

im Eisschrank aus. Aus heißem Wasser umkrystallisiert: kleine Nadeln, ziemlich schwer löslich in Wasser. Ausbeute 80—85 %.

0.3650 g Sbst.: 0.2345 g BaSO₄. (NH₄SO₃)₂Ba + 2H₂O. Ber. Ba 37.78. Gef. Ba 37.80.

Azo-disulfonsaures Kalium, KO₃S.N:N.SO₃K.

Eine Lösung von 5 g Pyridinsalz ($\frac{1}{70}$ Mol.) in wenig Wasser wird in einer guten Kältemischung unter stetem Rühren bei -20° erstarren lassen. $\frac{2}{70}$ Mol. Natriumhypochlorit-Lösung (7% Oxydationswert) zusammen mit 10 ccm einer 12-proz. Natronlauge werden auf gleiche Weise unter gutem Rühren ebenfalls ausgefroren. Der Hypochloritbrei wird langsam in den Pyridinsalzbrei eingetragen. Nach 10 Min. Stehen läßt man das Reaktionsgemisch auf höchstens -7° auftauen (es darf keine Gasentwicklung auftreten) und gibt 10 ccm einer gleich gut gekühlten gesättigten Kaliumchlorid-Lösung hinzu. Bei peinlicher Einhaltung der Kühlung scheidet sich sofort azo-disulfonsaures Kalium aus. Das Salz wird möglichst schnell von der Mutterlauge befreit, mit kaltem Alkohol und Äther nachgewaschen und noch ätherfeucht (Detonationsgefahr) in den Vakuum-Exsiccator über konz. Schwefelsäure und Phosphorperoxyd gebracht. Ausbeute: etwa 80—90%. Kleine, gelbe Nadelchen.

Analyse: Stickstoff-Werte etwas zu niedrig, Kalium-Werte etwas zu hoch, weil beim Einwägen der Substanz sich schon geringe Selbstzersetzung bemerkbar macht.

0.2564 g Sbst.: 22.85 ccm N (17° , 746 mm). — 0.1524 g Sbst.: 0.1008 g K₂SO₄. — 0.2578 g Sbst.: 0.4570 g BaSO₄ (Carius).

KO₃S.N:N.SO₃K. Ber. N 10.5, S 24.05, K 29.3. Gef. N 10.30, S 24.3, K 29.6.

Die Arbeit wird nach verschiedenen Seiten hin fortgesetzt.

Hrn. Prof. Schwarz danken wir für stets hilfreichen Rat bei der Durchführung dieser Untersuchung.

21. Hans Fischer und Paul Ernst:

Einwirkung von Pyridin und Bromcyan auf einige Pyrrole.

[Aus d. Organ.-chem. Institut der Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 20. November 1925.)

Zincke¹⁾ und König²⁾ haben unabhängig voneinander gefunden, daß *o*, *p*-Dinitrophenyl-pyridiniumchlorid bzw. Cyan-pyridiniumhalogenid auf primäre und sekundäre aromatische Amine unter Bildung von Farbstoffen einwirkt. Dabei tritt Aufspaltung des Pyridins ein, so daß Derivate des Glutaconaldehyds entstehen. König und Schreckenbach³⁾ übertrugen die gleiche Reaktion auf 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol und erhielten einen Farbstoff, den sie als Polymethin-Farbstoff auffassen. Vor 12 Jahren haben Fischer und Zimmermann⁴⁾ versucht, die Reaktion auf trisubstituierte Pyrrole zu übertragen, um Polymethin-Farbstoffe mit der Kohlenstoffkette, die α -Stellung der Pyrrole verknüpfend, zu erhalten. Sie stellten fest, daß die Reaktion nicht im gewünschten Sinne verlief, vielmehr vermutlich ein kompliziertes Cyanamid-Derivat entsteht. Wir haben die Reaktion aus den oben erwähnten Gründen von neuem zu studieren begonnen.

¹⁾ A. 330, 361, 333, 296. ²⁾ J. pr. [2] 69, 105.

