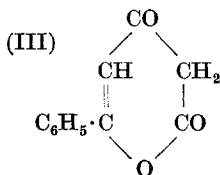
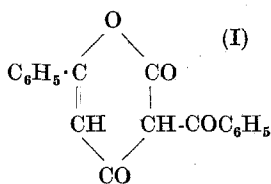


Über γ -Benzoyl-acetessigsäure. (β , δ -Dioxo- δ -phenylvaleriansäure.)

Von
K. Balenović und D. Sunko.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Zagreb, Jugoslawien.
(Eingelangt am 4. Jan. 1947. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Jan. 1947.)

Durch milde alkalische Hydrolyse von Dehydro-benzoylessigsäure (I) konnten wir neben Benzoesäure in 40%iger Ausbeute eine Säure mit der Bruttoformel $C_{11}H_{10}O_4$ bekommen, die durch CO_2 -Abspaltung in Benzoyl-aceton übergeht. Die Verbindung gibt weiter durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure das 6-Phenylpyronon (III). Man kann deshalb annehmen, daß die neue Säure die bisher nicht beschriebene γ -Benzoyl-acet-essigsäure (II) darstellt.

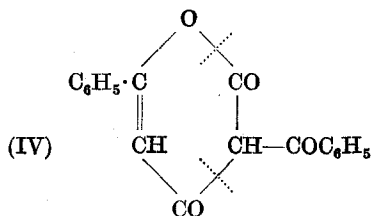


Bei einem Versuch, den Äthylester des Reaktionsproduktes darzustellen, entstand bei der Destillation bei 130 bis 140° ebenfalls das 6-Phenylpyronon.

Eine milde alkalische Hydrolyse der Dehydro-benzoylessigsäure wurde schon von A. Baeyer und W. H. Perkin jun.¹ durchgeführt. Sie beschreiben, daß sich dabei als einziges Spaltungsprodukt in vorzüglicher Ausbeute die Benzoylessigsäure bildet. Demnach würde also die Spaltung der Dehydro-benzoylessigsäure nach dem Schema IV vor sich gehen.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 64 (1884).

Die genauen Angaben über die Reaktionsbedingungen fehlen, so daß es uns nicht möglich war, die Versuche zu reproduzieren. Es ist dazu jedoch



zu bemerken, daß die beschriebene Benzoylessigsäure denselben Schmelzpunkt wie das von uns erhaltene Gemisch von Benzoesäure und γ -Benzoyl-acetessigsäure besitzt.

Experimenteller Teil.

Darstellung von γ -Benzoyl-acetessigsäure.

Zu einer Aufschlammung von 20 g Dehydro-benzoylessigsäure in 400 ccm Methanol wurden unter Kühlung 200 ccm 45%ige Kalilauge in kleinen Anteilen zugegeben. Das Gemisch wurde 18 Stunden bei 25° aufbewahrt. Hierauf wurde mit dem dreifachen Volumen Eis und Wasser versetzt und bei 0° mit konz. Salzsäure kongosauer gemacht. Die aus verschiedenen Säuren wurden in Äther aufgenommen und nach dem Trocknen der Ätherlösung über Natriumsulfat im Vakuum von Äther und Methanol befreit. Das rohe Säuregemisch (20 bis 21 g) wurde noch im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure gut getrocknet, in 80 ccm abs. Äther gelöst und mit 100 ccm Petroläther (Sdp. 30 bis 50°) versetzt. Nach dem Abkühlen auf 0° wurden 9 bis 10 g viereckige Blättchen vom Schmp. 85 bis 87° erhalten. Umlösen aus Äther-Petroläther gab ein Produkt, das bei 94° konstant unter Zersetzung schmolz und bordeauxrote Eisen-(III)-chlorid-reaktion gab. Ausbeute an reiner Säure 40% d. Th. Für die Analyse wurde nochmals aus Äther-Petroläther umgelöst und längere Zeit bei Zimmertemperatur im Hochvakuum getrocknet.

$C_{11}H_{10}O_4$ (206,4) Ber. C 64,07, H 4,88. Gef. C 64,16, H 4,92.

CO_2 -Abspaltung aus γ -Benzoyl-acetessigsäure.

0,30 g reiner Säure wurden 15 Min. in einem Röhrchen auf 110° erhitzt, nach Abkühlen in Äther aufgenommen, mit Natriumbicarbonatlösung gewaschen und nach üblicher Aufarbeitung im Vakuum von 20 mm bei 110° sublimiert. So wurden 0,17 g (72% d. Th.) Kristalle vom Schmp. 58 bis 59° erhalten, die mit Benzoylacetone keine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Für die Analyse wurde noch einmal sublimiert.

$C_{10}H_{10}O_2$ (162,18) Ber. C 74,04, H 6,22. Gef. C 74,28, H 6,08.

6-Phenylpyronon.

1 g γ -Benzoyl-acetessigsäure wurde in 10 ccm auf 0° abgekühlter konz. Schwefelsäure gelöst, 10 Minuten bei derselben Temperatur aufbewahrt, dann auf Eis gegossen, filtriert und getrocknet. So bekam man 0,60 g (d. i. 66% d. Th.) weißes kristallinisches Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol bei 245° schmolz und mit 6-Phenylpyronon² von gleichem Schmelzpunkt, keine Schmelzpunktsdepression gab. Für die Analyse wurde aus Alkohol umkristallisiert und bei 100° im Hochvakuum getrocknet.

$C_{11}H_8O_3$ (188,17) Ber. C 70,20, H 4,29. Gef. C 70,28, H 4,12.

Versuch zur Darstellung des Äthylesters.

5 g γ -Benzoyl-acetessigsäure wurden in 6%iger Lösung von Salzsäure in abs. Alkohol gelöst und bei Zimmertemperatur 24 Stunden stehen gelassen. Hierauf wurde im Vakuum von Alkohol und Wasser befreit. Versucht man das zurückbleibende Öl im Vakuum zu destillieren, dann erstarrt der Kolbeninhalt beim Erwärmen auf 130 bis 140°. Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein weißes kristallines Pulver vom Schmp. 245° erhalten, welches keine Schmelzpunktsdepression mit 6-Phenylpyronon gab. Ausbeute 1,35 g.

$C_{11}H_8O_3$ (188,17) Ber. C 70,20, H 4,29. Gef. C 70,23, H 4,22.

² *F. Arndt, B. Eistert, H. Scholz und E. Aron*, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2380 (1936).