

In der Kurve 4, Abbild. 4, ist die Absorption der Glucose-Lösung nach 10 Min. langer Alkali-Einwirkung dargestellt, dem Zeitpunkt des Stillstands der Veränderung des Spektrums. Neutralisiert man nunmehr, so verschiebt sich das Maximum von 3125 Å in den Bereich des Carbonylbandes bei etwa 2800 Å (Kurve 5).

Es hat sich also bereits eine beträchtliche Menge von irreversiblen Umsetzungsprodukten der Glucose gebildet, die offensichtlich alle endiolatisierte Carbonyl-Verbindungen darstellen, wie die Verschiebung des Maximums beim Neutralisieren vom Dicarbonyl- in den Monocarbonylbereich beweist (Kurve 5). Es ist mit optischen Methoden nicht möglich, die Natur dieser Umsetzungsprodukte aufzuklären. Offensichtlich handelt es sich um Verbindungen, deren Carbonylgruppen nicht vollständig hydratisieren bzw. innere Acetalbildung eingehen. Daher ist es wahrscheinlich, daß Kettenbruchstücke der Glucose vorliegen.

Der Knick der Zeitkurve des Maximums bei etwa 2780 Å ist unschwer zu deuten. Offensichtlich kommt er durch das Hochziehen des Schenkels des anderen Maximums zustande.

Wir danken Herrn Dozent Treiber, Graz, für die wertvolle Hilfe, die er uns durch die Diskussion über diese Arbeit geleistet hat, und Herrn Dozent Schauenstein für die kritische Durchsicht.

Anmerkung bei der Korrektur (30. 9. 1953): Nach Einreichung dieser Arbeit erschien (Chem. Ber. 86, 833 [1953]) eine Arbeit von K. Heyns und H. Paulsen, in der das Spektrum der *scyllo-meso*-Inosose beschrieben wird. Diese Verbindung absorbiert selektiv bei 2800 Å, also ungefähr bei der Wellenlänge, bei der auch wir das Aldehydglucose-Maximum gefunden haben. Beim Alkalisieren, d. h. Endiolatisieren, erfährt das Spektrum eine bathochrome Verschiebung und das Maximum liegt nunmehr bei 3000 Å. Diese Erscheinung entspricht vollkommen unseren Beobachtungen bei der Glucose, so daß man also das von uns bei 3125 Å aufgefundene Maximum mit Sicherheit der Endiolatform der Glucose zuordnen kann.

## 208. Walter Theilacker und H. Rosewicz: Zum Verlauf der Claisen-Kondensation

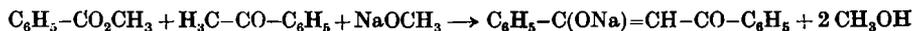
[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]  
(Eingegangen am 22. Juli 1953)

Am Beispiel der Kondensation von Benzoesäure-methylester mit Acetophenon wurde der Einfluß eines Substituenten im aromatischen Ring der Esterkomponente untersucht und dabei eine lineare Abhängigkeit der Ausbeute an Dibenzoylmethan von der Dissoziationskonstante der entsprechenden Säure beobachtet. Aus dem Gesamtverlauf der Kondensationsreaktion einschließlich der Selbstkondensation des Acetophenons wird geschlossen, daß der Primärschritt der Claisen-Kondensation die Aktivierung<sup>1)</sup> des Estermoleküls durch Anlagerung von Alkali-alkoholat ist.

Bei der Kondensation von Phthalsäureester mit Aceton in Gegenwart von Natriumalkoholat wurde früher<sup>1)</sup> beobachtet, daß man viel bessere Ausbeuten an Kondensationsprodukt erhält, wenn man Chlorphthalsäureester anwendet.

<sup>1)</sup> W. Theilacker u. W. Schmid, Liebigs Ann. Chem. 570, 4 [1950].

