonamin.

0.1352 g Subst.: 10.8 ccm N (18°, 742 mm).

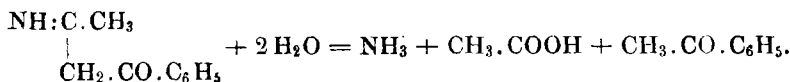
C₁₀H₁₁ON. Ber. N 8.7. Gef. N 9.0.

Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade längere Zeit auf etwa 50° erwärmt, um den grössten Theil des Ammoniaks zu vertreiben. Dann äthert man aus, trocknet den Auszug und verjagt das Lösungsmittel. Es hinterbleibt eine geringe Menge Acetophenon, das durch Ueberführung in sein bei 183—184° schmelzendes *p*-Nitrophenylhydrazon charakterisirt wurde.

Aus der eingedampften, wässrigen Lösung scheiden sich schliesslich Krystalle, die umgelöst bei 228—229° schmelzen, ab und sich dadurch als Phtalyldiamid kennzeichnen.

¹⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 89 [1901].

Die Zersetzung des Phtalylbenzoylacetons verläuft also zum Theil nach der unter IIb angeführten Gleichung und dann folgendermassen weiter:



Reductionsproducte des 1.5-Phtalyl-benzoyl-acetons:
Phtalidyl-benzoyl-aceton (s. Formel I auf S. 579).

Eine Lösung von 3 g Phtalylbenzoylacetone in 90 ccm Eisessig wird mit 6 g Zinkstaub versetzt und die Flüssigkeit bei aufgesetztem Kühlrohr eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden erhitzt. Dann filtrirt man sie von ungelöstem Metall ab und lässt das Filtrat über Nacht stehen, wobei sich Zinkacetat abscheidet. Die von ihm getrennte Flüssigkeit wird mit viel Wasser versetzt, wodurch das Phtalidyl-benzoyl-aceton in amorphen Flocken abgeschieden wird. Krystallisirt man sie aus siedendem Eisessig um, so gewinnt man die genannte neue Verbindung in weissen, bei 119° schmelzenden Nadelchen. Sie löst sich nicht oder nur sehr schwer in Wasser, Aether und Ligroin und — was besonders bemerkenswerth ist — auch nicht in verdünnter, kalter Sodalösung. Diese Eigenschaft benutzt man vortheilhaft, um das Rohpräparat von dem zweiten, etwa nebenher entstandenen Reductionsproduct, der Benzoylacetone-*o*-carbonsäure, zu befreien, die, der freien Carboxylgruppe wegen, natürlich leicht von Soda aufgenommen wird. In Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig löst sich Phtalidylbenzoylacetone.

0.1318 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0580 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₄. Ber. C 73.47, H 4.7.

Gef. » 73.41, » 4.9.

1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4 phtalidyl-5-phenyl-[pyrazol].

5 g Phtalidylbenzoylacetone wurden in 500 ccm Eisessig gelöst, dazu 3.5 g *p*-Nitrophenylhydrazin gegeben und die Flüssigkeit unter Rückfluss eine Stunde lang gekocht. Dabei scheidet sich zunächst eine hellgelb gefärbte, sehr voluminöse Masse ab, die indessen bei längerem Kochen wieder in Lösung geht. Schliesslich erhält man eine klare, braunroth gefärbte Solution, aus der sich im Verlauf einiger Tage das Pyrazol in rothbraunen Krystallen abscheidet. Es schmilzt bei 169°, löst sich nicht in Wasser, dagegen mehr oder weniger in Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Eisessig. Für die Analyse wurde das Präparat aus Alkohol umkrystallisirt; Eisessig erwies sich als weniger vortheilhaft.

0.1280 g Sbst.: 0.3269 g CO₂, 0.0453 g H₂O. — 0.1134 g Sbst.: 10.8 ccm N 22°, 732 mm).

C₂₄H₁₇O₄N₃. Ber. C 70.07, H 4.13, N 10.22.

Gef. » 70.11, » 4.02, » 10.38.

Benzoylacetonebenzyl-*o*-carbonsäure (Unsymm. *o*-Carboxybenzyl-Benzoyl-Aceton, s. Formel II auf S. 579).

Zu einer Lösung von 3 g Phtalylbenzoylacetonebenzyl-*o*-carbonsäure in 90 ccm Eisessig fügt man überschüssigen Zinkstaub, kocht zwei Stunden lang am Rückflusskühler, filtrirt und fügt zum erkalteten Filtrat soviel Wasser, bis eben eine bleibende geringe Trübung bestehen bleibt. Lässt man das Ganze nun mehrere Tage im Eisschrank stehen, so scheidet sich die Carbonsäure in amorpher, zuweilen öligler Form ab. Man trennt sie durch Decantiren von der sauren Flüssigkeit, wäscht sie mit Wasser, nimmt sie in verdünnter Sodalösung auf, filtrirt nach der Extraction mit Aether die alkalische Lösung und fällt endlich die Benzoylacetonebenzyl-*o*-carbonsäure durch Salzsäurezusatz aus. Man krystallisirt dieses Product aus Alkohol um, wodurch man die Säure in kleinen, weissen Nadelchen erhält, die bei 136° schmelzen. Sie werden von kaltem Wasser und Ligroin nicht aufgenommen, nur schwierig von Benzol, besser dagegen von Aceton, Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig und Essigester.

