

Nadeln, deren Analyse, welche der Güte des Hrn. C. Dünschmann zu verdanken ist, folgendes Resultat gab:

	Ber. für $C_{10}H_8O_4$	Gefunden
C	62.5	62.58 pCt.
H	4.2	4.03 »

Der Schmelzpunkt liegt bei 235^0 . In kaltem Wasser ist er unlöslich, leichter in heissem Wasser und in Alkohol. Die alkalische Lösung ist gelb und besitzt keine Fluorescenz, ebensowenig die Lösung in concentrirter Schwefelsäure. Die wässerig-alkoholische Lösung der Substanz giebt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, Bleizucker erzeugt einen gelben, krystallinischen Niederschlag. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen reducirt.

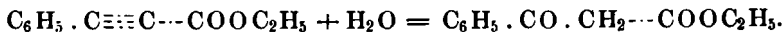
München, den 3. August 1883.

396. Adolf Baeyer und W. H. Perkin (jun.): Ueber Benzoylessigsäure.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit veröffentlichte der Eine von uns (Baeyer, diese Berichte XV, 2705) die Beobachtung, dass der Phenylpropionsäureäther durch Behandlung mit englischer Schwefelsäure in Benzoylessigäther übergeführt wird:

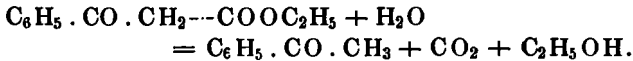


Die Umwandlung wird in folgender Weise bewerkstelligt: 2 bis 3 kg Schwefelsäure werden bis 0^0 abgekühlt und dann 100 g Phenylpropionsäureäther tropfenweise unter fortwährendem Umrühren langsam zugesetzt, so dass die Temperatur nie über $+3^0$ steigt. Das Ganze wird dann 2—3 Stunden stehen gelassen.

Die hellbraune Flüssigkeit wird zunächst auf Eis gegossen und die so erhaltene trübe Masse mehrmals mit Aether umgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird darauf mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen und am besten über kohlenurem Kali getrocknet, welches dem Aether schmierige Substanzen entzieht. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt der rohe Benzoylessigäther als gelbes Oel zurück. Um den Aether ganz rein zu bekommen, schüttelt man ihn zunächst mit sehr verdünnter Natronlauge, filtrirt durch ein nasses Filter, säuert die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten reinen Benzoylessigäther, wie durch die folgende Analyse bewiesen ist:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$
C	68.62	68.75 pCt.
H	6.42	6.25 »
O	24.96	25.00 »

Benzoylessigäther bildet ein farbloses Oel von angenehm an Acetessigäther erinnernden Geruch, das bei 0° noch nicht erstarrt. Rasch erhitzt, destillirt er unter geringer Zersetzung bei 265—270°. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird von Eisenchlorid roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser, oder besser mit verdünnter Schwefelsäure, zersetzt er sich nach der Gleichung:



In dem Benzoylessigäther ist, ebenso wie im Acetessigäther, ein Wasserstoffatom in der CH_2 -Gruppe durch Natrium vertretbar unter Bildung von Natriumbenzoylessigäther, der aus Alkohol in langen, seidenglänzenden Nadeln auskrystallisirt, die an der Luft rasch braun werden.

Benzoylessigsäure.

Um diese Säure zu bekommen, löst man reinen Benzoylessigäther in verdünnter Natronlauge auf und lässt die Flüssigkeit 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dem Abfiltriren wird die Lösung mit Eis abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig angesäuert. Man schüttelt zunächst das Ganze mit Aether aus, destillirt den Aether ab und trocknet den Rückstand über Schwefelsäure im Vacuum. Auf diese Weise erhält man die Säure als fast farblose, harte, krystallinische Masse, die bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH$
C	65.48	66.06	65.85 pCt.
H	4.93	5.17	4.88 »
O	29.59	28.77	29.27 »

Benzoylessigsäure schmilzt bei 85 bis 90° unter Zersetzung und Entwicklung von Kohlensäure. Sie ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Die Lösung in verdünntem Alkohol färbt sich mit Eisenchlorid prachttvoll violett, genau wie Acetessigsäure.

Eine Analyse des aus dem Ammoniumsalz dargestellten Silber-salzes gab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5CO \cdot CH_2 \cdot COO Ag$
Ag	39.37 pCt.	39.77 pCt.

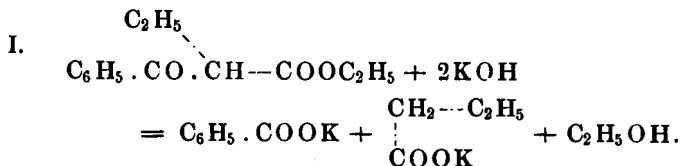
Aethylbenzoylessigsäure.