Aus präparativen Gründen war es von Interesse, ob diese Abhängigkeit der Ausbeute von einem Substituenten im aromatischen Kern eine allgemeine Erscheinung ist. Um darüber Aufschluß zu erhalten, wählten wir als Beispiel die Kondensation von Benzoesäure-methylester mit Acetophenon durch Natriummethylat in konz. methanolischer Lösung, die zu Dibenzoylmethan führt, und untersuchten dabei den Einfluß eines Substituenten im aromatischen Kern der Esterkomponente.



Am Beispiel des Benzoesäure-methylesters selbst wurden zunächst in einer Reihe von Versuchen die Bedingungen ermittelt, unter denen man stationäre und reproduzierbare Verhältnisse erhält und unter denen andererseits die Reaktion so weit verläuft, daß die bei der präparativen Aufarbeitung eintretenden Verluste das Ergebnis nicht nennenswert beeinflussen. Dies führte dazu, daß wir allgemein

0.25 Mol Ester mit 0.25 Mol Acetophenon und  
0.25 Mol Natriummethylat in 1.1 Mol Methanol  
6 Stdn. im Druckgefäß auf 70° erhitzen.

Es war dabei notwendig, die Alkoholat-Lösung stets frisch zu bereiten und sie mit den beiden anderen Komponenten in der Kälte gut zu durchmischen. Das Dibenzoylmethan wurde als Kupfersalz isoliert, daraus mit verd. Schwefelsäure abgeschieden und so zur Wägung gebracht. Eine Reaktionszeit von 6 Stdn. war zur Erreichung eines stationären Zustands mehr als ausreichend; eine Erhöhung auf 15 Stdn. änderte die Ausbeute nicht mehr.

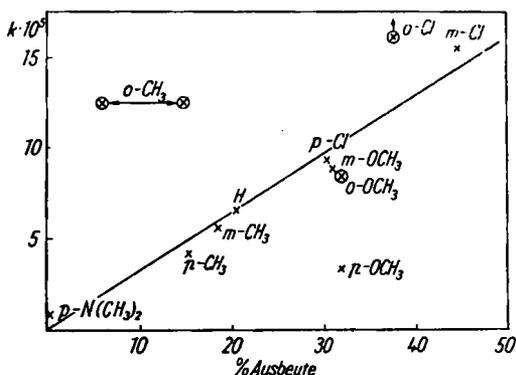
Führt man nun unter diesen jeweils gleichbleibenden Bedingungen die Kondensation mit verschiedenen substituierten Benzoesäure-methylestern aus, so wird man erwarten können, daß die erhaltenen Ausbeuten angenähert vergleichbar sind. Als Substituenten wurden CH<sub>3</sub>, Cl, OCH<sub>3</sub> u. N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in *o*-, *m*- und *p*-Stellung gewählt. Nitrobenzoesäureester kamen nicht in Frage, da das Alkoholat die NO<sub>2</sub>-Gruppe reduziert. Die Ergebnisse zeigt

Tafel I. Kondensation von Benzoesäure-methylestern mit Acetophenon \*)

Ester	% Dibenzoylmethan
Benzoesäure-methylester . . . . .	20.4 ± 0.9
<i>o</i> -Chlor-benzoesäure-methylester . . . . .	37.7 ± 0.6
<i>m</i> -Chlor- „ . . . . .	44.7 ± 2.0
<i>p</i> -Chlor- „ . . . . .	30.4 ± 0.9
<i>o</i> -Methyl- „ . . . . .	6 bzw. 15
<i>m</i> -Methyl- „ . . . . .	18.5 ± 0.7
<i>p</i> -Methyl- „ . . . . .	15.1 ± 0.5
<i>o</i> -Methoxy- „ . . . . .	32.0 ± 1.0
<i>m</i> -Methoxy- „ . . . . .	31.0 ± 1.2
<i>p</i> -Methoxy- „ . . . . .	32.0 ± 0.5
<i>p</i> -Dimethyl- amino „ . . . . .	0.3

\*) Der unsichere Wert bei dem *o*-Methyl-dibenzoylmethan kommt daher, daß das Kupfersalz dieser Verbindung zum Unterschied von den anderen Kupfersalzen in Äther teilweise löslich ist. Ermittelt man die Ausbeute aus dem abgeschiedenen Kupfersalz, so erhält man 5.9 ± 0.5%. Bestimmt man das in der Äther-Lösung vorhandene Kupfer und rechnet auf *o*-Methyl-dibenzoylmethan um, unter der Voraussetzung, daß das Kupfersalz auf 1 Cu 2 Moll. Diketon enthält, so erhöht sich die Ausbeute auf 14.6%.

