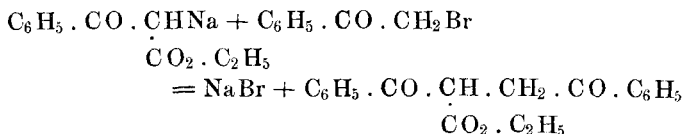


**261. S. Kapf und C. Paal: Ueber den Phenacylbenzoylessigäther.<sup>1)</sup>**

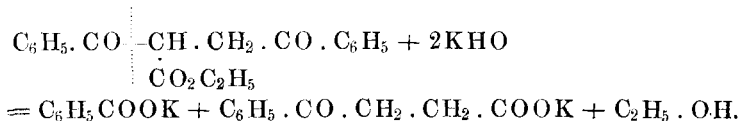
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 12. April.)

Vor einiger Zeit berichtete der Eine von uns über den durch Einwirkung von Bromacetophenon (Phenacylbromid) auf Natracetessigäther<sup>2)</sup> entstandenen Acetophenonacetessigäther (Phenacylacetessigäther) und dessen Derivate. Es liess sich erwarten, dass die Natriumverbindung des durch die schönen Untersuchungen von Claisen und W. Wislicenus leicht zugänglich gewordenen Benzoylessigäthers mit Phenacylbromid in gleichem Sinne reagiren würde. In der That gelingt die Umsetzung der genannten Verbindungen glatt unter Bildung des Phenacylbenzoylessigäthers:



Wie früher berichtet (l. c.), lässt sich der Phenacylacetessigäther durch verdünnte Kalilauge in Phenacylacetessigsäure und diese in Phenacylacetone (Acetophenonacetone) überführen. Diese Reaction findet bei dem neuen Ester nicht statt, sondern die Kalilauge spaltet denselben unter Verseifung in Benzoësäure und Benzoylpropionsäure nach folgender Gleichung:

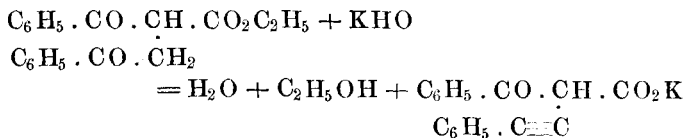


Erhitzt man den Phenacylbenzoylessigäther mit alkoholischem Kali, so entsteht unter Abspaltung von Wasser und Alkohol das Kaliumsalz einer Säure von der Zusammensetzung  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3$ , welche sich ganz wie die auf dieselbe Art aus dem Phenacylacetessigäther entstandene Dehydroacetophenonacetonecarbonsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , verhält (l. c.). Wie diese ist die neue Säure eine ungesättigte Ketonsäure, die sich bei der Behandlung mit Mineralsäuren in eine Furfurancarbonsäure umlagert. Die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Ester lässt sich, wenn man die Eigenschaften der so entstehenden Säure und ihre

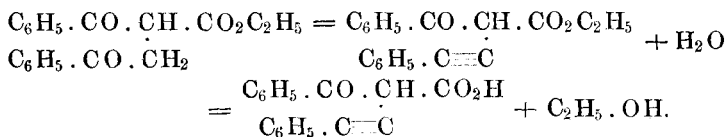
<sup>1)</sup> W. Stadel, diese Berichte XVI, 25, bezeichnet die Gruppe » $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2$ « mit dem Namen »Phenacyl«.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2865; XVII, 913, 2756.

