

Berechnet für $C_9H_9NO_2$		Gefunden
N	8.6	8.9 pCt.

Das auf dem angedeuteten Wege daraus gewonnene Acetylbenzoyl ist ein gelbes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches schwerer als Wasser ist. Seine Dämpfe riechen ausserordentlich stechend. Siedepunkt 214^0 .

Berechnet für $C_9H_8O_2$		Gefunden
C	73.0	73.2 pCt.
H	5.4	5.8 »

Ueber die Reactionen der Verbindung, sowie über einige ihrer Homologen werden wir später berichten. Diese Mittheilung soll uns die ungestörte Bearbeitung der neuen Körper sichern.

390. R. Stierlin: Ueber einige Derivate des Benzoylessigesters.

(Eingegangen am 25. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Kaliumbenzoylessigester und nachfolgender Behandlung des Productes mit Natronlauge beobachtete Prof. V. Meyer eine schöne Färbung; auf seinen Wunsch unternahm ich eine genauere Untersuchung der bei dieser Reaction sich bildenden Körper, deren Resultat ich hier mittheilen will.

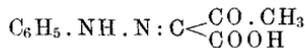
Benzoylessigester und Diazobenzolchlorid.

Versetzt man Benzoylessigester (1 Mol.) mit verdünnter Kalilauge (1 Mol.), löst die dabei entstandene Kaliumverbindung des Esters in ziemlich viel Wasser auf und giesst dann unter guter Abkühlung und stetigem Umrühren eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid hinzu, so färbt sich die Lösung gelbbraun, und nach einigem Stehen scheidet sich ein braunes Oel ab, das man der wässrigen Lösung mit Aether entzieht. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrt das Oel nach einiger Zeit zu einer halbfesten Masse, die nach dem Abpressen auf Thonplatten bräunlich gefärbte Krystalle hinterlässt. Wenn man letztere einige Mal aus verdünntem, warmem Alkohol umkrystallisirt, so erhält man honiggelbe Prismen von intensivem Glanz und ansehnlicher Grösse. Der Körper schmilzt bei 65^0 , ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, nicht aber in Wasser. Von Natronlauge wird der Körper langsam angegriffen und schliesslich gelöst. Sein

Verhalten ähnelt demjenigen des s. g. Benzolazoacetessigesters gegen Natronlauge¹⁾.

¹⁾ In Bezug auf das Verhalten des Benzolazoacetessigesters (Hydrazons des Acetylglyoxylsäureesters), $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C < \begin{matrix} COCH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$, gegen Alkali möchte ich Folgendes mittheilen:

Wie J. Züblin und ich vor zehn Jahren fanden, wird der Körper schon durch Schütteln mit kalter, wässriger Alkalilauge verseift. Diese ausserordentlich leichte Verseifbarkeit erschwert sehr die Untersuchung der Frage, ob der Ester als solcher einer Salzbildung fähig ist. Verreibt man eine etwas grössere Probe des feinpulverigen, aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällten Esters mit wässriger Natronlauge, so färbt diese sich gelb, aber der Ester wird nur langsam angegriffen, und es bedarf einer andauernden Einwirkung, um nur einigermaassen erhebliche Mengen in Lösung zu bringen. Setzt man das Verreiben so lange fort, bis der grösste Theil gelöst ist, so ist auch die Verseifung schon so weit vorgeschritten, dass nach kurzer Zeit die Flüssigkeit zu einem Brei des schwer löslichen Natronsalzes der Säure



erstarrt. Dies Verhalten schien anzuzeigen, dass der Ester nicht als solcher, sondern nur nach vorangegangener Verseifung in wässrigen Alkalien löslich sei. Dies ist indessen, wie ich kürzlich gefunden habe, doch nicht der Fall. Verreibt man eine mit Wasser und etwas Alkohol sehr fein angeschlammte Probe des Esters kurze Zeit mit wässriger Natronlauge, filtrirt rasch von dem noch nicht angegriffenen Theile ab und säuert das klare gelbe Filtrat sofort an, so trübt sich die Flüssigkeit durch eine Ausscheidung, die sich nach mehrstündigem Stehen zu hübschen gelben Krystallen des unveränderten Esters vereinigt.

Hieraus folgt, dass der Ester als solcher Salze zu bilden vermag, deren alkalische Lösung allerdings so unbeständig ist, dass sie sich schon nach kurzer Zeit unter Verseifung zersetzt. Ich möchte das Factum besonders hervorheben, da ja neuerdings die Frage, ob ein Benzolazoderivat der Salzbildung fähig ist oder nicht, theoretische Wichtigkeit erlangt hat. — Für den sogenannten Benzolazoacetessigester kann nach den Untersuchungen von Japp und Klingemann sowie von mir die Hydrazoneformel



wohl nicht bezweifelt werden. Mit der Erkenntniss der salzbildenden Eigenschaft des Körpers fällt zwar eines der Argumente fort, welches für diese — und gegen die früher übliche Azoformel sprach, aber alle übrigen bleiben in voller Kraft bestehen, und es folgt daher, dass auch Hydrazone, wenn nur in ihnen die Gruppe $C_6H_5 \begin{matrix} & & H \\ & & > \\ & & N \end{matrix} : N : C <$ mit genügend negativen Radicalen in Verbindung steht, saure Eigenschaften besitzen können. — Auch das von V. v. Richter entdeckte und von Japp und Klingemann studirte »Benzolazoacetone« (Hydrazon des Brenztraubenaldehyds): $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH_3$,

In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit rothbrauner Farbe.