0.1283 g Sbst.: 0.3438 g CO₂, 0.0660 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₄. Ber. C 72.97, H 5.4.

Gef. » 73.08, » 5.7.

1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-phenyl-[pyrazol].

5 g Benzoylacetonebenzyl-*o*-carbonsäure werden gemeinsam mit 3.5 g *p*-Nitrophenylhydrazin und 200 ccm Eisessig eine halbe Stunde lang unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann lässt man halb erkalten und fügt unter tüchtigem Schwenken soviel Wasser hinzu, bis die zuletzt entstehende Trübung eben noch wieder verschwindet. Das Pyrazol krystallisirt in orangeroth gefärbten Nadelchen aus, die für die Analyse noch ein Mal aus Eisessig umkrystallisirt wurden. Sie schmelzen bei 219°, lösen sich nicht in Wasser, nur schwer in Benzol, besser in Aceton, Aether, Alkohol, Chloroform, Essigester und Eisessig und, der sauren Natur entsprechend, leicht in verdünnter Sodalösung. Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet das 1-*p*-Nitrophenyl-3-methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-phenyl-[pyrazol] wieder ab.

0.1569 g Sbst.: 0.4034 g CO₂, 0.0670 g H₂O. — 0.1441 g Sbst.: 13.4 ccm N (13°, 724 mm).

C₃₄H₁₉O₄N₃. Ber. C 69.73, H 4.84, N 10.17.

Gef. » 70.11, » 4.74, » 10.45.

3-Methyl-4-benzyl-*o*-carbonsäure-5-phenyl-[isoxazol].

3.5 g entwässertes Natriumacetat werden mit 2.5 g salzsahrem Hydroxylamin und 200 ccm absolutem Alkohol zehn Minuten lang gekocht. Man filtrirt nun vom ausgeschiedenen Kochsalz ab, fügt zum Filtrat 5 g Benzoylacetonebenzyl-*o*-carbonsäure und erhitzt zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Dann verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt das Gemisch über Nacht stehen, wobei sich das Isoxazol in weissen, mikroskopisch kleinen, quadratischen Blättchen abscheidet, die sich leicht aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lassen. Das Isoxazol schmilzt bei 189–190°. Es löst sich nicht in kaltem Wasser und Ligroin, dagegen in Aceton, Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester und Eisessig, dergleichen leicht in verdünnter Sodalaug.

0.1251 g Sbst.: 0.3381 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.1642 g Sbst.: 6.8 ccm N.

C₁₈H₁₅O₃N. Ber. C 73.72, H 5.12, N 4.77.

Gef. » 73.77, » 4.98, » 4.52.

89. Walther Dilthey: Ueber die Einwirkung von Titan-tetrachlorid auf 1.3-Diketone.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Februar 1904.)

Vor kurzem¹⁾ haben Arthur Rosenheim, Willy Loewenstamm und Ludwig Singer Einwirkungsproducte von Titan-tetrachlorid auf Acetylaceton und Acetessigester beschrieben, deren Eigenschaften mich vermuthen liessen, dass sie analog den von mir beschriebenen Acetylacetonaten des Siliciums von der allgemeinen Formel Diket₂²⁾ Si Cl zusammengesetzt seien.

Aus diesem Grunde habe ich die genannten Verbindungen nachgemacht. Ihre Darstellung ist mir nach der Vorschrift ohne Schwierigkeiten gelungen, und ich habe durch Zugeben von 1 Mol.-Gew. Acetylaceton zu der ätherischen Suspension des Aetheradditionsproductes von 1 Mol.-Gew. Titan-tetrachlorid einen rothgelben, krystallinischen Niederschlag erhalten, der bei etwa zweistündigem Kochen am Rückflusskühler unter Zurücklassen von wenig weissem Product sich löste und nach dem Erkalten und Verdunsten der filtrirten, rothen Lösung in gelbrothen Prismen wieder auskrystallisirte. Diesem Körper geben die erwähnten Autoren ihrer Analyse gemäss die Formel Ac³⁾.TiCl₃

¹⁾ Diese Berichte 36, 1833 [1903].

²⁾ Diket bedeutet einen 1.3-Diketonrest.

³⁾ Ac bedeutet (CH₃CO)₂CH.