

war zwar farblos, enthielt aber nur Spuren durch Essigsäure und Ferrocyankalium nachweisbaren Eiweissstoffes. Es steht dies in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von Krysinski¹⁾, wonach Hämoglobin oder Eiweiss durch Schütteln mit Thierkohle aus wässerigen Lösungen vollkommen entfernt werden kann.

Bern, im Juli 1885.

422. Emil Fischer und Carl Bülow: Ueber das Benzoylacetone²⁾.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 5. August.)

Die Darstellung des Benzoylacetons aus dem Benzoylacetessigäther ist eine Operation, welche bei geringen Abänderungen bezüglich der Ausbeute sehr verschiedene Resultate liefert.

Nach mannichfachen Versuchen sind wir bei folgendem, recht ergiebigen Verfahren stehen geblieben, dessen ausführliche Beschreibung wir aus dem angeführten Grunde für nöthig halten. Zur Bereitung des Benzoylacetessigäthers³⁾, dessen Reinheit von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der Verseifung ist, löst man Acetessigäther in der 6—7fachen Menge trockenen Aethers, fügt dann die für 1 Atom berechnete Menge Natrium, am besten in Form von feinem Draht hinzu und lässt das Gemisch am Rückflusskühler unter zeitweisem Umschütteln so lange stehen, bis das Metall in Natracetessigäther umgewandelt ist. Jetzt lässt man zu der breiartigen Masse das Benzoylchlorid, welches mit dem gleichen Volumen Aether verdünnt ist, langsam hinzufließen. Die Operation kann mit beliebig grossen Mengen ausgeführt werden.

Sobald der Geruch des Chlorids verschwunden ist, versetzt man die Masse mit Wasser zur Lösung des Chlornatriums und verdampft die abgehobene ätherische Schicht auf dem Wasserbade. Der zurückbleibende Benzoylacetessigäther wird zur Reinigung zweimal in der 1½fachen Menge Alkohol gelöst, mit Wasser wieder ausgefällt und

¹⁾ Ueber Suspension und Lösung. Sitzungsberichte der Jenaischen Gesellschaft für Medicin und Naturwissenschaft. Jahrg. 1884.

²⁾ Vergl. E. Fischer und H. Kuzel, diese Berichte XVI, 2239.

³⁾ Vergl. Bonné, Ann. Chem. Pharm. 147, 1.

noch verschiedene Male mit Wasser gewaschen. Von diesem Producte kocht man zur Gewinnung des Benzoylacetons 50 g mit 600 g Wasser 2 Stunden am Rückflusskühler, lässt dann einige Stunden bis zum völligen Erkalten stehen und kocht von Neuem $2\frac{1}{2}$ Stunden. Die Flüssigkeit wird jetzt unter Einleiten eines mässigen Dampfstromes destillirt. Dabei geht zuerst ein gelbliches Oel über, welches zum grössten Theil aus Acetophenon besteht und nur wenig Benzoylacetone enthält. Sobald eine Probe des Destillats beim Abkühlen in Eiswasser Krystalle abscheidet, wird die Vorlage gewechselt. Nach einiger Zeit erstarrt das Oel in der Regel schon im Kühlrohr. Die Destillation wird fortgesetzt, so lange noch eine merkliche Menge eines krystallinischen Productes übergeht. Als Rückstand bleibt ein dickes, dunkles Oel, welches nunmehr sehr wenig Benzoylacetone enthält, und welches wir nicht weiter untersucht haben.

Das überdestillirte Benzoylacetone wird filtrirt, zerrieben und zur Trennung vom anhaftenden Acetophenon so lange mit kalter, ungefähr einprocentiger Natronlauge geschüttelt, bis die Krystalle in Lösung gegangen sind.

Das ungelöste Acetophenon wird durch Filtration durch nasses Papier entfernt und die gelbe alkalische Lösung am besten unter Abkühlen in Eiswasser durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Dabei scheidet sich das Keton in feinen, weissen Nadeln ab. Aus dem oben erwähnten ersten und öligen Theile des Destillats gewinnt man durch die gleiche Behandlung mit Natronlauge neben viel Acetophenon eine weitere, aber in der Regel nur kleine Menge von Benzoylacetone.