³⁾ Schreckenbach, Inaug.-Dissertat., Dresden 1910. ⁴⁾ H. 89, 163 [1913].

2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol wurde nach der früher angegebenen Vorschrift⁴⁾ umgesetzt und dabei der dort angegebene schön krystallisierte Körper erhalten. Durch sehr häufiges Umkrystallisieren läßt er sich völlig farblos erhalten, hat also bestimmt nicht die seinerzeit angenommene Konstitution. Die empirische Formel ist $C_{27}H_{30}O_2N_6$. Der Körper enthält 2 Mol. 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol, nachgewiesen durch Hydrolyse mit konz. Salzsäure. Im Einklang mit diesem Befund steht die Isolierung des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-brom-pyrrols durch Einwirkung von Brom auf die Substanz. Weiterhin enthält der Körper 2 Mol. Pyridin, bestimmt nach der Methode von Malavesta und Germain⁵⁾. Endlich sind darin 2 Atome Stickstoff enthalten, die sich in Form von Ammoniak bei der Hydrolyse bilden.

Dagegen erhält man aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol durch direkte Einwirkung von Bromcyan und Pyridin in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäure einen blauen, als Rohprodukt krystallisierenden Farbstoff, den wir nicht näher untersuchten.

Mit den angegebenen Resultaten haben wir Auskunft über $C_{26}H_{32}O_2N_6$, und es handelt sich noch um die Rolle eines C-Atoms, und wie die überzähligen Wasserstoff-Atome ausgetreten sind. Hierüber können wir keine Auskunft geben, bemerken nur noch, daß die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff auf zwei Wasserstoffatome stimmt, entsprechend dem Gehalt an 2 Pyrrolen.

Es lag nahe, weiteren Einblick in die Art der Reaktion zu erhalten durch die Untersuchung anderer tri- und tetrasubstituierter Pyrrole. Bei den von uns untersuchten tetrasubstituierten Pyrrolen — 2.4-Dimethyl-3.5-dicarbäthoxy-pyrrol, 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-carbäthoxy-pyrrol wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Von den trisubstituierten Pyrrolen reagierte nur das 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol unter Bildung eines krystallisierten Körpers. Nach der Elementaranalyse jedoch waren hier nicht 2 Mol. Pyrrol, sondern nur eines eingetreten, weiterhin eine Oxygruppe, so daß der erhaltene Körper in der Konstitution sicherlich von dem Kondensationsprodukt aus 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol abweicht.

Das schön krystallisierte Reaktionsprodukt aus 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol, Bromcyan und Pyridin geht bei der Behandlung mit Salzsäure unter gewissen Bedingungen unter Entweichen von Chlorcyan in einen blauen, in feinen Nadelchen krystallisierenden Farbstoff über. Nach der Analyse ist es das Dichlorhydrat eines Kondensationsproduktes aus 2 Mol. Pyrrol und 1 Mol. Glutaconaldehyd, gehört also zu der Klasse der von W. König bearbeiteten Polymethin-Farbstoffe. Aus dem Hydrochlorid und dem durch direkte Einwirkung von Bromcyan und Pyridin auf 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure gewonnenen Hydrobromid des Farbstoffs versuchten wir die freie Base zu gewinnen, die schlechte Krystallisationsfähigkeit besitzt und auf deren Analysenresultate daher kein sonderliches Gewicht gelegt werden kann. Das Perchlorat krystallisiert gut; trotzdem geben die Analysenresultate keinen befriedigenden Aufschluß über die Zusammensetzung des Körpers. Inzwischen wurde der oben erwähnte, von uns als Dichlorhydrat krystallisiert erhaltene blaue Farbstoff von W. König⁶⁾ selbst beschrieben, jedoch bemerkt, daß

⁵⁾ C. 1914, II 958.

⁶⁾ Z. Ang. 38, 743, 868 [1925].

seine Reindarstellung nicht gelungen sei. Nähere experimentelle Angaben fehlen, jedoch wird die Fortsetzung der Arbeit angekündigt.