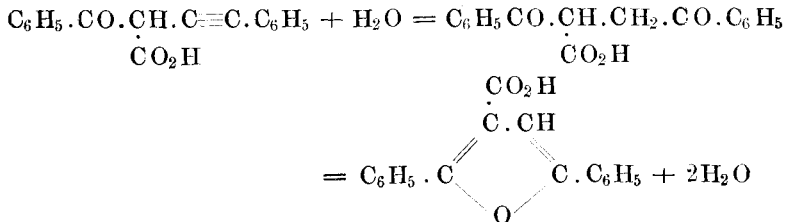
eigenthümliche Umlagerung unter dem Einflusse von Säuren berücksichtigt, durch folgende Formelgleichung ausdrücken:



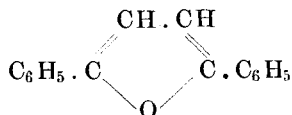
Wir bezeichnen die neue Substanz als Phenylacetylenbenzoylessigsäure. Auch bei der Destillation des Phenacylbenzoylessigesters beobachteten wir die Bildung dieser Säure. Ihre Entstehung auf diesem Wege ist leicht verständlich unter der Voraussetzung, dass sich bei der Destillation unter Wasserabspaltung zuerst der Ester der Phenylacetylenbenzoylessigsäure bildet, worauf das frei gewordene Wasser die Verseifung des Esters bewirkt.



Die Phenylacetylenbenzoylessigsäure geht beim Erhitzen mit Mineralsäuren glatt in  $\alpha$ - $\alpha$ -Diphenylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure über. Dieser Vorgang lässt sich in der Art deuten, dass die ungesättigte Ketonsäure intermediär unter Aufnahme eines Moleküls Wasser in Phenacylbenzoylessigsäure (Diphenacylcarbonsäure) übergehe, worauf dann in bekannter Weise Abspaltung der Elemente des Wassers in anderem Sinne und damit die Bildung des Furfuranderivates erfolge:

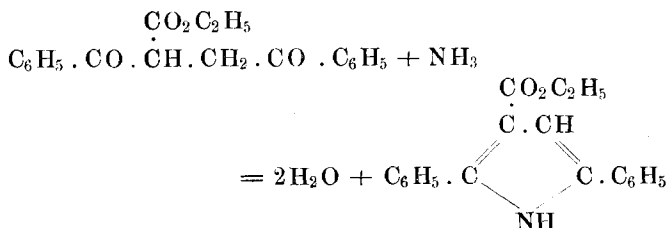


Wird Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit Salzsäure im geschlossenen Rohr über 100° erhitzt, so erfolgt die Umlagerung der Säure unter Kohlensäureabspaltung und man erhält Diphenylfurfuran



Dasselbe entsteht auch bei der Destillation der Phenylacetylenbenzoylessigsäure und der Diphenylfurfurancarbonsäure über erhitztem Zinkstaub.

Wie zu erwarten war, liefert der Phenacylbenzoylessigester auch Pyrrolderivate. Durch Behandlung des Esters mit alkoholischem Ammoniak ging derselbe in  $\alpha$ - $\alpha$ -Diphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäureester über, den wir durch Verseifung in die entsprechende Säure überführten.



### Phenacylbenzoylessigäther.

Trägt man Phenacylbromid in eine alkoholische Lösung des Natriumbenzoylessigäthers ein, so scheidet sich Bromnatrium ab und nach kurzem Erwärmen ist die Umsetzung beendet. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser, so sondert sich der Ester als schweres, braun gefärbtes Oel ab, das mit Aether extrahirt und mit kohlen-saurem Kali getrocknet wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt der Rückstand zu einer Krystallmasse, die durch Waschen mit wenig Alkohol von geringen, öligen Bemengungen befreit wird.

Die neue Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich, besonders in der Wärme, in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Besonders schön krystallisirt der Ester beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Aether oder Benzol-Ligroin in grossen, durchsichtigen, wohlausgebildeten Krystallen, die bei 55—58° schmelzen und auch in vacuo nicht unzersetzt destillirbar sind.

	Gefunden	Berechnet für C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>
C	73.78	73.55 pCt.
H	5.83	5.80 »

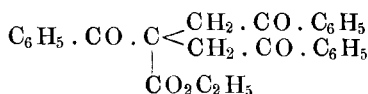
Behandelt man feingepulverten Phenacylbenzoylessigäther mit verdünnter Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, so spaltet er sich in äquimoleculare Mengen der Kalisalze der Benzoösäure und der Benzoylpropionsäure. Die Verseifung geht nur langsam vor sich, Zusatz von etwas Alkohol beschleunigt dieselbe. Nach beendigter Verseifung wird die alkalische Lösung filtrirt und das Filtrat angesäuert. Die ausgefällten Säuren werden abfiltrirt und mit verdünnter Sodalösung behandelt. Dabei bleibt eine krystallinische Substanz, die wir noch nicht näher untersucht haben, in geringer Menge ungelöst zurück.