Die Gesamtausbeute an letzterem betrug im günstigsten Falle 31 pCt., im Durchschnitt aber 25 pCt. vom angewandten Benzoylacetessigäther.

Den früheren Angaben über die Eigenschaften des Doppelketons haben wir wenig zuzufügen.

Dasselbe löst sich in concentrirter Salzsäure selbst in der Wärme ziemlich schwer und scheidet sich beim Erkalten wieder ab; beim andauernden Kochen mit der Säure wird es aber zersetzt und liefert ebenso wie beim Erwärmen mit Alkalien Acetophenon.

Uebergiesst man das Keton mit gewöhnlicher Salpetersäure, so schmilzt es zunächst und löst sich beim gelinden Erwärmen ziemlich leicht und ohne Veränderung; bei höherer Temperatur wird es dagegen unter Entwicklung von rothen Dämpfen in ein stickstoffhaltiges Oel umgewandelt, welches erst nach langer Zeit krystallisirt.

Das Benzoylacetone zeigt, wie schon früher hervorgehoben wurde, grosse Aehnlichkeit mit dem Acetessigäther.

Die zwischen zwei Carbonylen befindliche Methylengruppe ist befähigt, ein Wasserstoffatom gegen Metall auszutauschen und besitzt in

Folge dessen dieselbe Reactionsfähigkeit, wie die gleiche Gruppe im Acetessigäther und Malonsäureäther. Wir zweifeln deshalb nicht daran, dass die zahlreichen Metamorphosen, welche die beiden letzten Körper zeigen, zum grössten Theil auch bei dem Benzoylacetone und analogen Doppelketonen ausgeführt werden können.

Im Nachfolgenden geben wir dafür einige Beispiele.

Dibenzoylacetone.

Die Verbindung entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natronsalz des Benzoylacetons. Man löst das Keton in der sechsfachen Menge trockenen Aethers, fügt die für ein Atom berechnete Menge Natrium in Form von feinem Draht zu und lässt einige Stunden stehen, bis alles Metall in eine feine, weisse Masse des Natronsalzes verwandelt ist. Dann giebt man die berechnete Menge Benzoylchlorid zu und erwärmt einige Stunden am Rückflusskühler, bis der Geruch des Chlorids verschwunden ist. Die vom Chlornatrium abfiltrirte ätherische Lösung wird verdampft und mit Ligroin versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Dibenzoylverbindung in kleinen, nadelförmigen Krystallen ab.

Dieselben werden in Aether gelöst und durch Ligroin wieder abgeschieden. Die Verbindung schmilzt bei 102° und hat die Zusammensetzung: $C_{17}H_{14}O_3$.

	Gefunden	Berechnet
C	76.5	76.7 pCt.
H	5.3	5.3 »

Sie ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich.

Von verdünntem, wässerigen Alkali wird sie in der Kälte schwer und grösstentheils unter Zersetzung gelöst; ferner wirkt Natrium auf ihre Lösung in Aether, Benzol und Toluol selbst bei Siedehitze nicht ein. In Folge dessen ist uns die Darstellung eines Natronsalzes und die Einführung eines dritten Benzoyls in das Dibenzoylacetone nicht gelungen.

Dibenzoyldiacetyläthan.

Fügt man zu dem in Aether suspendirten Natronsalz des Benzoylacetons die dem Metall entsprechende Menge Jod, welches zuvor in Aether gelöst ist, so wird das letztere rasch und ziemlich vollständig in Jodnatrium verwandelt. Beim Verdampfen der filtrirten ätherischen Lösung bleibt ein röthliches Oel, aus welchem sich nach einiger Zeit schwach gefärbte Krystalle abscheiden. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt und mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung bildet weisse Nadeln, welche zwischen 173° und 175° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_4$ haben.

