

**297. M. Carlson: Säuren aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons.**

(II. Mittheilung.)

[Aus dem I. chemischen Universitäts-Laboratorium Leipzig; mitgetheilt von J. Wislicenus.]

(Eingegangen am 21. Juni.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte 25, 2728) hatte ich zwei isomere Lactonsäuren beschrieben, welche aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons bei der Verseifung mit wässriger Salzsäure entstehen. Durch überschüssiges Alkali wurden beide in die gleiche Phenyl-Methyl-Dioxyglutarsäure verwandelt, welche beim Erhitzen wieder die beiden Lactonsäuren nebeneinander lieferte. Die Ausbeute an diesen krystallinischen Verbindungen war stets eine sehr geringe, ihre Reindarstellung ist überdies durch die harzartige Beschaffenheit des Rohproductes bedeutend erschwert. Das rückständige Harz erwies sich als stickstoffhaltig, löste sich beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung grösstentheils auf und fiel dann beim Ansäuern der dunklen Salzlösung wieder als stickstoffhaltiges Salz aus. Beim Kochen mit Thierkohle wurde das Salz vollständig von letzterer aufgenommen und konnte weder durch Wasser noch durch Alkohol derselben entzogen werden.

Bei mannigfaltigen Versuchen, grössere Quantitäten der fassbaren Producte zu erzielen, habe ich aus dem Dicyanhydrin des Benzoylacetons zwei einbasische Säuren von der Formel  $C_{11}H_{12}O_3$  erhalten, und zwar die eine beim Zersetzen mit höchst concentrirter rauchender Salzsäure, die zweite beim Verseifen mit Kalilauge.

1. Das rohe Product der Einwirkung nascirender Blausäure auf Benzoylacetone wurde unter äusserer Kühlung in Salzsäure von 1.19 spec. Gewicht gelöst und dann mit Chlorwasserstoff gesättigt. Dabei trat der Geruch nach Blausäure wieder auf, während sich federförmige Aggregate von Salmiakkrystallen abschieden. Nach mehrtägigem Stehen wurde am Rückflusskühler gekocht, bis alles Chlorwasserstoffgas entwichen und der Geruch nach Blausäure verschwunden war und das mit Wasser versetzte Rohproduct im Wasserstoffstrom destillirt, so lange noch Oeltropfen — die sich als Acetophenon erwiesen — übergingen. Schliesslich wurde die rückständige Flüssigkeit in Porzellanschalen auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft. Es hinterblieb viel dunkles Harz und ein saurer hauptsächlich aus Salmiak bestehender Krystallbrei. Das Ganze wurde in der Wärme mit Sodalösung bis zu schwach alkalischer Reaction versetzt, die klare gelbliche Lösung vom Harze abgegossen und filtrirt. Salzsäurezusatz liess jetzt eine dichte Fällung entstehen, die leicht in

Aether übergang und beim Verdunsten desselben als gefärbtes, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel zurückblieb. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser wurden bald farblose, körnige Krystalle von constantem Schmelzpunkt (124—125°) erhalten, deren Zusammensetzung der Formel  $C_{11}H_{12}O_3$  entsprach.

Analyse: Ber. Procente: C 68.75                    H 6.25.  
 Gef.    »            » 68.69, 68.53            » 6.32, 6.30.

Die neue Säure enthält daher nur ein Kohlenstoffatom mehr als das Benzoylacetone und kann nur einbasisch sein.

Titrirung mit Zehntel-Kalilösung und Analyse des Silbersalzes gaben die Bestätigung.

0.1705 g Säure gebrauchten zur Neutralisation 8.90 ccm Zehntel-Kalilösung gegen 8.88 ccm, welche sich nach der Gleichung  $C_{11}H_{12}O_3 + KOH = C_{11}H_{11}KO_3 + H_2O$  berechnen.

Aus der Lösung des neutralen Kaliumsalzes schlägt Silbernitrat das amorphe, in der Wärme sich leicht zersetzende Silbersalz nieder. Es wurde im dunklen Vacuum getrocknet und analysirt.

Analyse:  $C_{11}H_{11}AgO_3$ .  
 Ber. Procente: C 44.15    H 3.68    Ag 36.12.  
                   »            » 43.80    » 3.85    » 36.23.

Die Säure ist ungesättigt, denn sie bindet in Chloroformlösung 1 Mol. Brom, namentlich leicht bei schwachem Erwärmen. Aus Petrolhexan krystallisirt das Product in farblosen Prismen, die bei 155° zu erweichen beginnen und bei 163° vollkommen geschmolzen sind und welche bei der Analyse 45.81 pCt. Brom ergaben, während die Formel  $C_{11}H_{12}Br_2O_3$  45.45 pCt. verlangt.

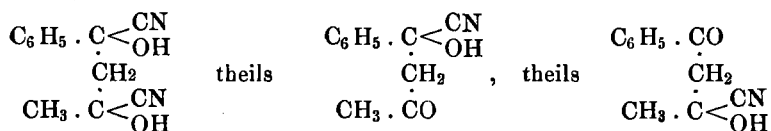
2. Wird das rohe Product der Einwirkung nascirender Blausäure auf Benzoylacetone mit etwas mehr als 2 Mol. Kali in alkoholischer Lösung gekocht, so entweicht unter tiefer Färbung reichlich Ammoniak. Bei nachherigem Destilliren im Wasserdampfströme geht mit dem Weingeist wieder etwas Acetophenon über. Die von den harzigen Massen abgessene und filtrirte Kaliumsalzlösung giebt mit Salzsäure eine dichte Fällung und starken Blausäuregeruch, enthält also Cyankalium. Aether nimmt die abgeschiedene Säure leicht auf und hinterlässt sie als leicht erstarrendes Oel. Durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser erhält man lange farblose Nadeln, deren fester Schmelzpunkt bei 101—102° liegt.