Unter diesen Umständen halten wir die Mitteilung unserer Versuchsergebnisse für angezeigt, beabsichtigen jedoch nicht, die Untersuchung weiter fortzuführen.

Beschreibung der Versuche⁷⁾.

Darstellung und Analysen des Körpers $C_{27}H_{30}O_2N_6$.

2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol wurde entsprechend den früheren Angaben mit Pyridin und Bromcyan umgesetzt. Der schön kristallisierte rote Körper wurde durch sehr häufiges Umkristallisieren aus Alkohol farblos erhalten. Schmp. 218° (unt. Zers.; früher war 208° angegeben). Farblose Rhomboeder, die stark lichtbrechend sind. Sehr schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln, am leichtesten noch in Pyridin, doch tritt bei längerem Kochen Zersetzung ein.

0.1263 g Sbst.: 0.3183 g CO_2 , 0.0741 g H_2O . — 0.1449 g Sbst.: 0.3648 g CO_2 , 0.0840 g H_2O . — 0.1952 g Sbst.: 31.1 ccm N (14.5° , 722 mm). — 0.1279 g Sbst.: 20.4 ccm N (14° , 722 mm).

$C_{27}H_{30}O_2N_6$. Ber. C 68.89, H 6.58, N 17.87.

Gef. „ 68.52, 68.66, „ 6.57, 6.49, „ 17.97, 17.97.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff.

0.1083 g Sbst.: 9.9 ccm CH_4 (20° , 705 mm) — Ber. 2 H = 0.44 %. Gef. 2.09 H = 0.42 %.

Hydrolyse mit konz. Salzsäure.

Man übergießt die Substanz mit wenig konz. Salzsäure. Es entsteht zunächst eine grüne Lösung, die nach längerem Stehen in der Kälte oder beim Erwärmen sofort rot wird. Nach dem Abkühlen und Versetzen mit Alkali tritt intensiver Geruch nach Pyridin und Ammoniak auf, und ein Körper vom Schmp. $136-137^{\circ}$, der durch Misch-Schmp. als 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol identifiziert wurde, fällt aus.

Die Spaltung ließ sich quantitativ verfolgen.

Bestimmung des entstandenen Pyrrols:

0.190 g Sbst.: 0.085 g 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol (umkristallisiert, Schmp. 137°) = 2 Mol. Ber. 0.110 g Pyrrol.

Bestimmung des entstandenen Pyridins nach Malavesta und Germain:

Die Substanz wird mit einigen Kubikzentimetern Alkohol angerieben und mit etwas konz. Salzsäure auf dem Wasserbad in einem Kjeldahl-Kolben ungefähr 10 Min. erwärmt. Hierauf kühlt man ab und überschichtet vorsichtig mit konz. Kaliumhydroxyd-Lösung. Das entstandene Pyridin wird mit Alkohol abgetrieben. Die Vorlage wird mit einer abgemessenen alkohol. n_{10} - $CdCl_2$ -Lösung beschickt. Das im Destillat enthaltene Pyridin bildet die bekannte Doppelverbindung. Nach dem Abfiltrieren titriert man das Filtrat mit n_{10} - $AgNO_3$ -Lösung nach Volhard zurück.

0.1412 g Sbst. liefern eine Pyridin-Menge, die zur Doppelsalzbildung 6.0 ccm n_{10} -Cadmiumchlorid-Lösung verbraucht.

Pyridin. Gef. 33.61. Ber. für 2 Pyridin 33.59. (Ber. für 1 Pyridin 16.80, für 3 Pyridin 47.43.)

Ferner entsteht bei der Hydrolyse Ammoniak, das qualitativ und quantitativ bromometrisch nach Manchot⁸⁾ bestimmt wurde.

⁷⁾ vergl. auch Inaug.-Dissertat. P. Ernst, Techn. Hochschule, München 1925.

⁸⁾ B. 57, 29 [1924].

0.1325 g Sbst. liefern eine Ammoniak-Menge, die 25.8 ccm n_{10} -Bromlösung in Kaliumbromid verbraucht.

