

## 418. Emil Fischer und Hans Kuzel: Ueber Benzoyl-Aceton.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit haben wir das *o*-Nitrocinnamylaceton<sup>1)</sup> beschrieben, welches durch Verseifung des *o*-Nitrocinnamylacetessigäthers neben anderen Produkten entsteht.

In der gleichen Weise haben wir jetzt das Benzoylaceton,  $C_6H_5 \text{---} CO \text{---} CH_2 \text{---} CO \text{---} CH_3$ , erhalten. Dasselbe bildet sich allerdings in nicht grosser Menge bei der Spaltung des Benzoylacetessigäthers durch Säuren oder Wasser und ist von Bonné<sup>2)</sup>, der diese Reaktion untersucht hat, übersehen worden.

Kocht man 20 g Benzoylacetessigäther mit der vierfachen Menge 25procentiger Schwefelsäure am Rückflusskühler, so zerfällt der grösste Theil des Aethers, wie Bonné ganz richtig beobachtet hat, in Kohlensäure, Alkohol, Essigsäure und Acetophenon; in kleinerer Menge entsteht Benzoëssäure und etwa 4 pCt. Benzoylaceton.

Zur Isolirung des letzteren wird das Oel mit Aether aufgenommen und diese Lösung mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Dabei gehen Benzoëssäure und Benzoylaceton in Lösung; dieselben werden durch Säuren abgeschieden und abermals mit Aether extrahirt. Den beim Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand löst man wieder in wenig verdünnter, kalter Natronlauge und leitet in die Lösung einen Ueberschuss von Kohlensäure ein. Hierbei scheidet sich nur das Benzoylaceton als farbloses Oel aus, das bei guter Kühlung in kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

In etwas grösserer Menge bildet sich dasselbe Keton bei der Verseifung des Benzoylacetessigäthers mit Wasser. Man kocht zu dem Zweck den Aether mit der 7—8fachen Menge Wasser einige Stunden am Rückflusskühler und destillirt dann das Reaktionsprodukt mit Wasserdämpfen. Das übergelassene Oel wird sofort mit kalter, verdünnter Natronlauge behandelt und das ungelöste Acetophenon durch Ausziehen mit Aether entfernt.

Das mit Säure gefällte Benzoylaceton wird zur vollständigen Zerlegung einer ihm beigemengten ätherartigen Substanz (vielleicht Benzoylessigäther) nochmals mit Wasserdampf destillirt, wobei in der Regel die mittleren Fraktionen in der Vorlage erstarren. Dieses Produkt wird jetzt wieder mit Aether aufgenommen, und der Verdampfungsrückstand, wie vorher angegeben, mit verdünnter Natron-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 36.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 187, 1.

lauge, Kohlensäure u. s. w. behandelt. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren 8—9 pCt. vom angewandten Benzoylacetessigäther.

Für die Analyse wurde die Verbindung im Vacuum getrocknet.

	Berechnet	Gefunden
für $C_6H_5\text{---}CO\text{---}CH_2\text{---}CO\text{---}CH_3$		
C	74.07	74.00 pCt.
H	6.17	6.17 >

Das Benzoylacetone schmilzt bei  $58^\circ$  und destillirt unzersetzt. Es besitzt einen angenehmen, durchdringenden, und stark anhaftenden Geruch und ist mit Wasserdämpfen in beträchtlicher Menge flüchtig. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem etwas leichter, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Von ätzenden Alkalien wird es leicht mit schwach gelber Farbe, von Soda etwas schwerer, von doppelt-kohlensauren Alkalien nicht gelöst. Aus der Lösung in wenig verdünnter Natronlauge wird durch concentrirtes Alkali das Natronsalz des Benzoylacetons in feinen, gelblichen Blättchen gefällt.

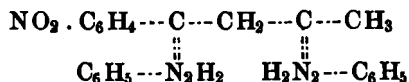
Fast unlöslich in Wasser ist das Silbersalz. Dasselbe scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag ab, wenn man Benzoylacetone in möglichst wenig Ammoniak löst und salpetersaures Silber im Ueberschuss zufügt.