Tafel I; sie sind mit Ausnahme des letzten Wertes das Mittel aus 3 Versuchen, deren Ergebnis innerhalb der angegebenen Grenzen übereinstimmte. Man sieht, daß in der Tat die Ausbeuten an Dibenzoylmethan bei den einzelnen Estern sehr verschieden sind und diese Unterschiede weit außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die Ausbeuten hängen wesentlich von den Substituenten ab, insbesondere tritt bei Anwesenheit eines basischen Substituenten praktisch gar keine Kondensation ein, was wir auch schon früher<sup>1)</sup> beobachtet hatten. Versucht man einen Zusammenhang zwischen diesen Ergebnissen und den Eigenschaften der Ester bzw. der ihnen zugrunde liegenden Säuren zu finden, dann zeigt sich eine überraschende lineare Abhängigkeit der Ausbeute von der elektrolytischen Dissoziationskonstante der betreffenden Säure (Abbild. 1).



Abbild. 1. Beziehung zwischen der elektrolytischen Dissoziationskonstante der betr. Säure<sup>2)</sup> und der Ausbeute bei der Kondensation von substituierten Benzoesäure-methylestern mit Acetophenon

Abweichende Ergebnisse findet man nur bei den orthosubstituierten Verbindungen, was nicht verwunderlich ist, da in diesem Falle räumliche Faktoren eine Rolle spielen können. Außerdem fällt die *p*-Methoxy-Verbindung aus der Reihe, doch ist im letzteren Falle die Dissoziationskonstante der *p*-Methoxy-benzoesäure, die wiederholt gemessen wurde, anomal niedrig und läßt sich auch nicht wie bei anderen substituierten Benzoesäuren mit Hilfe des elektrostatischen Effekts der Substituenten berechnen<sup>3)</sup>.

Ein Zusammenhang zwischen der Ausbeute an Diketon und der alkalischen Verseifungsgeschwindigkeit der Ester, der von Ch. R. Hauser<sup>4)</sup> bei der Kondensation von Cyclohexanon mit Estern nachgewiesen wurde, besteht in unserem Falle nicht. Allerdings standen für einen Vergleich nur die alkalischen Verseifungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Äthylester zur Verfügung<sup>5)</sup>.

So auffallend der Zusammenhang zwischen Ausbeute an Dibenzoylmethan und Dissoziationskonstante der dem Ester zugrunde liegenden substituierten

<sup>2)</sup> Es sind die Werte für 25° eingesetzt, die einer Zusammenstellung bei J. Shorter u. F. J. Stubbs, J. chem. Soc. [London] 1949, 1180, entnommen sind.

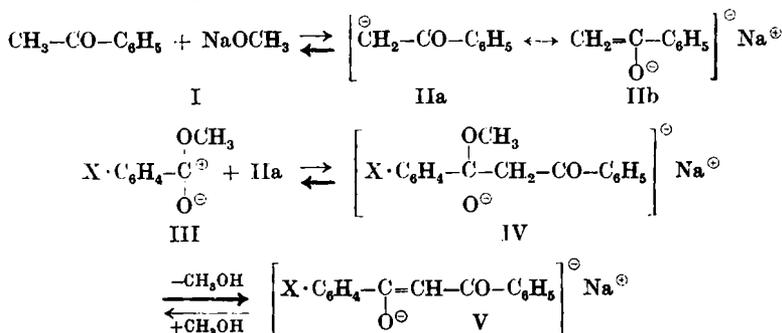
<sup>3)</sup> F. H. Westheimer, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1977 [1939].

<sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. **69**, 2649 [1947].