Dieselbe wird von der Lösung durch Filtration getrennt und aus dem Filtrat die Säuren wieder ausgefällt. Letztere trennt man durch Destillation im Wasserdampfstrom, so lange sich Benzoösäure ver-

flüchtig, die im Destillat leicht als solche nachgewiesen werden konnte. Die mit Wasserdämpfen nur spurenweise flüchtige Benzoylpropionsäure wurde aus Wasser umkrystallisirt und analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$
C	67.02	67.41 pCt.
H	5.76	5.61 »

Hat man für die Verseifung nicht durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigten Phenacylbenzoylessigester angewendet, so bleibt auch bei langer Einwirkung des Alkalis ein ungelöster, fester Rückstand, allerdings nur in geringer Menge. Durch Umkrystallisiren desselben aus Benzol-Ligroïn lässt sich ein in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 142—145° krystallisirender Körper gewinnen, der einer Analyse zufolge Diphenacylbenzoylessigester:



zu sein scheint.

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{24}O_5$
C	75.39	75.70 pCt.
H	5.87	5.61 »

Wir werden über dieses neue Triketonderivat demnächst ausführlicher berichten.

### Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

Eine heisse alkoholische Lösung des Phenacylbenzoylessigäthers reagirt mit überschüssigem, concentrirtem alkoholischem Kali unter starker Erwärmung. Nach kurzer Zeit ist die Mischung zu einem Krystallbrei des gelbgefärbten Kaliumsalzes der neuen Säure erstarrt. Durch Waschen mit Alkohol und Aether wird dasselbe gereinigt und in heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Keton-säure als schwerer, gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt 80—85 pCt. der Theorie.

Dieselbe Säure erhält man auch direct bei der Destillation des Phenacylbenzoylessigesters im luftverdünnten Raume (bei 40 mm Druck) als eine bei 270—280° siedende, schnell krystallinisch erstarrende Masse, die durch Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande dargestellt werden kann. Die Ausbeute beträgt nur 20 pCt. der theoretischen Menge. Der grössere Theil des Esters verwandelt sich in eine nicht flüchtige, feste, pechartige Masse. Die Phenylacetylenbenzoylessigsäure ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Sie krystallisirt in

seideglänzenden Nadeln (aus Benzol in Blättchen) von leuchtend gelber Farbe. Die gelbe Farbe ist jedenfalls der Substanz eigenthümlich, denn sie ändert sich auch nach vielfachem Umkrystallisiren nicht in ihrer Intensität, desgleichen sind auch die meisten Salze der Säure gelb.

Die Verbindung schmilzt bei  $135^{\circ}$  und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen in kleinen Mengen unter geringer Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}O_3$
C	77.33	77.27 pCt.
H	4.65	4.54 »

Mit Phenylhydrazin verbindet sich die Säure unter Wasserabspaltung. Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, die Phenylhydrazinverbindung im krystallisirten Zustande zu erhalten und haben wir daher vorläufig von einer Analyse derselben abgesehen.

Das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem. Es krystallisirt daraus in gelben, äusserst dünnen, langen, biegsamen Nadeln oder Fäden, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{11}O_3K \cdot 2H_2O$
$H_2O$	10.75	10.65 pCt.

In heissem Alkohol ist das Kalisalz ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben, kurzen Nadeln. In überschüssigem Alkali ist es vollkommen unlöslich. Eine wässrige Lösung des Kalisalzes giebt mit Calciumchlorid und Baryumchlorid gelbe, flockige, vollkommen unlösliche Niederschläge, Mangansulfat und Quecksilberchlorid erzeugen voluminöse, chamoisfarbige Fällungen, mit Kupfersulfat entsteht ein gelbgrüner, mit Silbernitrat ein gelber, rasch sich schwärzender Niederschlag.