Gef. N 5.85. Ber. für 2 N 5.95. (Ber. für 1 N 2.78, für 3 N 8.93.)

Auf bei der Hydrolyse eventuell entstandene Ameisensäure wurde ohne Erfolg gefahndet.

Verhalten gegen Brom.

Man schlämmt den Körper mit wenig Eisessig auf und versetzt mit 10-proz. Bromlösung in Eisessig. Unter Rotfärbung und Erwärmung tritt Bromwasserstoff-Entwicklung ein. Nach kurzem Stehen krystallisieren farblose Nadeln vom Zers.-Pkt. 167—169° aus. Es liegt das von H. Fischer und Bartholomäus⁹⁾ dargestellte 2.4-Dimethyl-3-acetyl-5-brom-pyrrol vor.

0.1118 g Sbst.: 0.0989 g AgBr. — $C_8H_{10}ONBr$. Ber. Br 36.98. Gef. Br 37.57.

Einwirkung von Bromcyan auf 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol in Gegenwart von Pyridin.

1.67 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol werden in Äther gelöst, mit 4.8 g Pyridin versetzt und 10 ccm ätherischer Bromcyan-Normallösung zugegeben. Am besten führt man die Reaktion in einem weiten Bechergläse aus. Das Reaktionsgemisch färbt sich dunkel unter geringer Erwärmung. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt das Reaktionsprodukt in Form derber, dunkler Blättchen zurück. Man streicht auf Ton, um das anhaftende überschüssige Pyridin zu entfernen, und krystallisiert sehr häufig und verlustreich aus Aceton um. So werden gelb gefärbte Blättchen, Schmp. 151°, erhalten, die in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich sind.

0.1284 g Sbst.: 0.3062 g CO_2 , 0.0700 g H_2O . — 0.1073 g Sbst.: 0.2550 g CO_2 , 0.0617 g H_2O . — 0.1567 g Sbst.: 21.9 ccm N (16°, 722 mm). — 0.1234 g Sbst.: 17.3 ccm N (15.5°, 721.5 mm).

$C_{20}H_{24}O_3N_4$ ¹⁰⁾. Ber. C 65.18, H 6.57, N 15.22.

Gef. „ 65.08, 64.81, „ 6.10, 6.43, „ 15.52, 15.59.

Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Alkohol (K 1200) nach Beckmann.

0.5014 g Sbst.: 15.70 g Äthylalkohol, 0.105° Siedepunkts-Erhöhung.

$C_{20}H_{24}O_3N_4$. Ber. Mol.-Gew. 368. Gef. Mol.-Gew. 365.

Mikro-Äthoxyl-Bestimmung nach Pregl.

3.527 mg Sbst.: 1.465 mg AgJ. — Ber. (OC_2H_5) 8.15. Gef. (OC_2H_5) 7.97.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff.

0.0557 g Sbst.: 7.2 ccm CH_4 (19°, 722 mm). — Ber. 2 H 0.54%. Gef. 1.86 H 0.50%.

Hydrolyse mit konz. Salzsäure.

Man übergießt die Substanz mit konz. Salzsäure und erwärmt leicht. Unter geringer Grünfärbung tritt Lösung ein. Die Farbe schlägt nach kurzem Erwärmen nach Rot um. Beim Verdünnen mit viel Wasser fällt 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol in feinen Nadelchen krystallisiert (Schmp. 79°) aus. Misch-Schmelzpunkt mit diesem Pyrrol zeigt keine Depression. Der Versuch wurde quantitativ verfolgt.

0.367 g Sbst. gaben 0.150 g 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol (Rohprodukt: Schmp. 76°). Für 1 Mol. berechnen sich 0.167 g.

⁹⁾ H. 87, 268 [1913].

¹⁰⁾ entspricht 1 Mol. Pyrrol, 2 Mol. Pyridin + HOCN.

Eine Bestimmung des bei der Hydrolyse gleichzeitig entstandenen Pyridins und Ammoniaks ließ sich nicht durchführen. Beim Abtreiben des Pyridins bzw. Ammoniaks destillierte eine Substanz mit über, die mit Ferriammoniumsulfat unter äußerst intensiver Rotfärbung reagiert bzw. durch Bromlösung oxydiert wurde.

