

Die Fraktion 175–180° erwies sich als Gemisch von *p*- und *m*-Cymol ($d^{20} = 0.8560$). Bei der Gewinnung der durch Oxydation erhaltenen Säure traten dieselben Schwierigkeiten in erhöhtem Maße auf wie oben beim Fenchon beschrieben. Analog wie dort wurde neben dem Cymol in geringerer Menge ein niedrigsiedender gesättigter Kohlenwasserstoff C_9H_{16} , der nach Pinen roch, erhalten (Sdp. 136–142°, $d^{20} = 0.8104$, Analyse).

Aus den von Phenolen befreiten Anteilen des 10 Stdn. auf 420° erhitzten Camphers konnte durch Erhitzen mit Natrium oder durch Reduktion und Isolierung über den Borsäure-ester ein Keton herausgearbeitet werden, dessen sämtliche, bisher untersuchte Derivate, sowie physikalische Eigenschaften auf Fenchon zuträfen. Nach obigen Methoden wurde zunächst der entsprechende Alkohol im Gemisch mit Borneol erhalten. Das Gemisch war flüssig und zeigte den schimmel-artigen, charakteristischen Geruch des Fenchylalkohols. Nach oft wiederholtem Fraktionieren und Absaugen der höher siedenden, fest werdenden Anteile hatte der Alkohol, der sich als inaktiv erwies, folgende Eigenschaften: Sdp. 201–204° (Fenchol: 203°), $d^{20} = 0.957$, Analyse $C_{10}H_{16}O$; Phenyl-urethan, Schmp. 82–85° (Fenchol inaktiv: 88°, Borneol inaktiv: 138°); Phthalestersäure (aus Benzin) Schmp. 136–141° (Fenchol inaktiv: 143°, Borneol: 164–165°).

Der Alkohol wurde mit Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) wiederum zum Keton von folgenden Eigenschaften oxydiert: Sdp. 193–195° (Fenchon 193°), $d^{18} = 0.945$ (Fenchon: $d^{20} = 0.948$). Analyse stimmte auf $C_{10}H_{16}O$. Oxim: Schmp. 158–162° (Fenchon inaktiv: 158–160°, Campher: 119–120°). Nach diesen Feststellungen dürfte es sich um Fenchon handeln.

Die beim Erhitzen des Camphers entstehenden Polymerisationsprodukte vom Sdp. über 230° waren ebenso wie beim Fenchon ungesättigt. Ein Semi-carbazon oder definierte Säuren konnten daraus ebensowenig erhalten werden wie aus den analogen Produkten des Fenchons. Ihrer Zusammensetzung und Dichte nach waren sie den entsprechenden Fenchon-Fractionen sehr ähnlich.

109. C. Weygand: Über eine verbesserte Methode zur C-Methylierung von 1.3-Diketonen (mit H. Forkel) und über das Methyl-*p*-methoxy-dibenzoylmethan (1-*p*-Methoxyphenyl-2-methyl-3-phenyl-propan-dion-1.3) (mit C. Bischoff).

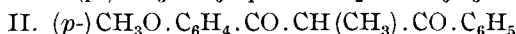
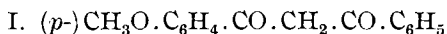
[Aus d. Laborat. für angew. Chem. u. Pharmaz. d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 15. Februar 1928.)

In einer Arbeit über „Die hydrolytische Spaltung einiger substituierter Dibenzoyl-methane“ machen W. Bradley und R. Robinson¹⁾ Angaben über vergebliche Versuche, in der üblichen Weise, ausgehend vom *p*-Methoxy-dibenzoyl-methan (I), zu dem in der Methylengruppe substituierten nächsthöheren Homologen, dem *p*-Methoxy-methyl-dibenzoylmethan (II) zu gelangen. Wir sehen uns dadurch veranlaßt, eine neue Methode zur Methylierung von 1.3-Diketonen und 3-Ketonsäure-estern mitzuteilen, die

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1926, 2356.

wir schon vor einiger Zeit²⁾ aufgefunden und mehrfach mit Vorteil verwendet haben.



