

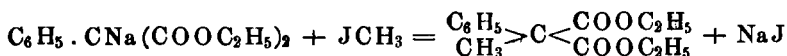
170. **Wilhelm Wislicenus und Karl Goldstein:**
Synthesen mit Phenylmalonsäureester.

(I. Mittheilung.)

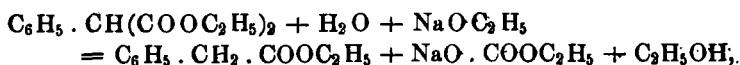
[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 16. April.)

In einer früheren Mittheilung ¹⁾ ist die Darstellung des Phenylmalonsäureesters, $C_6H_5 \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, beschrieben worden, der durch die Kohlenoxydspaltung des Phenylalolessigesters entsteht. Der Ester ist dadurch zu einer leicht zugänglichen Substanz geworden und es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob und in wie weit er für die bekannten Malonsäureestersynthesen befähigt sei. Es hat sich ergeben, dass er sich nach der Methode von Conrad und Limpach ²⁾ mit alkoholischem Natriumäthylat und Halogenalkylen leicht alkyliren lässt. Die Ausbeuten betragen bei der in dieser Abhandlung beschriebenen Methylierung und Benzylirung etwa 60 pCt. der Theorie an reinem Product. Die Umsetzung:



verläuft also nicht ganz glatt. Da bei der fractionirten Destillation der Reactionsproducte gewöhnlich etwas Phenylelessiger gefunden wird, so erklärt sich dieser Umstand durch eine Nebenreaction, bei welcher der Phenylmalonsäureester eine Carbäthoxylgruppe verliert. Da er gegen Alkali sehr empfindlich ist und sich ausserordentlich leicht verseift, so können kleine Mengen Wasser diese Spaltung herbeiführen:



zumal da die Anwesenheit der negativen Phenylgruppe nach vielfachen Erfahrungen die Abspaltung von Carboxyl begünstigen muss.



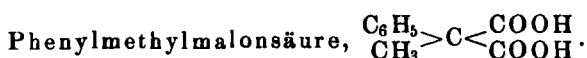
Die Darstellung dieses Esters geschah nach der von Conrad a. a. O. gegebenen Vorschrift. Das vom Alkohol befreite Rohproduct wurde im Vacuum der fractionirten Destillation unterworfen. Ausbeute an reinem Ester 60 pCt. Siedepunkt 165—166° bei 16 mm Druck.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{18}O_4$.

Procente: C 67.20, H 7.20.
 Gef. » » 66.76, » 7.25.

¹⁾ Diese Berichte 27, 1091.

²⁾ Ann. d. Chem. 192, 153; 204, 129.



Die Verseifung des Esters wurde in der Weise vorgenommen, dass die alkoholische Lösung mit den berechneten Mengen von Natrium (in Alkohol gelöst) und Wasser auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Trotz dieses vorsichtigen Verfahrens war das in weissen glänzenden Blättchen ausfallende Natriumsalz nicht frei von kohlensaurem Natrium. Es wird filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und wiederholt ausgeäthert. Der Aether hinterlässt nach dem Verdunsten eine öldurchtränkte Krystallmasse. Der feste Antheil ist die Phenylmethylmalonsäure, die sich nach dem Antragen auf Thon aus sehr wenig heissem Wasser leicht umkrystallisiren lässt. Sie schmilzt bei 157° unter Kohlendioxydentwicklung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$.

Procente: C 61.86, H 5.15.

Gef. » » 61.90, » 5.31.

Die Salze wurden aus der mit Ammoniak neutralisirten wässrigen Lösung der Säure durch die betreffenden Metallsalze gefällt.

Das Kalksalz, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$, fällt in der Hitze als körnigkrystallinischer Niederschlag, der in lufttrockenem Zustande ein Molekül Krystallwasser enthält.

Analyse: Ber. Procente: Ca 16.66.

Gef. » » 16.59.

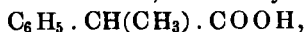
Das Silbersalz, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Ag}_2$, ist ein weisser unlöslicher käsiger Niederschlag.

Analyse: Ber. Procente: Ag 52.94.

Gef. » » 52.66.

Das Kupfersalz fällt nur aus ganz concentrirten Lösungen von phenylmalonsaurem Ammon und Kupferchlorid als schön blauer Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist, beim Erkalten aber nicht auskrystallisirt.