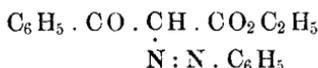
Der Analyse zufolge besitzt die Verbindung die Formel $C_{17}H_{16}O_3N_2$.

I. 0.2489 g Substanz gaben 0.6290 g Kohlensäure und 0.1162 g Wasser.

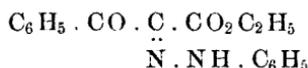
II. 0.2387 g Substanz gaben 19 ccm Stickstoff bei 11° und 756.5 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	68.90	—	68.92 pCt.
H	5.18	—	5.40 »
N	—	9.44	9.46 »

Man sollte erwarten, dass bei dieser Reaction ein Azokörper von folgender Constitution:



entstehe, wie aber aus den Erörterungen von Japp und Klingemann¹⁾, sowie von V. Meyer²⁾ hervorgeht, ist der Körper wahrscheinlich ein Hydrazon, dem die Formel:



zukommt.

Verseifung des Esters.

Durch Verseifung des Esters, welche mit merkwürdiger Leichtigkeit vor sich geht, erhält man die zugehörige Säure. Schüttelt man den Ester andauernd mit Kalilauge, so löst er sich, und beim Ansäuern scheiden sich hellgelbe Flocken aus, die sich leicht wieder in Kali lösen. Glatter verläuft die Verseifung, wenn man den Ester 3—4 Minuten auf dem Wasserbade vorsichtig — so dass keine Ketonspaltung eintritt — mit verdünnter Kalilauge erwärmt, von einem rothbraunen Harz abfiltrirt und das gut gekühlte Filtrat mit Schwefelsäure ansäuert. Aus verdünntem Alkohol erhält man den so ent-

löst sich, wenn fein vertheilt, in viel wässriger Kalilauge zu einer klaren gelben Flüssigkeit, die durch Säuren gefällt wird.

Bei diesem Anlasse sei noch bemerkt, dass der Schmelzpunkt der Säure $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \begin{matrix} \text{CO} \cdot CH_3 \\ \text{COOH} \end{matrix}$, der für die aus Alkohol krystallisirte Substanz von allen Beobachtern (diese Berichte X, 2076, XI, 1419, XVII, 1927) übereinstimmend bei 154 — 155° gefunden wurde, durch Umkrystallisiren aus kochendem Aether auf 162° C. gesteigert werden kann. Victor Meyer.

¹⁾ Diese Berichte XX, 3192.

²⁾ Diese Berichte XXI, 11.

stehenden Niederschlag in atlasglänzenden, gelben, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 142° . Derselbe ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, nicht aber in Wasser, und zeigt die Eigenschaften einer Säure. In Ammoniak löst er sich indessen nur im frisch gefällten Zustande leicht, im getrockneten schwieriger auf.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte den von der Formel $C_{15}H_{12}N_2O_3$ geforderten Werth.

0.1534 g Substanz gaben 13.3 ccm Stickstoff bei 10° und 747.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}O_3N_2$
N	10.21	10.44 pCt.

Die Salze sind hellgelb gefärbt, so z. B. das Natrium-, Baryum- und Kupfersalz; das Silbersalz bildet einen käsigen Niederschlag.

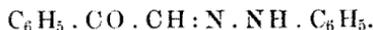
Ketonspaltung des Esters.

Die Ketonspaltung des Esters erfolgt sehr leicht, wenn man letzteren längere Zeit mit verdünnter Kalilauge erwärmt. Anfangs, in der Kälte, entsteht eine vollständig klare Lösung, die einer Lösung von Kaliumbichromat gleicht. Erwärmt man die Lösung, so beginnt nach einiger Zeit die Ausscheidung von gelbbraunen Blättchen und zugleich tritt ein eigenthümlicher Geruch auf, der dem rohen Keton eigen ist. Nach etwa zweistündigem Erhitzen filtrirt man das ausgeschiedene Keton ab und krystallisirt es mehrere Mal aus verdünntem Alkohol um. Die Substanz ist in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich, in heissem Wasser hingegen nur wenig; aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in gelben, glänzenden Blättchen, welche bei 129° schmelzen. Die Krystalle besitzen einen eigenthümlichen Geruch, der namentlich beim Erwärmen intensiv hervortritt.

0.1067 g Substanz gaben 11.75 ccm Stickstoff bei 16° und 737 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}ON_2$
N	12.45	12.50 pCt.

Seiner Bildungsweise nach kommt dem Keton folgende Constitution zu:



Benzoylessigester und *p*-Diazotoluolchlorid.