	Gefunden	Berechnet
C	74.14	74.53 pCt.
H	5.76	5.59 „

Sie entsteht in ähnlicher Weise, wie der Diacetbernsteinsäureäther aus dem Acetessigäther und wir betrachten sie dementsprechend als Derivat des Aethans.

Leider ist die Ausbeute so gering, dass wir auf eine nähere Untersuchung des Körpers verzichten mussten. Er ist unlöslich in Wasser und verdünnten Alkalien, schwer löslich in Aether, leichter löslich in heissem Alkohol.

Beim Kochen mit Alkalien wird er zersetzt.

Benzoylacetamin.

Benzoylacetone löst sich in wässrigem Ammoniak ziemlich leicht und wird durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. Erhitzt man aber seine Lösung in concentrirtem Ammoniak mehrere Stunden auf 120° , so wird es zum grössten Theil in eine Base, $C_{10}H_{11}NO$, verwandelt, welche wir Benzoylacetamin nennen.



Dieselbe scheidet sich beim Erkalten der ammoniakalischen Lösung in prachtvollen, spiessigen Krystallen ab. Aus heissem Wasser, worin sie leichter löslich ist als das Benzoylacetone, krystallisirt sie beim Erkalten in feinen Blättchen, während sie beim Verdunsten der ätherischen Lösung in prachtvollen Krystallen des quadratischen Systems erhalten wird.

Für die Analyse wurde ein Präparat benutzt, welches aus Aether umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet war.

	Gefunden	Berechnet
C	74.5	74.5 pCt.
H	7.0	6.8 „
N	8.8	8.7 „

Die Base schmilzt bei 143° und destillirt unzersetzt.

In kalten, verdünnten Mineralsäuren ist sie leicht löslich und wird durch Alkalien unverändert ausgefällt. Ihre wässrige oder frisch bereite salzsaure Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung, wodurch sie leicht von dem Benzoylacetone unterschieden werden kann.

Mit Wasser kann die Base längere Zeit gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Erhitzt man aber ihre Lösung in Mineralsäuren, so wird sie rasch in Ammoniak und Benzoylacetone

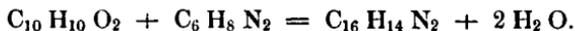
gespalten. Das letztere scheidet sich, wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist, bereits in der Wärme als Oel ab.

Die gleiche Zersetzung erleidet die Base, allerdings sehr langsam, in kalter, salzsaurer Lösung, wovon man sich leicht durch die Probe mit Eisenchlorid überzeugen kann.

Die Bildungsweise und der leichte Zerfall des Benzoylacetaminis in seine Generatoren deuten darauf hin, dass die Base aus dem Benzoylacetone durch Eintritt der Imidogruppe an Stelle von einem Sauerstoffatom entsteht.

Benzoylacetone und Phenylhydrazin.

Wie in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, verbinden sich beide Körper sehr leicht zu einer öligen Base, deren Zusammensetzung wegen Mangel an Material nicht durch die Analyse festgestellt werden konnte. Die früher ausgesprochene Vermuthung, dass dieselbe ähnlich den Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen durch Vereinigung des Doppelketons mit zwei Molekülen Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstehe, hat sich nicht bestätigt. Aber ebenso wenig ist sie dem inzwischen von Ceresole¹⁾ beschriebenen Hydroxylaminderivat des Benzoylacetons analog zusammengesetzt. Die Base hat nämlich die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ und entsteht mithin nach der Gleichung:



Benzoylacetone Phenylhydrazin

Ihre Bildung erfolgt indessen, wie sich bei näherer Untersuchung gezeigt hat, in zwei Phasen.

Erwärmt man Benzoylacetone mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Phenylhydrazin auf $35-40^\circ$, so löst es sich, und nach kurzer Zeit erstarrt das Gemisch krystallinisch.

Wird jetzt die Masse zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mit absolutem Alkohol behandelt, so bleibt die Verbindung der Base mit dem Keton in Form von weissen Nadeln zurück.