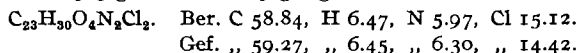
Führt man diesen Versuch unter Zusatz von Ameisensäure aus, so krystallisiert das Bis-[2.4-dimethyl-3-carbäthoxy-pyrryl]-methen-Chlorhydrat, das durch den Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde.

Bildung des blauen Farbstoffs.

Wir lösen den Körper in Alkohol und setzen konz. Salzsäure zu. Unter intensiver Blaufärbung erwärmt sich das Reaktionsgemisch. Dabei tritt der stechende Geruch nach Chlorcyan auf. Wir kochen kurz auf, und nach dem Abkühlen krystallisiert der Farbstoff in sehr feinen, blaugrünen Nadelchen aus.

Dieser Farbstoff läßt sich bei raschem Arbeiten aus Essigester umkrystallisieren. Reinere Krystalle erhält man jedoch beim Arbeiten mit Eisessig-Salzsäure. Wir lösen zu diesem Zweck die Substanz unter Kochen in Eisessig und fügen nach dem Filtrieren etwa $\frac{1}{3}$ des Volumens konz. Salzsäure zu. Die abgesaugte Krystallmasse ist blaugrün gefärbt und besitzt den Zers.-Pkt. 190—194°. Die Substanz ist schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln, am leichtesten in Alkohol und Eisessig. Die verd. Lösungen in Alkohol, Aceton oder Essigester verfärben sich nach einigem Stehen von Blaugrün nach Rot. Durch Zusatz von Salzsäure erscheint wieder die blaue Farbe. Die blaue Lösung zeigt starke End-Absorption im Rot bis 640 $\mu\mu$. Ein verwaschener Streifen liegt zwischen 580—553 $\mu\mu$.

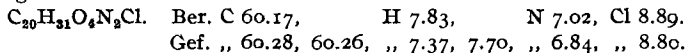
Zur Analyse wurde bei gewöhnlicher Temperatur gewichtskonstant getrocknet.
4.740 mg Sbst.: 10.298 mg CO₂, 3.057 mg H₂O. — 4.437 mg Sbst.: 0.249 ccm N (17°, 725 mm). — 0.0325 g Sbst.: 0.0189 g AgCl.



Beim Trocknen im Vakuum bei 100° tritt starker Gewichtsverlust ein.

0.0551 g Sbst. verlieren 0.0048 g. Die so getrocknete Substanz wurde ebenfalls analysiert.

4.022 mg Sbst.: 8.890 mg CO₂, 2.650 mg H₂O. — 2.688 mg Sbst.: 5.940 mg CO₂, 1.850 mg H₂O. — 3.697 mg Sbst.: 0.225 ccm N (17°, 727 mm). — 0.0503 g Sbst.: 0.0179 g AgCl.



Der getrocknete und der nicht getrocknete Farbstoff besitzen denselben Zersetzungspunkt (190—194°). Beim Umkrystallisieren des getrockneten Körpers aus Eisessig-Salzsäure bekommt man wieder die bekannten blaugrünen Nadeln.

Durch Einwirkung von konz. Bromwasserstoffsäure auf die alkohol. Lösung des Körpers C₂₀H₂₄O₃N₂ erhält man in analoger Weise unter Entwicklung von Bromcyan das Hydrobromid eines Farbstoffs in feinen, blauen Nadeln. Aus Eisessig-Alkohol unter Zusatz von wenig Bromwasserstoffsäure läßt es sich umkrystallisieren. Zers.-Pkt. 220—225° nach vorherigem Sintern bei 215°. Ein wesentlicher Gewichtsverlust beim Trocknen trat nicht ein.

3.240 mg Sbst.: 6.530 mg CO₂, 1.765 mg H₂O. — 0.1043 g Sbst.: 0.2111 g CO₂, 0.0607 g H₂O. — 6.178 mg Sbst.: 0.350 ccm N (18°, 726 mm). — 0.0490 g Sbst.: 0.0213 g AgBr.