#### $\alpha$ - $\alpha'$ -Diphenylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure.

Behufs Darstellung derselben kocht man Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, oder man übergiesst die Säure mit absolutem Alkohol und leitet unter Erwärmen gasförmige Salzsäure ein. Nach kurzer Zeit ist die gelbe Farbe der Ketonsäure verschwunden und an ihre Stelle die weisse des Furfuranderivates getreten. Damit ist die Umsetzung, die sich quantitativ vollzieht, beendet. Das Reactionsproduct löst man in stark verdünntem Alkali, filtrirt und krystallisirt die aus der Lösung durch Säuren gefällte Diphenylfurfurancarbonsäure aus verdünntem Alkohol, aus welchem sie in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt  $217^{\circ}$  anschießt. Die Säure destillirt fast unzersetzt, ist unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht löslich in der Wärme in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol.

Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht glatt Benzoëssäure. Andere aromatische Oxydationsproducte konnten nicht nachgewiesen werden.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}O_3$
C	77.43	77.27 pCt.
H	4.58	4.54 »

Das Natriumsalz ist leicht löslich in warmem Wasser, durch überschüssiges Alkali wird es in feinen Nadeln gefällt, die aus heissem Alkohol, in dem sie sich leicht lösen, umkrystallisirt, in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten wurden.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{11}O_3Na$
Na	8.27	8.05 pCt.

Das Ammonsalz konnte durch Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure nicht erhalten werden. Es tritt dabei vollkommene Dissociation ein.

Eine wässrige Lösung des Natriumsalzes giebt mit Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Zinkchlorid, Quecksilberchlorid, Manganchlorid und Silbernitrat weisse, flockige, auch in heissem Wasser fast unlösliche Salze (das Silbersalz ist sehr lichtbeständig), mit Baryumchlorid wurde ein weisser, gallertähnlicher Niederschlag erhalten, mit Eisensulfat entsteht eine hellrothbraune, mit Eisenchlorid eine schmutzigothe, mit Kupfersulfat eine hellgrüne Fällung. Der Aethyl-ester wurde erhalten durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in eine kochende, alkoholische Lösung der Säure. Er krystallisirt aus Aether in prachtvollen, grossen Krystallen vom Schmelzpunkt  $82^{\circ}$ .

	Gefunden	Ber. für $C_{19}H_{16}O_3$
C	77.70	78.08 pCt.
H	5.56	5.48 »

#### $\alpha$ - $\alpha'$ -Diphenylfurfuran

bildet sich bei 2—3 stündigem Erhitzen von Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf  $150$ — $160^{\circ}$ . Das krystallinische Reactionsproduct besteht aus Diphenylfurfuran neben wenig Diphenylfurfurancarbonsäure, andere Producte entstehen dabei nicht. Von ersterem erhielten wir bis zu 70 pCt. der theoretischen Ausbeute. Zur Trennung der beiden Körper behandelt man die Masse mit verdünntem wässrigem Alkali in der Wärme und filtrirt von dem ungelöst bleibenden Diphenylfurfuran ab, das durch Destillation und Umkrystallisiren gereinigt wird. Es entsteht ferner bei der Destillation der Phenylacetylenbenzoylessigsäure und der Diphenylfurfurancarbonsäure über erhitztem Zinkstaub. Das Destillationsproduct ist anfangs ölig, erstarrt aber bald krystallinisch. Durch

Umkrystallisiren wird es von geringen öligen Beimengungen befreit. Die Ausbeute beläuft sich nur auf 20—25 pCt. der Theorie.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Diphenylfurfuran ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich, besonders in der Wärme, in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroin. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, grossen, langgestreckten, starkglänzenden Blättern oder flachen Nadeln, die bei 91° schmelzen und bei 343—345° vollkommen unzersetzt destilliren, sich aber mit Wasserdämpfen nur schwierig verflüchtigen.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> O
C	87.06	87.27	87.27 pCt.
H	5.62	5.42	5.45 »