Sie ist leider so unbeständig, dass es nicht möglich war, ihre Zusammensetzung durch die Analyse festzustellen. Beim Trocknen an der Luft oder über Schwefelsäure zerfällt sie schon in wenigen Stunden vollständig in Wasser und die oben erwähnte ölige Base. Momentan erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen auf dem Wasserbade.

Deshalb erhält man beim Erwärmen des Benzoylacetons mit der freien Hydrazinbase oder ihrer essigsäuren Lösung über 50° nur das ölige Product.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 812.

Nach seiner Bildungsweise und dem Verhalten in der Wärme scheint der feste Körper aus gleichen Molekülen des Hydrazins und des Doppelketons durch Abspaltung von nur 1 Molekül Wasser zu entstehen und also dem Hydroxylaminderivat zu entsprechen.

Die daraus durch weiteren Wasseraustritt entstehende Base bildet sich direct und ganz glatt beim Erhitzen des Benzoylacetons mit der 1½fachen Menge Phenylhydrazin auf dem Wasserbade. Das überschüssige Hydrazin wird durch Waschen mit verdünnter Essigsäure entfernt und das Oel nach dem Trocknen über Aetzkali destillirt. Die Base hat die Formel $C_{16}H_{14}N_2$.

	Gefunden	Berechnet
C	81.9	82.0 pCt.
H	6.0	6.0 »
N	11.7	12.0 »

Sie ist identisch mit der Verbindung, welche die HHrn. Knorr und Blank¹⁾ aus Phenylhydrazin und Benzoylacetessigäther auf einem Umwege erhalten und Methyl-diphenylpyrrazol genannt haben.

Ähnlich dem Benzoylacetone verbindet sich auch dessen Orthonitroderivat mit dem Phenylhydrazin. Das schön krystallisirende Product ist bereits von Gevekoht²⁾ beschrieben und soll nach seiner Analyse eine Verbindung von 1 Molekül des Doppelketons mit 2 Molekülen des Hydrazins sein.

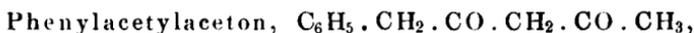
Leider hat jedoch Hr. Gevekoht bei der Berechnung der Analyse einen so erheblichen Fehler gemacht, dass dieselbe werthlos ist.

Nach den vorliegenden Beobachtungen ist es darum viel wahrscheinlicher, dass der von Gevekoht beschriebene Körper nichts anderes als die Orthonitroverbindung des Methyl-diphenylpyrrazols ist.

Die Bildung von Doppelketonen aus den Verbindungen des Acetessigäthers mit den Säureradicalen scheint in der aromatischen Reihe eine allgemeine Reaction zu sein.

Ausser dem Benzoylacetone sind bereits bekannt seine Orthonitroverbindung und das *o*-Nitrocinnamylacetone³⁾.

Nach dem gleichen Verfahren gewinnt man in reichlicher Menge das



aus dem Phenylacetylacetessigäther. Der letztere wurde genau in derselben Weise, wie die Benzoylverbindung, aus Natracetessigäther und Phenylacetylchlorid (aus Phenyllessigsäure) dargestellt und besitzt auch ganz ähnliche Eigenschaften. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 314.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 221, 333.

³⁾ E. Fischer und H. Kuzel, diese Berichte XVI. 36.

Zur Gewinnung des Doppelketons wurden 50 g des Aethers mit 500 g Wasser am Rückflusskühler 6 Stunden gekocht, bis die Entwicklung von Kohlensäure beendet war, und dann mit Wasserdampf destillirt.

Dabei ging ein hellgelbes Oel über, welches in kalter, verdünnter Natronlauge ungefähr zur Hälfte löslich war. Der ungelöste Theil, welcher hauptsächlich aus Benzylmethylketon besteht, wurde durch Filtration entfernt und die klare, alkalische Lösung in der Kälte mit Kohlensäure behandelt. Dabei schied sich das Doppelketon als schwach gelbes Oel aus, welches mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wurde.