Das Salz hat die Zusammensetzung  $C_{10}H_9O_2Ag$ .

	Berechnet	Gefunden
Ag	40.15	40.58 pCt.

Mit Eisenchlorid giebt das Benzoylacetone eine intensive, bordeauxrothe Färbung. Durch kochendes Alkali wird es vollständig zersetzt unter Bildung von Acetophenon. Mit Phenylhydrazin vereinigt es sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade zu einem schwach gefärbten, öligen Produkt, welches in Alkali unlöslich und wahrscheinlich aus einem Molekül Keton und 2 Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von 2 Molekülen Wasser gebildet wird.

In ähnlicher Weise wie das Benzoylacetone entsteht seine *o*-Nitroverbindung beim Verseifen des *o*-Nitrobenzoylacetessigäthers. Dieses Produkt ist von Herrn Gevekoht auf unsere Veranlassung dargestellt und wird demnächst in Liebig's Annalen beschrieben werden. Dieser Körper verbindet sich ebenfalls mit Phenylhydrazin zu einem schön krystallisirten Produkte, welches auf 1 Molekül Keton zwei Moleküle Phenylhydrazin enthält und die Zusammensetzung



besitzt.

Das Verhalten des Benzoylacetons gegen Alkalien beweist, dass der Wasserstoff eines mit 2 Carbonyl verketteten Methylens ebenso leicht durch Metalle ersetzt wird, wie das beim Acetessigäther und

Malonsäureäther der Fall ist. Diese Eigenschaft verschwindet jedoch, sobald der Sauerstoff herausgenommen und durch Stickstoff ersetzt wird, wie aus dem Verhalten der erwähnten Hydrazinverbindungen hervorgeht.

Aus dem mitgetheilten ergibt sich ferner, dass die Bildung von Diketonen aus den ein Säureradikal enthaltenden Substitutions-Produkten des Acetessigäthers in der aromatischen Reihe eine allgemeine Reaktion ist.

Wir beabsichtigen, dieselbe auch in der Fettgruppe zu untersuchen.

#### 419. Emil Fischer und Friedrich Jourdan: Ueber die Hydrazine der Brenztraubensäure.

[Aus dem chem. Laboratorium d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die Hydrazine vereinigen sich ähnlich dem Hydroxylamin mit den Ketonen unter Abspaltung von Wasser. Einige der einfachen Verbindungen sind bereits von Hrn. Reisenegger<sup>1)</sup> beschrieben. Diese Reaktion ist, wie der Eine von uns<sup>1)</sup> schon angedeutet, und wie jetzt durch eine Reihe von Arbeiten im hiesigen Laboratorium festgestellt ist, ebenso allgemein, wie man es für das Hydroxylamin durch die schönen Untersuchungen von Victor Meyer erfahren hat; sie gilt für die primären und sekundären Hydrazine der fetten und aromatischen Gruppe und in gleicher Weise für alle einfachen und den grössten Theil der complicirteren Ketone und Diketone. Besonders schön und ausgezeichnet durch ihre merkwürdigen Umwandlungen sind die betreffenden Verbindungen der Ketonensäuren, welche ausserordentlich leicht beim Vermischen der Säuren und Hydrazine in neutraler oder saurer Lösung entstehen und von denen wir zunächst die Verbindungen der Brenztraubensäure mit dem Phenyl- und Methylphenylhydrazin ausführlicher untersucht haben.

#### Phenylhydrazinbrenztraubensäure.

Brenztraubensäure und Phenylhydrazin vereinigen sich so heftig, dass bei grösseren Mengen totale Zersetzung des Reaktionsproduktes eintritt. Man thut deshalb gut, beide Substanzen mit dem fünffachen Volumen Aether zu verdünnen, und unter guter Abkühlung langsam in molekularen Mengenverhältnissen zu vermischen. Die Phenylhydrazin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 661.