C₂₁H₂₇O₄N₂Br. Ber. C 55.85, H 6.03, N 6.21, Br 17.71.
Gef. „ 55.22, 54.96, „ 6.50, 6.09, „ 6.28, „ 18.50.

Darstellung des Farbstoffs aus 2.4-Dimethyl-3-carbäthoxy-pyrrol, Pyridin und Bromcyan.

1.67 g Pyrrol werden in wenig Alkohol gelöst, 2 g Pyridin zugegeben und mit 10 ccm ätherischer Bromcyan-Normallösung versetzt. Man läßt kurze Zeit stehen und fügt unter starkem Kühlen tropfenweise Bromwasserstoffsäure zu. Die ursprünglich rote Lösung schlägt nach dem Neutralisieren des überschüssigen Pyridins nach Blaugrün um, und auf weiteren Zusatz von Bromwasserstoffsäure beginnt die Ausscheidung des Farbstoff-Hydrobromids in feinen, blaugrünen Nadelchen. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig-Alkohol unter Zusatz von Bromwasserstoffsäure erhält man die bereits vorher beschriebenen blauen Nadeln vom Zers.-Pkt. 220—225°. War für gute Kühlung gesorgt, so erhält man aus dem angegebenen Ansatz 2.1—2.4 g umkrystallisierte Substanz.

Darstellung der freien Base.

Man versetzt die alkohol. Aufschlammung des Farbstoff-Hydrobromids unter Kühlen und Turbinieren mit wenigen Tropfen alkohol. Ammoniak, bis die grüne Lösung nach Rot umgeschlagen hat. Die filtrierte Lösung wird mit sehr viel Eiswasser versetzt. Die freie Base scheidet sich in nichtkrystallisiertem, erstarrtem Zustand ab. Man filtriert ab, wäscht mit Wasser gut aus und trocknet im Chlorcalcium-Exsiccator. Die Base konnte nur bei langsamem Verdunstenlassen krystallisiert erhalten werden. Ein Umkrystallisieren dieser Krystalle war jedoch nicht möglich. Zur Analyse wurde das durch Umfällen aus Benzol-Petroläther gewonnene, nicht krystallisierte Produkt verwendet. Einen Schmelzpunkt oder charakteristischen Zersetzungspunkt besitzt die freie Base nicht. Bei 120° beginnt das Sintern, bei 220° ist jedoch noch keine Schmelze eingetreten. Die rote Lösung in Alkohol zeigt starke End-Absorption in Rot, die Bande im Grün fehlt jedoch. Durch Säuren erfolgt sofortiger Umschlag nach Blau. Mit konz. Salzsäure erhält man in alkohol. Lösung das oben beschriebene Dihydrochlorid; Zers.-Pkt. 190—194°. Analog erhält man mit Bromwasserstoffsäure das Hydrobromid zurück. Mit 20-proz. Perchlorsäure wurde das Perchlorat dargestellt.

Die freie Base ist in allen organischen Lösungsmitteln äußerst leicht löslich. Sehr schwer löslich in Wasser. Aus Pyridin wurden beim Verdunsten wenige Krystalle erhalten.

4.636 mg Sbst.: 11.358 mg CO₂, 2.922 mg H₂O. — 5.132 mg Sbst.: 0.348 ccm N (18°, 721 mm).

C₂₆H₄₃O₁₃N₃. Ber. C 52.94, H 7.35, N 7.13. Gef. C 53.07, H 7.22, N 7.54.

Das bereits erwähnte Perchlorat wurde in sehr feinen Nadelchen aus der freien Base dargestellt. Es besitzt keinen Schmelzpunkt, zersetzt sich beim Erwärmen über 300° an der Luft explosionsartig.