<sup>5)</sup> W. B. S. Newling u. C. N. Hinshelwood, J. chem. Soc. [London] 1936, 1357; E. Tommila u. C. N. Hinshelwood, J. chem. Soc. [London] 1938, 1801; E. Tommila, C. 1943 II, 1178.

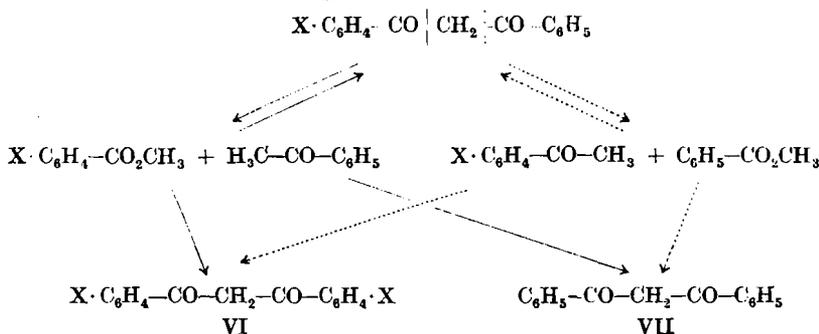
Benzoessäure ist, so ist es doch schwierig, ihn zu deuten. Immerhin wird man mit großer Wahrscheinlichkeit einen Einfluß des Substituenten in ähnlicher Weise wie bei den Dissoziationskonstanten der Säuren annehmen können, sei es, daß durch einen induktiven Effekt die CO-Bindung im Ester verschieden stark polarisiert wird oder durch denselben Effekt die Säurestärke der entstehenden Dibenzoylmethan-Enole beeinflusst wird.

Claisen-Kondensationen sind, wie von verschiedenen Seiten schon festgestellt wurde<sup>6)</sup>, umkehrbar; am Beispiel der Acetessigesterkondensation wurde von W. M. Kutz und H. Adkins<sup>7)</sup> nachgewiesen, daß eine Gleichgewichtsreaktion vorliegt. Die Formulierung der Reaktion nach F. Arndt und B. Eistert<sup>8)</sup> ergibt für unseren Fall die Gleichgewichte:



Unter dem Einfluß des Alkoholats bildet sich, wenn auch nur in geringem Ausmaße, ein Enolat, für das man 2 mesomere Grenzformeln (II) schreiben kann. Das Enolat reagiert in der einen Grenzformel, als Carbeniat, mit dem Ester in seiner polaren Grenzformel (III) unter Einlagerung zu einem Primär-Addukt (IV). Das Gleichgewicht liegt bei dieser Reaktion weitgehend auf der Seite der Komponenten. IV kann jedoch durch Abspaltung von Alkohol unter Bildung des Dibenzoylmethan-enolats (V) stabilisiert werden, da mit der Ausbildung einer Konjugation ein beträchtlicher Energiegewinn verbunden ist.

Legt man diese Gleichgewichte zugrunde, dann muß im Falle der substituierten Dibenzoylmethane die Reaktion wesentlich komplizierter verlaufen, da diese auf zweierlei Weise gespalten werden können:



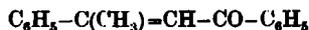
<sup>6)</sup> Neuerdings wurde von G. Wittig, U. Todt u. K. Nagel, Chem. Ber. 83, 110 [1950], ganz allgemein auf die Umkehrbarkeit von Kondensationsreaktionen in alkalischem Medium hingewiesen. <sup>7)</sup> J. Amer. chem. Soc. 52, 4391 [1930].

<sup>8)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2386 [1936]; s.a. F. Arndt u. L. Loewe, ebenda 71, 1631 [1938].