#### $\alpha$ - $\alpha'$ -Diphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäureäther

wird erhalten durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf Phenacylbenzoylessigäther. Letzterer löst sich anfangs klar in der Flüssigkeit auf, nach mehrtägigem Stehen beginnt die Ausscheidung des Pyrrolderivates in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadelchen, die durch Umkrystallisiren aus Eisessig von amorphen Beimengungen befreit werden. Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, leichter in heissem Eisessig, aus dem sie sich in gelben, glänzenden, langen Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 217° abscheidet. Wir erhielten ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge.

	Gefunden	Ber. für C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>
	C	77.99
H	5.79	5.84 »

#### $\alpha$ - $\alpha'$ -Diphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure.

Fein gepulverter Diphenylpyrrolcarbonsäureester wurde in überschüssiges, alkoholisches Kali eingetragen und bis zur vollständigen Lösung des Esters erhitzt. Die Lösung wird hierauf stark mit Wasser verdünnt, filtrirt und angesäuert. Die neue Säure fällt in gelben Flocken aus, die sich ziemlich schwer in heissem Alkohol, leichter in siedendem Eisessig lösen. Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in orangegefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 261°, die sich gegen Mineralsäuren sehr beständig erwiesen. Aus diesem Grunde zeigte auch weder die Säure noch ihr Ester die für die meisten Pyrrolderivate charakteristische Fichtenspanreaction.

Die Diphenylpyrrolcarbonsäure sublimirt unter starker Zersetzung. Diphenylpyrrol entsteht hierbei nicht. Die Säure verhält sich dem-

nach durchaus analog der von dem Einen von uns und L. Lederer<sup>1)</sup> aus Phenacylacetessigester dargestellten  $\alpha$ - $\alpha'$ -Methylphenylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_2$
N	5.21	5.32 pCt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

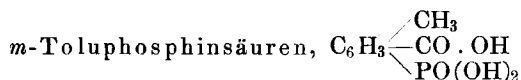
## 262. J. Weller: Ueber Xylylphosphorverbindungen und über Toluphosphinsäuren.

[Zweite Mittheilung<sup>2)</sup>.]

[Aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 13. April.)

In meiner ersten Mittheilung habe ich gezeigt, dass durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von *m*-Xylol und Phosphorchlorür zwei isomere Xylylphosphorchlorüre entstehen, aus denen sich leicht eine Reihe von Derivaten erhalten lassen. Ich habe einige derselben weiter untersucht und die gleiche Reaction mit *p*-Xylol ausgeführt, wodurch ich das hier der Natur des *p*-Xylols entsprechend einheitliche *p*-Xylylphosphorchlorür erhielt.



Durch Oxydation der  $\alpha$ - und  $\beta$ -*m*-Xylylphosphinsäure durch übermangansaures Kalium erhielt ich, wie früher angegeben, zwei isomere Toluphosphinsäuren. Die Stellung der Carboxylgruppe ist bei der  $\alpha$ -aus 1, 3, 4-Xylylphosphinsäure entstehenden Säure zweifelhaft, da verschiedene Säuren entstehen können, je nachdem das in der Para- oder in der Orthostellung zum Phosphinsäurerest stehende Methyl oxydirt wird, während der, aus der  $\beta$ -*m*-Xylylphosphinsäure entstehenden Toluphosphinsäure, nur die Stellung  $\overset{1}{\text{CH}}_3, \overset{3}{\text{CO}} \cdot \text{OH}, \overset{5}{\text{PO}}(\text{OH})_2$  zu- kommen kann, wenn die Stellung der Seitenketten in der nicht oxydirten Säure 1, 3, 5 ist, wie dies kaum anders angenommen werden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 2591.

<sup>2)</sup> Diese sowie die erste Mittheilung (diese Berichte XX, 1718) sind ein Auszug aus der Inauguraldissertation des Verfassers. Rostock 1888.