Das nächste Homologe der oben beschriebenen Säure entsteht in ganz analoger Weise, wenn man *p*-Diazotoluolchlorid auf die Kaliumverbindung des Benzoylessigesters einwirken lässt und das Reactionsproduct darauf verseift. Zur Reinigung krystallisirt man die Säure einige Mal aus verdünntem Alkohol um und erhält sie so in seiden-glänzenden, feinen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt $169-170^{\circ}$.

Ketonspaltung.

Beim Kochen des rohen Esters mit verdünnter Natronlauge erfolgt die analoge Spaltung wie bei der Benzolverbindung; dabei tritt auch wieder derselbe eigenthümliche Geruch auf. Das entstandene Keton,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbbraunen Blättchen, welche bei 122—123° schmelzen und in heissem Wasser etwas löslich sind, leicht dagegen in Aether und Benzol.

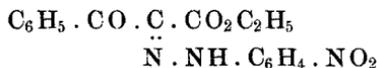
0.1084 g Substanz gaben bei 14° und 752 mm Druck 11.2 mm Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_2$
N	12.02	11.76 pCt.

Benzoylessigester und *p*-Nitrodiazobenzolchlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man die Kaliumverbindung des Benzoylessigesters in ziemlich viel Wasser, kühlt gut ab und fügt darauf die entsprechende Menge *p*-Nitrodiazobenzolchlorid hinzu. Sofort scheidet sich ein gelber Körper aus, den man mit Aether aufnimmt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz bildet schön gelb gefärbte, stark glänzende Blättchen oder Prismen vom Schmelzpunkt 114°, welche in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

Die Formel



wurde durch eine Analyse bestätigt.

0.1234 g Substanz gaben 13.1 ccm Stickstoff bei 11° und 743 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$
N	12.37	12.31 pCt.

Pyrazolderivat.

Da sich in dem Condensationsproduct aus dem Benzoylessigester und Diazobenzolchlorid eine Carbonylgruppe befindet, so liess ich Phenylhydrazin auf die Verbindung einwirken, in der Erwartung, so zu einem Dihydrason zu gelangen. Bei längerem Erwärmen des Esters mit essigsauerm Phenylhydrazin beginnt die Ausscheidung eines rothen Körpers in Form sehr feiner Nadeln. Man setzt das Erwärmen so lange fort, als sich noch etwas ausscheidet, filtrirt die Krystalle ab und reinigt sie durch Umkrystallisiren aus Benzol. Man erhält auf diese Weise schöne, rothe Krystalle vom Schmelzpunkt 169°, die in Alkohol und Benzol leicht löslich sind, nicht aber in Wasser und kalter Natronlauge. Letztere löst den Körper erst bei längerem Erwärmen und unter gleichzeitiger Zersetzung mit gelber Farbe auf.

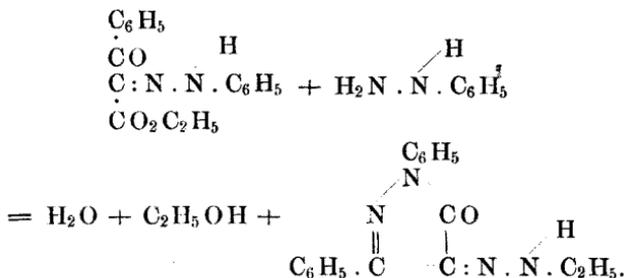
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0.2341 g Substanz gaben 0.6374 g Kohlensäure und 0.1102 g Wasser.
- II. 0.1281 g Substanz gaben 18.2 ccm Stickstoff bei 9° und 737 mm Druck.
- III. 0.1888 g Substanz gaben 26.8 ccm Stickstoff bei 13° und 745 mm Druck.

Berechnet für

	Dihydraron		Pyrazolderivat		
	$C_{23}H_{22}O_2N_4$	$C_{21}H_{16}ON_4$	I.	II.	III.
C	71.50	74.12	74.24	—	— pCt.
H	5.70	4.70	5.21	—	— »
N	14.50	16.47	—	16.54	16.44 »

Aus diesen Zahlen folgt, dass nicht das erwartete Dihydraron entstanden ist, sondern dass sich unter Wasser- und Alkoholabspaltung ein Pyrazolderivat gebildet hat, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{16}ON_4$ entspricht. Die Reaction kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Eine Wiederholung des Versuches, bei der jede Erwärmung vermieden und das Gemisch etwa eine Woche bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wurde, um so eventuell die Alkoholabspaltung zu umgehen und zu dem Dihydraron zu gelangen, lieferte gleichfalls nur das beschriebene Pyrazolderivat. — Lässt man in analoger Weise auf den Ester Phenylhydrazinsulfosäure und Natriumacetat einwirken, so erhält man einen schönen, dunkelrothen, krystallinischen Körper, dessen Natriumgehalt 5.17 pCt. beträgt; man darf wohl annehmen, dass die Reaction hier einen analogen Verlauf genommen hat, wengleich die Natriumbestimmung zwischen dem Pyrazolon und dem Dihydraron des Esters nicht entscheidet; ersteres erfordert 5.2, letzteres 4.9 pCt. Natrium. — Das Natriumsalz löst sich in Wasser mit gelber Farbe auf; Säuren scheiden aus der Lösung gelbbraune Flocken ab.

Göttingen, Universitätslaboratorium.