Zur Analyse wurde aus Alkohol unter Zufügung von wenigen Tropfen Perchlorsäure umkrystallisiert, die Substanz wurde im Vakuum bei 100° konstant getrocknet. Ein

wesentlicher Gewichtsverlust trat dabei nicht ein. Die Kohlenwasserstoff-Bestimmung wurde im stickstoff-gefüllten Rohr vorgenommen, um die explosionsartige Zersetzung hintanzuhalten.

0.1028 g Sbst.: 0.1974 g CO₂, 0.0574 g H₂O. — 0.1017 g Sbst.: 0.1956 g CO₂, 0.0556 g H₂O. — 5.165 mg Sbst.: 0.241 ccm N (18°, 721 mm). — 0.0807 g Sbst.: 0.0164 g AgCl.

C₃₂H₄₄O₁₄N₃Cl. Ber. C 52.62, H 6.08, N 5.76, Cl 4.86.
Gef. „ 52.47, 52.39, „ 6.11, 6.24, „ 5.83, „ 5.06.

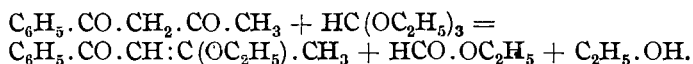
22. L. Claisen:

Zu den *O*-Alkylderivaten des Benzoyl-acetons und den aus ihnen entstehenden Isoxazolen. (Entgegnung an Hrn. O. Weygand.)

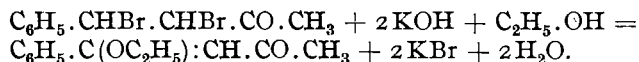
[Aus d. Chem. Laborat. von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingegangen am 21. Dezember 1925.)

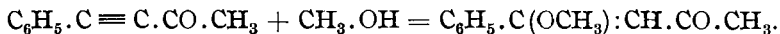
Vor langer Zeit (1907) teilte ich mit¹⁾, daß aus Benzoyl-aceton und Orthoameisensäure-äthylester, wahrscheinlich über ein wenig beständiges Acetal hinüber, ein *O*-Äthylderivat des Benzoyl-acetons, (C₁₀H₉O).OC₂H₅, entsteht. Zwei Möglichkeiten waren hier gegeben: Antritt des Äthyls an das Acetyl unter Bildung von C₆H₅.CO.CH:C(OC₂H₅).CH₃ (A-Äther²⁾), oder Antritt des Äthyls an das Benzoyl unter Bildung von C₆H₅.C(OC₂H₅):CH.CO.CH₃ (B-Äther). Aus verschiedenen, damals nur kurz ange deuteten Gründen nahm ich an, daß der A-Äther vorlag. Die Bildung desselben würde also durch die folgende Gleichung auszudrücken sein:



Auch der B-Äther ist bekannt; Ruhemann und Watson³⁾ hatten ihn 3 Jahre vor meiner Mitteilung auf einem Wege, der über seine Struktur keinen Zweifel läßt, nämlich aus Benzal-acetondibromid durch Erhitzen mit alkohol. Kali, dargestellt:



Der B-Methyläther ist vor kurzem von C. Weygand⁴⁾ nach Moureuschem Prinzip aus Phenyl-acetyl-acetylen durch Anlagerung von Methylalkohol gewonnen worden, also ebenfalls auf einem Wege, aus dem die Formel des Äthers sich mit Sicherheit ergibt:



Diese B-Äther müßten also, wenn meine obige Ansicht zutrifft, von den aus Benzoyl-aceton und Orthoameisensäureestern entstehenden A-Äthern verschieden sein.

Als charakteristisch für den A-Äthyläther hatte ich angegeben, daß er mit Hydroxylamin ein Isoxazol bildet, das nach seinem Schmp. 42–43° verschieden ist von dem bei 68° schmelzenden Claisen-Lowmanschen Isoxazol⁵⁾ aus freiem Benzoyl-aceton. Da letzteres sich später durch eine

¹⁾ B. 40, 3909 [1907].

²⁾ Diese Bezeichnung nach einem Vorschlag von Weygand, B. 58, 1473 [1925].

³⁾ Soc. 85, 464, 1180 [1904].

⁴⁾ s. Fußnote 2.

⁵⁾ B. 21, 1149 [1888].