Statt in alkoholischer Lösung, wie bisher üblich, arbeiten wir in Aceton bzw. Aceton-Homologen, worin, was nicht bekannt gewesen zu sein scheint, die meisten Alkali-Enolate, besonders die aus Benzoyl-aceton, Dibenzoyl-methan und ihren Substitutionsprodukten, sich, zumal in der Wärme, gut lösen.

So erhalten wir z. B.

1. Das von W. Dieckmann³⁾ zuerst dargestellte Methyl-benzoyl-aceton, $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, das nach der l. c. gegebenen Vorschrift stets nur mit Benzoyl-aceton verunreinigt gewonnen wird und davon wegen der zu nahe beieinander liegenden Siedepunkte nicht durch Vakuum-Destillation, sondern unter erheblichen Verlusten nur durch Ausschütteln mit Natronlauge befreit werden kann, in vorzüglicher Ausbeute folgendermaßen: 3 g Na-Benzoyl-aceton⁴⁾ (P_2O_5 -trocken) werden in 50 ccm trockenem Aceton in der Wärme gelöst, 1.9 g Jodmethyl zugefügt und 4 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Danach wird das Aceton soweit als möglich abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und nach dem Verdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Sdp.₁₁ 130—134°, Ausbeute bis 88% d. Th. an reinem, destilliertem Methyl-benzoyl-aceton (H. Forkel).

2. Ebenso bequem entsteht das Methyl-dibenzoyl-methan, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus 3 g Na-Dibenzoyl-methan (P_2O_5 -trocken) 40 ccm Aceton, 1.7 g Jodmethyl. 3 Stdn. am Rückfluß erhitzt, nach dem Abdampfen des Acetons und etwas überschüssigen Jodmethyls der ölige Rückstand, der bald erstarrte, mit Wasser extrahiert, abfiltriert und aus möglichst wenig Methylalkohol umkristallisiert. Ausbeute bis 92% d. Th. an reinem Methyl-dibenzoyl-methan (Diketo-Form) vom Schmp. 82—83° (P. Koch).

3. Die Methode läßt sich gelegentlich nicht nur zu Alkylierungen, sondern auch zu Acylierungen verwenden. 3 g Na-Dibenzoyl-methan, wie oben mit 1.7 g Benzoylchlorid behandelt, gaben bei der Aufarbeitung 45% d. Th. an reinem Tribenzoyl-methan (Tri keto-Form) vom Schmp. 223—227°. Die größte Menge des nicht umgesetzten Dibenzoyl-methans wird zurückgewonnen (E. Friedrich).

4. Die Methylierung des *p*-Methoxy-dibenzoyl-methans ist uns zwar über das Natrium-Salz ebensowenig gelungen, wie W. Bradley und R. Robinson, wir erhielten dabei das *p*-Methoxy-dibenzoyl-methan-Natrium quantitativ zurück. Wohl aber gelang sie⁵⁾ glatt über das Kalium-Salz: 11 g *p*-Methoxy-dibenzoyl-methan wurden in einem Gemisch von 150 ccm absol. Äther und 100 ccm thiophen-freiem Benzol gelöst, mit 1.7 g

²⁾ Dissertat. H. Forkel, Leipzig 1925.

³⁾ B. **45**, 2687 [1912], **55**, 2470 [1922].

⁴⁾ Über Na-Benzoyl-aceton vergl. „Über die Salzbildung von 1,3-Diketonen, 2. Mitteilung“, Journ. prakt. Chem. [2] **116**, 293ff. [1927].

⁵⁾ Im Sommer 1926, vor Erscheinen der genannten Arbeit.

metallischem Kalium versetzt und auf dem Wasserbade 24 Stdn. bis zum vollständigen Verschwinden des Kaliums erhitzt. Unter Wasserstoff-Entwicklung schieden sich gelbe Flocken ab, die später zum Teil wieder in Lösung gingen; Äther und Benzol wurden fast ganz abdestilliert, der gelbe Niederschlag abgeseugt und aus Benzol umkrystallisiert (10 g). Gelbes Krystallpulver.

