

## 427. Franz Kunckell:

## Ueber das 2'-Oxy-5'-acetamino-benzalacetophenon.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.)

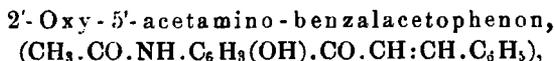
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Juli 1904.)

Vor einigen Jahren<sup>1)</sup> berichtete ich an dieser Stelle über die Darstellung von Oxyaminoacetophenon. Damals kannte ich die Constitution dieser Verbindung noch nicht. Durch die Arbeit von W. Kessler<sup>2)</sup> wurde die Stellung der Acetylgruppe als orthoständig zur Hydroxylgruppe im Oxyaminoacetophenon bewiesen.

Der leichten Herstellung und der Billigkeit der Ausgangsmaterialien wegen (Phenacetin, Acetylbromid und Aluminiumchlorid) ist das 2-Oxy-5-acetamino-acetophenon eine sehr gute Substanz zum Aufbau verschiedener Körper. Bringt man in eine stark alkalische Lösung des Ketons Benzaldehyd, so tritt sofort Reaction ein, es condensirt sich ein Molekül Aldehyd mit einem Molekül Keton zur entsprechenden Benzalverbindung. Die Ausbeute, resp. der Reactionsverlauf wird von der Concentration der Natronlauge sehr beeinflusst.

Das



erhielt ich auf folgende Weise.

Die noch warme Lösung von 4 g Benzaldehyd und ebenso viel Acetaminooxyacetophenon in 30 ccm Alkohol wurde mit 30-proc. Natronlauge unter kräftigem Umschütteln vermischt. Aus der Flüssigkeit schied sich zuerst das Natriumsalz ab, das sich bei längerem Schütteln wieder löste. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich dunkelroth. Zur Vervollständigung der Reaction ist ein einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade nöthig. Alsdann säuert man die abgekühlte Lösung mit Salzsäure an. Jetzt scheidet sich das Condensationsproduct aus. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Zur Reinigung wird der gelbe Körper einige Zeit in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht. Nach zweimaligem Umkrystallisiren erhält man das Benzalderivat rein, in Form gelber Nadeln, die bei 190° schmelzen.

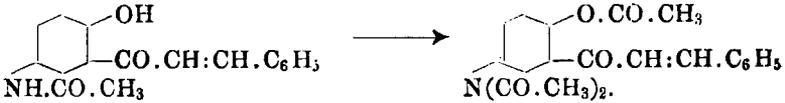
C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 72.59, H 5.34.

Gef. » 72.55, » 5.57.

Das Benzalketon löst sich leicht in Kali- oder Natron-Lauge, ebenso in Alkohol, aber schwerer in Aether. Erhitzt man die genannte

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 124 [1901].<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 1260 [1903].

Substanz mit Essigsäureanhydrid im Beisein von entwässertem essigsaurem Natrium, so werden zwei Wasserstoffatome durch je einen Acetylrest ersetzt, und man gelangt so zu der in langen, weissen Nadeln krystallisirenden Acetylverbindung, Schmp. 147°, die sich nicht in Natronlauge löst:



$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$ . Ber. C 69.04, H 5.2.  
Gef. » 68.82, » 5.5.

Dieses Acetylderivat nimmt, in Schwefelkohlenstoff gelöst, leicht ein Molekül Brom auf und geht in das bei 170° schmelzende Dibromid über.

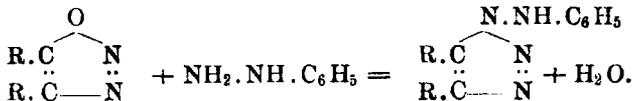
Mit der eingehenden Untersuchung dieser und ähnlicher Substanzen ist Hr. cand. chem. B. Dirks beschäftigt.

Rostock, den 12. Juli 1904.

#### 428. Ludwig Wolff: Ueber Azine von $\beta$ -Ketonsäureestern.

(Eingegangen am 14. Juli 1904.)

Die Diazoanhydride lassen sich mittels Hydroxylamin, Semicarbazid oder Phenylhydrazin in Abkömmlinge des Triazols überführen<sup>1)</sup>, z. B.:



Auffallender Weise wirkt Hydrazin auf das reine Diazoanhydrid des Acetessigesters unter den gleichen Bedingungen nicht ein, und ich versuchte gelegentlich, ob es möglich sei, die in dem nicht gereinigten Diazoanhydrid enthaltenen Verunreinigungen mittels Hydrazin abzuscheiden und zu bestimmen. Dabei erhielt ich ein einziges Mal eine kleine Menge eines gelben, nach der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{N}_4$  zusammengesetzten Körpers (Schmp. 194°), der, wie sich dann weiter ergab, auch aus Isonitrosoacetessigester und Hydrazin sehr leicht gewonnen werden kann.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 325, 129 [1902].