W. Bradley und R. Robinson<sup>9)</sup> haben gezeigt, daß die alkalische Hydrolyse substituierter Dibenzoylmethane in diesen beiden Richtungen verläuft, und es ist deshalb anzunehmen, daß für die Alkoholyse dasselbe gilt<sup>10)</sup>. Damit müßte sich aber zwangsläufig die Bildung disubstituierter Dibenzoylmethane (VI) ergeben. Wir haben nach diesen Stoffen gesucht, sie aber nur bei den Kondensationen mit *m*- und *p*-Chlor-benzoesäureester in geringer Menge (3% des Kondensationsprodukts) auffinden können. Man könnte daraus schließen, daß das Gleichgewicht  $IV \rightleftharpoons V$  keine Rolle spielt, die Reaktion also im wesentlichen bei IV stehenbleibt und die Alkoholabspaltung erst bei der Aufarbeitung stattfindet<sup>11)</sup>.

Es wäre auch möglich, daß IV sich abscheidet und die Folgereaktion sehr viel langsamer verläuft, denn die Kondensation zwischen Benzoesäureestern und Acetophenon verläuft unter unseren Bedingungen wohl im Anfang noch im homogenen Medium, später jedoch in fast allen Fällen nicht mehr, da sich Reaktionsprodukt abscheidet. Gerade solche Bedingungen, also Reaktion im heterogenen Medium, Abscheidung des Reaktionsprodukts, entsprechen aber meist den präparativen Verhältnissen.

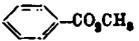
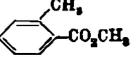
Für alle diese Betrachtungen ist es aber von entscheidender Bedeutung, ob das eingesetzte Acetophenon nicht in einer Nebenreaktion, die zur Bildung von Dypnon (VIII) führt, dem Gleichgewicht entzogen wird. Inwieweit die beiden Stufen dieser Reaktion Gleichgewichte sind, ist nicht bekannt.



VIII

Um Klarheit über den Umfang dieser Nebenreaktion zu bekommen, wurde unter den eingangs erwähnten Bedingungen, jedoch in verdoppeltem Ansatz, Acetophenon mit Benzoesäure-methylester und *o*-Toluylsäure-methylester sowie mit sich selbst, d. h. ohne Esterzusatz, kondensiert. Die Ergebnisse sind in Tafel 2 wiedergegeben. Ohne Esterzusatz bleiben 30% Acetophenon unverändert, zu 60% entsteht „ $\alpha$ -Isodypnopinakolin“  $C_{32}H_{26}O$  vom Schmp.

Tafel 2. Kondensation des Acetophenons (0.5 Mol) mit Natriummethylat (0.5 Mol) in Gegenwart von Ester (0.5 Mol) und ohne Ester-Zusatz

Ausbeute an: (in Mol)	mit Ester		ohne Ester
			
Dibenzoylmethan .....	0.14	0.02	—
Ester .....	0.17	0.21	—
Acetophenon .....	0.18	0.22	0.15
Kondens.-Produkte insgesamt <sup>12)</sup> .....	0.13	0.25	0.37
Verb. $C_{32}H_{26}O$ v. Schmp. 136° .....	0.04	0.10	0.30

<sup>9)</sup> J. chem. Soc. [London] 1926, 2356.

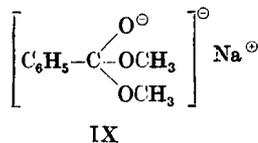
<sup>10)</sup> S. dazu R. G. Pearson u. A. C. Sandy, J. Amer. chem. Soc. 73, 931 [1951].

<sup>11)</sup> Die aus IV mit Säure entstehende Verbindung X ·  $C_6H_4-C(OH)(OCH_3)-CH_2-CO-C_6H_5$  ist als Halbacetal unbeständig.

<sup>12)</sup> Berechnet auf  $C_{32}H_{26}O$ .

136<sup>o</sup> 13), 14% sind flüssige Kondensationsprodukte, die im wesentlichen aus Dypnon bestehen dürften<sup>14</sup>). Das  $\alpha$ -Isodypnopinakolin ist aus 2 Moll. Dypnon bzw. 4 Moll. Acetophenon durch Wasserabspaltung entstanden; über seine Konstitution wird später berichtet. Bei Zusatz von *o*-Toluylsäure-methylester geht die Gesamtmenge der Kondensationsprodukte auf 50%, die des festen Kondensationsprodukts auf 20% zurück, die entsprechenden Werte bei Zusatz von Benzoesäure-methylester sind 26% und 8%. Bringt man die Menge des für die Bildung von Dibenzoylmethan verbrauchten Acetophenons in Abzug, dann sind die Werte 52% und 21% bzw. 36% und 11%. Wie man sieht, ist die Nebenreaktion nicht zu vernachlässigen. Die Verhältnisse bei der Bildung von Dibenzoylmethan sind so kompliziert, daß man nicht entscheiden kann, ob der stationäre Zustand, den man bei der Kondensation erhält, ein echtes Gleichgewicht darstellt.