0.1622 g (P_2O_5 -trocken), 0.0488 g K_2SO_4 . — $C_{16}H_{13}O_3K$. Ber. K 13.39. Gef. K 13.50.

10 g des P_2O_5 -trocknen Kalium-Salzes wurden in 50 ccm absol. Aceton gelöst und zu der siedenden Lösung tropfenweise eine Mischung von 5 g Jodmethyl und 10 ccm Aceton gegeben. Nachdem eine Probe der Lösung mit Eisenchlorid keine Enol-Reaktion mehr gab, wurde das Aceton so weit als möglich abdestilliert, der Rückstand mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein zähes Öl, das aus Benzol in farblosen Nadeln krystallisierte. Schmp. 68° . Die vom Benzol befreite Substanz beginnt an der Luft zu zerfließen, wird aber unter Benzol fast augenblicklich wieder krystallin. Im Vakuum geht der Stoff bei 240° und 12 mm als hellgelbes Öl über, erstarrt nach einigen Tagen vollständig, Schmp. $71.5-72^{\circ}$, und zerfließt jetzt nicht mehr. Ausbeute 7 g.

0.1112 g Sbst.: 0.3108 g CO_2 , 0.0596 g H_2O . — 4.598 mg Sbst.: 12.800 mg CO_2 , 2.540 mg H_2O .

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 76.06, H 6.01. Gef. C 76.22, 76.24, H 6.00, 6.06.

Die nahezu farblose Substanz gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion, ist also in engster Analogie zu den Verhältnissen beim Methyl-dibenzoylmethan als Diketo-Form (II) anzusehen.

Überführung in die Enol-Form: 0.20 g des im Vakuum destillierten Produkts wurden mit der äquivalenten Menge Na-Methylat-Lösung behandelt, nach $\frac{1}{2}$ Stde. filtriert und die gelbe Lösung in 20 ccm eisgekühlte 10-n. Schwefelsäure eingegossen. Das ausfallende, schwach gelbliche Produkt zeigte nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen den Schmp. 80° , gab mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung und lieferte ein Kupfersalz vom Schmp. 178° . Beim Umkrystallisieren entstand wieder das Ausgangsmaterial vom Schmp. 72° .

Cu-Salz (C. Bischoff). 2.818 mg Sbst.: 0.376 mg CuO.

$C_{34}H_{30}O_8Cu$. Ber. Cu 10.63. Gef. Cu 10.66.

Die englischen Autoren haben, wie erwähnt, das unter 4 beschriebene Methyl-*p*-methoxy-dibenzoylmethan durch Methylierung des *p*-Methoxy-dibenzoylmethans nicht erhalten können; sie glauben aber, auf einem anderen Wege zu der gewünschten Verbindung gelangt zu sein. Bei der Kondensation von *p*-Methoxy-propiophenon und Benzoesäure-ester mit Natriumamid erhielten sie „auf dem gewöhnlichen Wege“, vermutlich also über ein Kupfersalz, einen Stoff, den sie als „ α -Anisoyl-propiophenon“ bezeichnen, während merkwürdigerweise „keine Spur“ der Substanz mit Anissäure-ester und Propiophenon entstand. Die Eigenschaften dieses α -Anisoyl-propiophenons sind aber ganz andere, als die unseres Methyl-*p*-methoxy-dibenzoylmethans, obwohl auch W. Bradley und R. Robinson ihm die Formel II zuweisen. Es krystallisiert in gelblichen Blättchen, schmilzt bei 56.5° , gibt eine blutrote Eisenchlorid-Reaktion und liefert ein Kupfersalz vom Schmp. 218° .