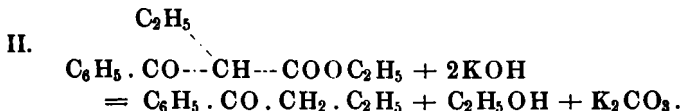
Diese Säure wurde auf folgende Weise dargestellt: Zu einer Lösung von 1.2 g Natrium in absolutem Alkohol giebt man unter Abkühlung 10g Benzoylessigäther hinzu und kocht das Ganze mit 10g Jodäthyl auf dem Wasserbad so lange, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, nicht mehr alkalisch reagirt. Nach Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Aether erhält man den Aethylbenzoylessigäther als braunes Oel, welches wegen seiner Unreinheit nicht analysirt wurde. Um die freie Säure zu bekommen, wurde das Oel einige Tage mit alkoholischem Kali stehen gelassen, bis eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser nur noch wenig getrübt wurde. Das Kaliumsalz wurde dann von unverseiftem Aether getrennt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdampfen des Aethers blieb eine feste Säure zurück, welche von beigemengtem Oel durch Ausbreiten auf einem Thonteller befreit wurde. Schliesslich wurde sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die bei 60° getrockneten Krystalle gaben folgendes Resultat bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für	$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \text{---} \text{CO} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \text{---} \end{array} \text{CH---COOH}$
C	68.60		68.75 pCt.
H	6.28		6.25 »
O	25.12		25.00 »

Die Substanz schmilzt bei etwa 112°—115° unter geringer Zersetzung, scheint aber stets mit kleinen Mengen Benzoësäure verunreinigt zu sein, wodurch übrigens die analytischen Ergebnisse wenig beeinflusst werden.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt sie sich unter Aufschäumen und Entwicklung von Kohlensäure. Kocht man Aethylbenzoylessigäther mit alkoholischem Kali, so zersetzt er sich sehr leicht in zwei Richtungen, genau so wie der Acetessigäther. Je concentrirter die angewendete alkoholische Kalilösung ist, desto reichlicher findet die Bildung von Säuren statt, während bei Anwendung verdünnter Kalilauge vorwiegend Keton und Kohlensäure entstehen nach den folgenden Gleichungen:





Das nach der zweiten Gleichung entstehende Propylphenylketon ist schon von Schmidt und Fieberg (diese Berichte VI, 498) und Burcker (Bulletin de la société chimique de Paris 37, 4) beschrieben worden.

Es bildet ein bei 220°—222° siedendes Oel und gab der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$
C	80.49	81.08 pCt.
H	7.97	8.10 »
O	11.54	10.82 »

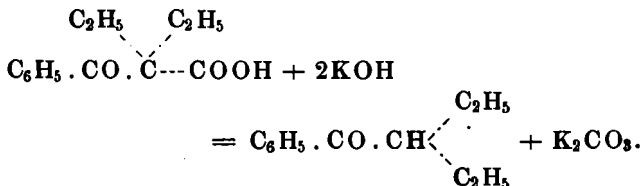
Diäthylbenzoylessigsäure.

Trägt man in Aethylbenzoylessigäther Natrium ein und behandelt die so entstehende Natriumverbindung mit Aethyljodid, so bekommt man den Aether der Diäthylbenzoylessigsäure als ein dickes, braunes Oel, dass bei der Verseifung die freie Säure giebt.

Diäthylbenzoylessigsäure bildet eine farblose, krystallinische Masse, die bei etwa 128°—130° schmilzt und sehr schwer frei von Spuren von Benzoësäure zu bekommen ist. Die Analyse gab keine genauen Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \cdots \text{COOH} \end{array}$
C	69.66	70.90 pCt.
H	6.94	7.27 »
O	23.40	21.81 »

Bei der Verseifung mit verdünntem, alkoholischen Kali entsteht Diäthylacetophenon nach der folgenden Gleichung:



Dasselbe bildet ein farbloses, nach Acetophenon riechendes und bei 229°—231° siedendes Oel, welches in einer Kältemischung nicht erstarrt. Die Analyse gab folgende Zahlen:

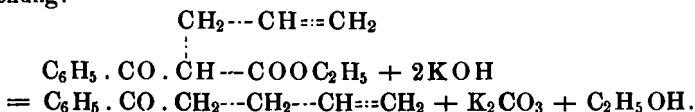
	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{---} C_2H_5 \\ \text{---} C_2H_5 \end{smallmatrix}$
C	81.28	81.80 pCt.
H	8.90	9.09 »
O	9.82	9.09 »

Allylbenzoylessigsäure.