Durch den Zusatz von Ester geht die Menge der Selbstkondensationsprodukte und ganz besonders auffallend die des festen Kondensationsprodukts zurück<sup>15</sup>). Dies legt die Vermutung nahe, daß durch den Ester das Kondensationsmittel, das Alkoholat, so blockiert werden kann, daß die Nebenreaktion in mehr oder minder starkem Maße gehemmt wird. Für eine solche Blockierung gibt es wohl nur eine Möglichkeit, die Bildung einer Additionsverbindung (IX), wie sie schon von L. Claisen<sup>16</sup>) angenommen wurde.



Claisen hat eine derartige Additionsverbindung aus Natriumäthylat und Benzoesäure-äthylester beschrieben. Wenn auch F. Adickes<sup>17</sup>) dieses Addukt nicht erhalten konnte, so schließt dies seine Bildung in einer Gleichgewichtsreaktion nicht aus und erlaubt auch nicht den Schluß, daß das Gleichgewicht in diesem Falle ganz auf der Seite von Alkoholat und Ester liegen müsse<sup>18</sup>). Die Isolierung fester Anlagerungsverbindungen bei Ameisensäureester, Oxalsäureester, Trifluoressigsäureester und  $\alpha$ -Ketosäureestern<sup>19</sup>) zeigt deutlich, daß solche Verbindungen auch in Lösung vorhanden sein müssen, und daß die Stabilität der Additionsverbindungen dieser Ester, deren Säuren beträchtlich stärker sind als Benzoesäure, besonders groß ist.

Wir nehmen deshalb an, daß auch beim Benzoesäureester das Gleichgewicht schon weitgehend auf der Seite der Anlagerungsverbindung liegt und bei den substituierten Benzoesäureestern von der Stärke der betreffenden Säure abhängt. Damit wäre dann die gefundene Abhängigkeit der Ausbeute an Dibenzoylmethan von der Stärke der betreffenden Säure so zu deuten, daß die Claisen-Kondensation über eine derartige Additionsverbindung von Ester

<sup>13</sup>) J. F. Eijkman, C. 1904 I, 1258; E. Terlinck, Bull. Acad. Roy. Belgique 1904, 1049.

<sup>14</sup>) Dypnon läßt sich schlecht charakterisieren und damit nicht eindeutig in Gemischen bestimmen.

<sup>15</sup>) Im Falle des Benzoesäure-methylesters ist sie so gering, daß das feste Kondensationsprodukt bei dem normalen Ansatz (0.25 Mol) zunächst nicht gefunden wurde.

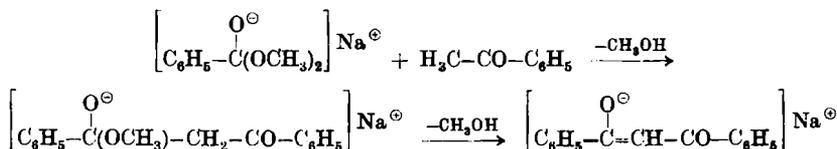
<sup>16</sup>) Ber. dt. chem. Ges. 20, 651 [1887].

<sup>17</sup>) Ber. dt. chem. Ges. 58, 1992 [1925].

<sup>18</sup>) F. Adickes, Ber. dt. chem. Ges. 63, 3017, 3026 [1930].

<sup>19</sup>) F. Adickes, Ber. dt. chem. Ges. 65, 522 [1932].

und Natriumalkoholat läuft, daß sie also im Sinne der alten (ersten) Claisen-schen Formulierung erfolgt.