Das sind nicht die Eigenschaften, die man von einer Verbindung der Formel II erwarten muß. Bekanntlich zeigen erstens 2-methylierte 1.3-Di-

ketone (z. B. Methyl-acetyl-aceton, Methyl-benzoyl-aceton, Methyl-dibenzoyl-methan bzw. deren Enol-Formen) keine blutrote (wie die nicht methylierten), sondern eine typisch blauviolette Eisenchlorid-Reaktion. Zweitens aber ist die Enol-Form des Methyl-dibenzoyl-methans unbeständig, geht freiwillig in die niedriger schmelzende Diketo-Form über, und diese zeigt natürlich gar keine Eisenchlorid-Reaktion. Daß eine so leichte Abwandlung des Moleküls, wie es der Ersatz eines *p*-Wasserstoffatoms durch Methoxyl darstellt⁶⁾, die Enolisations-Verhältnisse so grundlegend ändern sollte, wie es nach den Angaben der englischen Autoren angenommen werden müßte, wäre außerordentlich überraschend; doch findet sich in ihrer zitierten Arbeit nichts darüber, daß sie das Verhalten ihres „ α -Anisoyl-propio-phenons“ als anomal empfunden hätten. An sich würde das Auftreten einer abnorm veranlagten Enol-Form in der Chalkon-Reihe das lebhafteste Interesse erregen, bedenklich erscheint aber, daß die Substanz W. Bradley und R. Robinson bei der Analyse statt 76.1% Kohlenstoff nur 75.3% und statt 6.0% nur 5.4% Wasserstoff lieferte. Zwar hat der eine von uns, ebenso wie viele andere Autoren, solche Kohlenstoff-Verluste bei der Verbrennung von Enol-Äthern in der Dibenzoyl-methan-Reihe mehrfach erlebt, bisher aber noch niemals bei den freien Keto-Enolen.

Vermutungen über die Klärung der Widersprüche wollen wir⁷⁾ nicht aufstellen; wir sind aber überzeugt, daß die von uns beschriebene Substanz vom Schmp. 72° der Formel II entspricht, zumal da sie in jeder Beziehung die zu erwartenden Eigenschaften besitzt.

Um jeden Zweifel auszuschließen, haben wir schließlich noch die Reaktion unseres Methyl-*p*-methoxy-dibenzoyl-methans mit Phenylhydrazin untersucht, wobei wir, wie zu erwarten war, die zwei isomeren 3(5)-Phenyl-4-methyl-5(3)-*p*-anisyl-*N*-phenyl-pyrazole bekamen, über deren — übrigens vollkommen normale — Eigenschaften an anderer Stelle berichtet werden wird.

110. W. Borsche und E. Feske : Über den wechselseitigen Austausch von aromatisch gebundenem Hydroxyl und Halogen (III. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 25. Februar 1928.)

Ullmann und Bruck¹⁾ haben bei ihren Versuchen, Styphninsäure durch Einwirkung von Toluol-*p*-sulfochlorid und *N*-Diäthyl-anilin in 2.4.6-Trinitro-3-chlor-phenol oder 1.3.5-Dinitro-2.4-dichlor-benzol zu verwandeln, immer nur eine Diäthyl-anilin-Verbindung des Styphninsäure-toluol-*p*-sulfonsäure-esters erhalten. Nun haben wir vor kurzem gezeigt, daß 3.5-Dinitro-4-kresol, das unter diesen Bedingungen ebenfalls fast ausschließlich den Toluol-sulfonsäure-ester gibt, zu etwa 70% in 3.5-Dinitro-4-chlor-toluol übergeführt werden kann, wenn man den Ester an Pyridin anlagert und die Pyridiniumverbindung mit 5-*n*. Salzsäure zerlegt²⁾:

⁶⁾ vergl. dazu C. Weygand, A. **459**, 99 [1927].

⁷⁾ Es gelang uns nicht, den Versuch von Bradley und Robinson zu reproduzieren.

¹⁾ B. **41**, 3939 [1908].

²⁾ B. **60**, 157 [1927].