Diese Säuren nebst ihren Spaltungsprodukten wurde dargestellt und untersucht, weil sie mit der aus Trimethylenbromid und Benzoylessigäther (diese Berichte XVI, 1790) dargestellten Carbonsäure des Benzoyltetramethylens isomer ist und es daher interessant zu sein schien, die Verschiedenheit der beiden festzustellen. Allylbenzoylessigäther wurde in bekannter Weise durch die Einwirkung von Allyljodid auf Natriumbenzoylessigäther dargestellt und als dickes, in der Kälte nicht erstarrendes Oel erhalten. Die freie Säure, durch Verseifen mit verdünntem, alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, bildet eine farblose, krystallinische Masse, die aber nicht frei von Benzoesäure erhalten werden konnte. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{---} CH=CH_2 \\ \text{---} COOH \end{smallmatrix}$
C	69.57	70.58 pCt.
H	5.57	5.88 »
O	24.86	23.53 »

Sie schmilzt bei $122^0 - 125^0$ und ist, mit Ausnahme von Wasser, in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Erhitzen mit verdünntem, alkoholischem Kali wird sie unter Kohlensäureentwicklung und Bildung des entsprechenden Ketons gespalten nach der folgenden Gleichung:



Das so entstandene Allylacetophenon bildet ein dickes, bei 235^0 bis 238^0 siedendes Oel, das bei der Analyse folgendes Resultat gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \text{---} CH_2 \text{---} CH \text{=} CH_2$
C	82.10	82.50 pCt.
H	7.58	7.50 »
O	10.32	10.00 »

Mit Brom in essigsaurer Lösung behandelt, nimmt es zunächst 2 Atome Brom auf ohne Bromwasserstoffentwicklung. Trägt man nachher noch Brom hinein und erwärmt, so verschwindet die Farbe desselben unter Bromwasserstoffentwicklung und Bildung eines dicken Oeles, das beim Stehen langsam erstarrt.

Nitrosobenzoylessigäther.

Um diese dem Nitrosoacetessigäther entsprechende Nitrosoverbindung des Benzoylessigäthers darzustellen, wird letzterer in verdünnter Natronlauge zugleich mit salpetrigsaurem Natron gelöst, die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wieder alkalisch gemacht, und diese Operation wiederholt. Der in langen Nadeln krystallisirende Körper lieferte nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol folgende Zahlen bei der Analyse:

	Gefunden		Ber. für $C_{11}H_{11}NO_4$
C	59.44	59.62	59.73 pCt.
H	5.28	5.18	4.97 »

Nach den neuesten Arbeiten von Victor Meyer muss also dieser Körper die folgende Zusammensetzung besitzen:



Er schmilzt bei 121|—122°, löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe auf und wird durch Säuren, wenn gleich angesäuert, unverändert abgeschieden.

Dagegen entsteht beim längeren Stehen mit Natronlauge ein neuer in Wasser löslicher Körper, welchem nach den folgenden Analysen, die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot COOH$ zukommen muss:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot COOH$
	I.	II.	
C	60.13	60.08	60.00 pCt.
H	4.22	4.25	4.44 »
O	35.65	35.67	35.55 »

Dieser Körper ist stickstofffrei, löst sich sehr leicht in warmem Wasser, und krystallisirt beim Abkühlen in kleinen Prismen. Er ist leicht löslich in Alkalien und wird beim Ansäuern wieder unverändert abgeschieden.

Ein aus dem Ammoniumsalze durch Fällen dargestelltes Silber-
salz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot COOAg$
Ag	37.61	37.63 pCt.

Dibenzoylessigsäure.

Zunächst schien es von Interesse, die Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung von Benzoylessigäther zu untersuchen, da man hoffen konnte zu einem Dibenzoylessigäther zu gelangen.

Lässt man Benzoylchlorid auf die in Aether suspendirte trockne Natriumverbindung von Benzoylessigäther einwirken, so findet augenblicklich eine Ausscheidung von Chlornatrium statt, und der gebildete

Dibenzoylessigäther bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers, als ein dunkel gefärbtes, sehr dickes Oel zurück. Zur Darstellung der Säure wird der Aether mit concentrirtem, alkoholischen Kali versetzt, einige Tage stehen gelassen und die Flüssigkeit dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich die Dibenzoylessigsäure in Form eines bald krystallinisch erstarrenden Oeles abscheidet.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie schwer löslich ist, erhält man dieselbe rein. Die analytischen Zahlen stimmten mit der Formel der Dibenzoylessigsäure überein.