Bei weitem der grösste Theil des Oels ging zwischen 250° und 272° über. Eine zweite Destillation gab eine von 265—272° siedende Hauptfraction, welche fast reines Phenylacetylaceton war. Für die Analyse diente eine dritte Fraction, welche bei 748 mm Druck von 266—269° überging.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$
C	74.7	75.0 pCt.
H	6.9	6.8 »

Das Phenylacetylaceton ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich; leicht wird es von Alkohol, Chloroform, Aether und Benzol aufgenommen.

In kalten, verdünnten Alkalien löst es sich ebenfalls leicht mit gelber Farbe. Concentrirte Laugen fällen daraus die Alkalisalze. Die Kaliverbindung scheidet sich als dickes Oel ab, welches bei guter Abkühlung erstarrt, während das Natronsalz sofort krystallinisch ausfällt.

Löst man das in Wasser suspendirte Keton durch Zusatz von möglichst wenig Ammoniak und fügt dann Silbernitrat im Ueberschuss zu, so scheidet sich das Silbersalz in weissen Flocken ab, welche am Lichte rasch violett werden.

Ueber Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet gab dasselbe folgende analytische Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_2Ag$
Ag	38.2	38.16 pCt.

In concentrirten Mineralsäuren löst sich das Phenylacetylaceton leicht und in der Kälte ohne Veränderung; beim längeren Kochen wird es dagegen vollständig zersetzt.

Seine Lösung in warmer, rauchender Jodwasserstoffsäure scheidet beim Erkalten lange, weisse Nadeln ab, welche schon durch Wasser in Keton und Jodwasserstoff zerlegt werden.

Mit Phenylhydrazin verbindet sich das Doppelketon schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht. Mischt man dasselbe mit der

1½fachen Menge des Hydrazins, so erwärmt sich die Masse unter Abscheidung von Wasser.

Behandelt man dann das Gemisch mit kalter, stark verdünnter Essigsäure, so löst sich das überschüssige Hydrazin und es bleibt ein Oel zurück, welches mit Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen der Lösung destillirt wird.

Bei hoher Temperatur geht ein dickes Oel von basischen Eigenschaften über, welches die Zusammensetzung $C_{17}H_{16}N_2$ hat.

	Gefunden	Berechnet
C	81.9	82.3 pCt.
H	6.5	6.4 »

Dasselbe löst sich in verdünnter Salzsäure leicht und wird durch Alkali oder Ammoniak wieder gefällt.

Die Base gehört unzweifelhaft in die Klasse der Pyrrazole und ist nach ihrer Entstehungsweise als Methylphenylbenzylpyrrazol zu bezeichnen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

423. St. v. Kostanecki und St. Niementowski: Ueber die isomeren Dioxydimethylantrachinone.

(Eingegangen am 5. August.)

Vor Kurzem haben wir mitgetheilt¹⁾, dass die symmetrische Oxytoluylsäure sich gegen concentrirte Schwefelsäure ganz ähnlich wie die *m*-Oxybenzoësäure und zwar auch darin gleich verhält, dass sie gleichzeitig die von der Theorie vorausgesehenen drei isomeren Dioxydimethylantrachinone liefert. Wir haben seitdem die Reaction weiter verfolgt, da wir aus dem Studium der zu Grunde liegenden Dimethylantracene Aufschlüsse über die Constitution des von Liebermann und van Dorp aus der Cochenille dargestellten Ruficoccins²⁾ erwarten.

Der erwähnte Parallelismus im Verhalten der symmetrischen Oxytoluylsäure gegen concentrirte Schwefelsäure ist so gross, dass wir nicht allein das Verfahren von Schunk und Römer³⁾ zur Trennung der drei im rohen Anthraflavon enthaltenen Isomeren zur Isolirung

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 250.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 163, 97.

³⁾ Diese Berichte XI, 969 und XI, 1176.