In kaltem Wasser ist die Säure wie die vorige sehr schwer, in heissem Wasser viel leichter, in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Petroläther leicht löslich. Ihre Formel ist ebenfalls  $C_{11}H_{12}O_3$ :

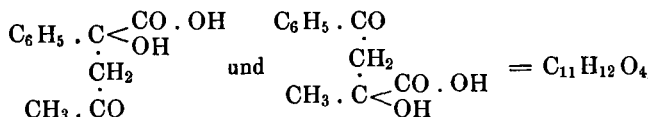
Analyse: Ber. Procente: C 68.75,                    H 6.25,  
 Gef.    »            » 68.77, 68.62,            » 6.21, 6.26.

0.0792 g Säure wurden durch 4.15 ccm Zehntel-Kalilösung neutralisirt. Die einbasische Säure verlangt dazu 4.12 ccm. In Chloroformlösung verbindet sie sich mit 1 Mol. Brom zu einem krystallinischen Dibromür.

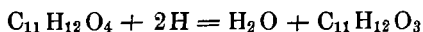
Da das Einwirkungsproduct von nascirender Blausäure auf Benzoyl-aceton nach meiner früheren Mittheilung sicher das Dicyanhydrin enthält, so muss dieses bei der Einwirkung von höchst concentrirter rauchender Salzsäure wie auch von Alkali zunächst die Hälfte der addirten Blausäure abspalten, so dass das so gebildete Monocyanhydrin in die einbasische Säure übergeht. Augenscheinlich wirken dabei Säure und Alkali insofern verschieden, als das eine Reagens die Blausäure aus der Nachbarschaft der Phenylgruppe, das andere aus derjenigen der Methylgruppe entfernt, sodass aus



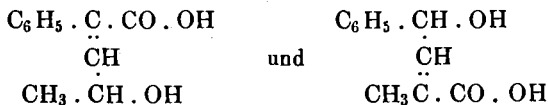
entsteht. Bei der Verseifung der Nitrile, die zunächst die Säuren



liefern würden, muss nun aber Wasserabspaltung mit gleichzeitiger Wasserstoffanlagerung stattgefunden haben,



unter deren combinirtem Einflusse die ungesättigten Säuren



oder



entstanden sein könnten. Die Versuche zur Aufhellung der Constitution sollen fortgesetzt werden, sobald neues und ausreichendes Material gewonnen ist. Die Ausbeuten sind auch bei diesen Reactionen sehr geringe, ähnlich wie bei denen der früher berichteten Darstellung der isomeren Lactonsäuren der Phenyl-Methyl-Dioxyglutarsäure. Weitans die Hauptmenge des Dioxyanürs des Benzoyl-

acetons wird in harzartige Condensationsproducte verwandelt. Ob sich die Bildung dieser letzteren vermeiden lässt, ist fraglich, da sowohl concentrirte Salzsäure als auch Alkalien bekanntlich auf Ketone, welche Methen- oder Methylgruppen enthalten, stets stark condensirend einwirken.

### 298. Wilh. Massot: Condensation von Methyl-Aethyl-Keton mit Malonsäure.

[Aus dem I. chem. Univ.-Laborat. Leipzig; mitgeth. von J. Wislicenus.]  
(Eingegangen am 21. Juni.)

Seite 1225 dieser Berichte habe ich über die Condensation von Aceton mit Malonsäure bei Gegenwart von Essigsäure-Anhydrid berichtet. Neben der erwarteten  $\beta$ -Dimethylacrylsäure oder  $\beta$ -Methylcrotonsäure,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ , wurde eine Säure  $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$  von  $109^\circ - 110^\circ$  Schmelzpunkt erhalten, indessen in so geringer Menge, dass dieselbe nur zu einer einzigen Analyse, aber weder zu vollständiger Reindarstellung noch zu weiterer Untersuchung ausreichte.

Nach dem Aceton habe ich auch andere Ketone in die Reaction einzuführen gesucht, indess mit noch geringeren Ausbeuten an sauren Condensationsproducten. Dafür ergab aber das Methyl-Aethyl-Keton die der Verbindung  $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{O}_4$  homologe Säure  $\text{C}_9 \text{H}_{10} \text{O}_4$  in etwas grösserer Menge, so dass eine Reihe von Derivaten derselben untersucht und analysirt werden konnte.

Erbitzt man ein Gemisch von 1 Mol. Malonsäure mit 4 Mol. Methyl-Aethyl-Keton und etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf dem Wasserbade, so findet anfangs ziemlich lebhaft Kohlensäureentwicklung statt, die am dritten Tage aufhört. Destillirt man hierauf das unveränderte Keton und die entstandene Essigsäure ab, so hinterbleibt eine braun gefärbte Schmiere, welche beim Abtreiben mit Wasserdampf milchig getrübe Destillate liefert, aus denen sich in der Ruhe anfangs ein leichtes gelbliches Oel, später ein Bodensatz von gelben Kryställchen ausscheidet. Die letzteren findet man auch im Rohre des Kühlers in ziemlicher Menge. Da sie im Dampfströme nur sehr schwer flüchtig sind, muss die Destillation mehrere Tage fortgesetzt werden. Die zähen schmierigen Rückstände habe ich, da sich aus ihnen auf einfachere Weise keine reinen Körper isoliren liessen, vorläufig nicht weiter untersucht.

Sämmtliche krystallinischen Abscheidungen wurden auf dem Filter gesammelt und die abgelaufenen Flüssigkeiten ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren krystallinisch er-