Die Tatsache, daß die Ester *o*-substituierter Benzoesäuren aus der Reihe fallen, hängt zweifellos damit zusammen, daß bei ihnen die Anlagerung des Alkoholats sterisch behindert ist.

Mit der Claisenschen Formulierung stimmt überein, daß gerade die Ester, die die größte Tendenz zur Bildung solcher Additionsverbindungen besitzen (Ameisensäureester, Oxalsäureester), am leichtesten die Claisen-Kondensation eingehen. Andererseits findet damit auch die alte Beobachtung von Claisen<sup>20)</sup>, daß Natrium selbst die Kondensation nicht hervorrufen kann, sondern Natriumalkoholat das wirksame Agens ist, was auch N. Fisher und S. M. McElvain<sup>21)</sup> gefunden haben, die bessere Erklärung. Der Unterschied zwischen dem eingangs formulierten Reaktionsverlauf nach Arndt und Eistert besteht im wesentlichen darin, daß primär eine Aktivierung des Esters durch Bildung der Alkoholat-Additionsverbindung erfolgt. Die Aktivierung des Ketons unter Carbeniatbildung könnte durch die Additionsverbindung erfolgen, der Austritt eines Protons und eines Alkoxy-Anions müßte aber dann sofort im Reaktionsknäuel erfolgen, denn wenn das Carbeniat die Wahl hätte, mit Ester oder Keton zu reagieren, würde nach den Erfahrungen bei der Grignardschen Reaktion das Keton bevorzugt reagieren, d. h. die Nebenreaktion in weit größerem Ausmaße eintreten, als es tatsächlich der Fall ist.

Ob diese Anschauung richtig ist, d. h. die Aktivierung der Esterkomponente der Primärschritt der Claisen-Kondensation ist, bedarf noch eingehenderer Untersuchungen.

Der Badischen Anilin- & Sodafabrik, Herrn Professor Dr. Reppe, und dem Bayerwerk Leverkusen, Herrn Professor Dr. Bayer, sind wir für die großzügige Überlassung der substituierten Benzoesäuren zu Dank verpflichtet.

#### Beschreibung der Versuche

Die substituierten Benzoesäure-methylester wurden in üblicher Weise durch Veresterung der Säuren mit Methanol-Chlorwasserstoff in der Siedehitze dargestellt.

Kondensation von Benzoesäureestern mit Acetophenon: In einer Druckflasche (Mineralwasserflasche von 500 ccm Inhalt) mit aufgesetztem Rückflußkühler werden unter Kühlung 6 g Natrium in 100 ccm Methanol gelöst und aus der Lösung 45 cm Methanol abdestilliert. Die so frisch bereitete Alkoholatlösung versetzt man nach völligem Erkalten mit einer Mischung von 30 g Acetophenon und 0.25 Mol des betreffenden Esters, mischt gut durch und erhitzt dann die mit einem Patentverschluß verschlossene Flasche im Thermostaten 6 Stdn. auf 70°. Das Reaktionsprodukt wird mit 200 ccm Äther überschichtet und unter Eiskühlung mit 250 ccm verd. Schwefelsäure (1:3)

<sup>20)</sup> Liebigs Ann. Chem. 297, 92 [1897].

<sup>21)</sup> J. Amer. chem. Soc. 56, 1766 [1934].

zersetzt. Man trennt dann die Ätherlösung ab, schüttelt die saure wäßrige Lösung nochmals mit 50 ccm Äther aus, wäscht die vereinigten Ätherauszüge mit 250 ccm Wasser und schüttelt sie 10 Min. mit einer 5-proz. wäßrigen Kupferacetatlösung. Man läßt längere Zeit stehen, schüttelt ab und zu und filtriert dann das abgeschiedene Kupfersalz ab, wäscht es mit 50 ccm Äthylalkohol, schlämmt es in Wasser auf und zersetzt nach Zugabe von 150 ccm Äther mit 200 ccm Salzsäure (2:1) unter Schütteln. Die ätherische Lösung wird abgetrennt und die saure Lösung nochmals mit 100 ccm Äther geschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge trocknet man 12 Stdn. mit Natriumsulfat, verdampft den Äther und bringt das Dibenzoylmethan zur Wägung. Die so erhaltenen Dibenzoylmethane zeigen Schmelzpunkte, die 1—3° unter den Literaturwerten liegen. Bis jetzt nicht beschrieben sind das *o*-Methyl- und das *p*-Dimethylamino-dibenzoylmethan.