	Gefunden	Ber. f. $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \end{matrix} \rightarrow \text{CH} \cdot \text{COOH}$
C	71.61	71.64 pCt.
H	4.55	4.48 »
O	23.84	23.88 »

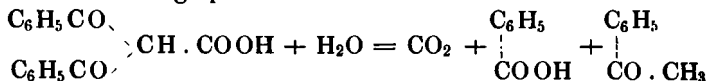
Sie bildet eine aus feinen verfilzten Nadeln bestehende Masse, die bei 109° schmilzt und in Alkohol schwer löslich ist.

Eine Analyse des Silbersalzes gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CH} \cdot \text{COOAg}$
Ag	28.34	28.72 pCt.

Dibenzoylmethan.

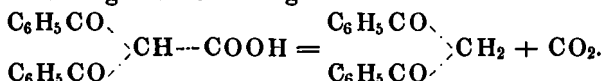
Man konnte erwarten von der Dibenzoylessigsäure durch Abspaltung von Kohlensäure zu Dibenzoylmethan zu gelangen. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Substanz indessen im Sinne folgender Gleichung hauptsächlich in Kohlensäure, Acetophenon und Benzoësäure gespalten:



und es wurde dabei nur eine kleine Menge eines in kohlenausem Natron unlöslichen festen Körpers beobachtet. Ein besseres Resultat liefert die Behandlung der Substanz mit kochendem Wasser. Dibenzoylessigsäure wurde in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben mit Wasser so lange gekocht, als eine deutliche Kohlensäureentwicklung stattfand, und die Masse nach Zusatz von verdünnter Sodalösung einige Stunden stehen gelassen. Der in kohlenausem Natron unlöslich zurückbleibende Körper wurde von der wässrigen Lösung durch Filtriren getrennt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und aus heissem Holzgeist umkrystallisirt. Aus der heissen Lösung scheidet er sich in grossen Tafeln aus, welche nach den Messungen von Prof. Haushofer zu dem rhombischen System gehören. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. f. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
C	80.03	80.36 pCt.
H	5.37	5.36 »
O	13.60	14.28 »

Dieser Körper ist also Dibenzoylmethan oder Benzoylacetophenon und entsteht aus Dibenzoylessigsäure durch Abspaltung von Kohlensäure nach der folgenden Gleichung:



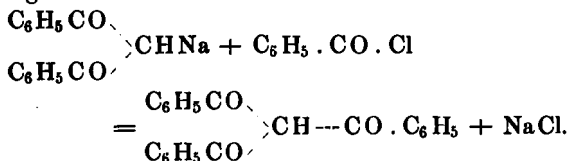
Er schmilzt bei 81° und scheint über 200° ganz unzersetzt zu destilliren. In Alkalien ist er sehr leicht löslich und wird auf Zusatz von Säuren unverändert abgeschieden.

Tribenzoylmethan.

Da im Dibenzoylmethan ein zwischen zwei Carbonylgruppen befindliches CH₂ enthalten ist, so war es nicht unwahrscheinlich, dass die beiden Wasserstoffatome desselben durch Natrium vertretbar sein könnten, und dass es durch die Einwirkung von Benzoylchlorid gelingen würde, noch benzoylreichere Methane darzustellen. In dieser Absicht wurden 2 g Dibenzoylmethan mit einer Lösung von 0.2 g Natrium in absolutem Alkohol gemischt, und sobald sich alles gelöst hatte, 1.4 g Benzoylchlorid zugegeben. Nachdem die sich sofort einstellende Ausscheidung von Chlornatrium aufgehört hatte, wurde viel Wasser hinzugefügt, worauf sich ein fester krystallinischer Niederschlag abschied, welcher schliesslich aus Alkohol, in dem er sehr schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel des Tribenzoylmethans übereinstimmten:

	Gefunden	Ber. für (C ₆ H ₅ CO) ₃ CH
C	80.28	80.49 pCt.
H	5.19	4.87 »
O	14.53	14.63 »

Dieser Körper entsteht also aus Dibenzoylmethan nach der folgenden Gleichung:



Er schmilzt bei 224—225° und sublimirt ohne merkliche Zersetzung. Aus Alkohol krystallisirt er in kleinen Nadeln. In verdünntem, alkoholischem Kali ist er sehr leicht löslich und wird durch Wasser nicht abgeschieden, wohl aber durch Säuren in Form eines flockigen, aus Nadeln bestehenden Niederschlages.

In einem der nächsten Hefte dieser Berichte hoffen wir weiter über die Benzoylessigsäure berichten zu können.