*o*-Methyl-dibenzoylmethan: Hellgelbes Öl vom Sdp.<sub>0.5</sub> 154°.

$C_{16}H_{14}O_2$  (238.3) Ber. C 80.64 H 5.92 Gef. C 80.47 H 6.33

*p*-Dimethylamino-dibenzoylmethan: Aus Methanol gelbe Kristalle vom Schmp. 145° (Zers.).

$C_{17}H_{17}O_2N$  (267.3) Ber. C 76.38 H 6.41 N 5.24 Gef. C 76.41 H 6.55 N 5.20

Die Kondensationsprodukte aus *m*- und *p*-Chlor-benzoessäureester enthalten etwas disubstituierte Dibenzoylmethane, die durch Extraktion mit Petroläther bzw. Kristallisation aus Methanol als schwerer lösliche Stoffe abgetrennt werden können.

Bis-[*m*-chlor-benzoyl]-methan: Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 156°. Von den 44.7% Kondensationsprodukt (s. Tafel 1) sind 1.3% Disubstitutionsprodukt.

$C_{15}H_{10}O_2Cl_2$  (293.1) Ber. Cl 24.21 Gef. Cl 23.92, 24.14

Bis-[*p*-chlor-benzoyl]-methan: Aus Methanol farblose Kristalle vom Schmp. 159 bis 160° (158—159°<sup>22</sup>). Von den 30.4% Kondensationsprodukt (s. Tafel 1) sind 0.9% Disubstitutionsprodukt.

Selbstkondensation des Acetophenons: Analog der Kondensation mit den Benzoessäureestern werden 60 g (0.5 Mol) Acetophenon mit einer Lösung von 12 g Natrium in 200 ccm Methanol, aus der 90 ccm abdestilliert worden sind, 6 Stdn. auf 70° erhitzt. Man zersetzt dann das Reaktionsprodukt mit Wasser, äthert aus, trocknet die ätherische Lösung mit Natriumsulfat und verdampft. Der Rückstand wird durch Abkühlen, Anreiben und erneutes Erwärmen zur Kristallisation gebracht, dann wird mit Petroläther versetzt und filtriert. Man erhält so 24.3 g feste Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 136° schmilzt. Aus dem Filtrat wird der Petroläther verdampft und der Rückstand i. Vak. destilliert:

Fraktion I	Sdp. <sub>18</sub> 91°	17.8 g	Acetophenon
„ II	Sdp. <sub>0.7</sub> 155—175°	4.9 g	} Dynnon (?)
„ III	Sdp. <sub>0.7</sub> 175—190°	2.8 g	
Rückstand		7.8 g	

Der Rückstand wird beim Anreiben mit Petroläther fest und besteht aus der Substanz vom Schmp. 136°. Frakt. III wird nach längerer Zeit fest; durch Kristallisation aus Cyclohexan kann daraus neben der Verb. vom Schmp. 136° eine weitere Verb. vom Schmp. 162—165° isoliert werden.

In analoger Weise wurden Kondensationen unter Zusatz von je 0.5 Mol Benzoessäure- und *o*-Toluylsäure-methylester durchgeführt und so aufgearbeitet, daß zunächst das entstandene Dibenzoylmethan als Kupfersalz entfernt wurde. Frakt. I bestand in diesem Falle aus einem Gemisch von Acetophenon und Ester, aus dem der letztere durch Verseifung abgetrennt wurde. Auf diese Weise wurden die Ergebnisse der Tafel 2 erhalten.

<sup>22</sup>) S. M. McElvain u. K. H. Weber, J. Amer. chem. Soc. 63, 2192 [1941].