Beim Schmelzen verliert die Phenylmethylmalonsäure Kohlendioxyd und geht, wie zu erwarten, in die Hydratropasäure,



über. Das Silbersalz krystallisirte aus heissem Wasser in büschelartig vereinigten Nadeln.

Analyse: Ber. für $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2$.

Procente: Ag 42.03.

Gef. » » 41.98.



Der Ester wird, wie angegeben, aus den berechneten Mengen Phenylmalonsäureester, Natriumäthylat und Benzylchlorid in alkoholischer Lösung bereitet und das ölige Rohproduct im Vacuum destillirt.

Als Vorlauf erhält man etwas unverändertes Benzylchlorid und Phenyl-essigester.

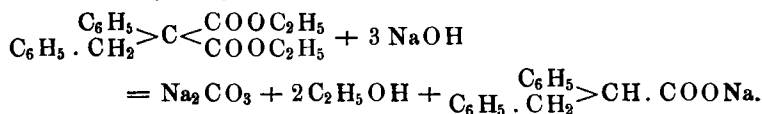
Der Phenylbenzylmalonsäureester ist ein geruch- und farbloses Oel, das in der Winterkälte erstarrt und dann aus wenig Alkohol umkrystallisirt werden kann. In reinem Zustande schmilzt er bei 48—49° und bleibt dann bei gewöhnlicher Temperatur lange flüssig. Unter 19 mm Druck siedet er bei 224°. Er ist sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Ausbeute 55 pCt. der Theorie an reinem Ester.

Analyse¹⁾: Ber. für C₂₀H₂₂O₄.

Procente: C 73.62, H 6.75.
Gef. » » 73.23, 73.18, » 6.94, 7.26.

Verseifung des Esters.

Die Verseifung des Esters wurde in derselben Weise durchgeführt, wie es beim Phenylmethylmalonsäureester beschrieben ist. Es gelingt aber nur, kleine Mengen benzylphenylmalonsauren Natriums zu erhalten. Ein ebenfalls nur geringer Theil des Esters bleibt unverändert, während die Hauptproducte kohlensaures Natrium und benzylphenylessigsäures Natrium sind. Die Verseifung ist also zugleich mit Kohlensäureabspaltung verbunden:



Da weniger als die in der Gleichung zur Wirkung kommende Menge Natron zur Anwendung gebracht worden war, so musste ein Theil des Esters unverändert bleiben, was mit dem thatsächlichen Resultat übereinstimmt. Bei der Verseifung in alkoholischer Lösung scheiden sich das kohlensaure und die geringe Menge des benzylphenylmalonsauren Natriums ab, während unveränderter Ester und das benzylphenylessigsäure Natron im Alkohol gelöst bleiben. Beim Ansäuern und Ausäthern des Niederschlages erhält man die

Benzylphenylmalonsäure

als krystallinische Masse. Die Säure lässt sich aus heissem Wasser, in dem sie sich nicht sehr leicht löst, umkrystallisiren, zersetzt sich aber hierbei schon zum Theil. Der Schmelzpunkt scheint bei 144° zu liegen, dabei spaltet die Säure Kohlendioxyd ab und geht in die Benzylphenylessigsäure über. Zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

¹⁾ Die Analysen im offenen Rohr gaben meist etwa 1 pCt. Kohlenstoff zu wenig, erst bei Anwendung des Bajonetrohres wurden bessere Zahlen erhalten.

Das alkoholische Filtrat von den ausgeschiedenen Natriumsalzen lässt nach dem Einengen unveränderten Benzylphenylmalonsäureester auskrystallisiren. Filtrirt man von diesem ab und dampft vollständig ein, so hinterbleibt das Natronsalz der

Benzylphenylessigsäure (Dibenzylcarboxylsäure),
 $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH$,

die man durch Ansäuern und Ausäthern gewinnt. Sie besitzt die angegebenen Eigenschaften ¹⁾, schmolz zunächst bei 84° und erst nach oft wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 91°. Sie siedet zwischen 330 und 340°.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}O_2$.

Procente: C 79.64, H 6.19.

Gef. • » 79.11, » 6.49.

Auch der Allylphenylmalonsäureester ist auf dem angegebenen Wege darstellbar, während die Einwirkung von Jod auf den Natriumphenylmalonsäureester nicht in der einfachen Weise, wie beim Malonsäureester, von Statten zu gehen scheint. Ueber diese und einige andere Versuche soll später berichtet werden.

171. Carl Goldschmidt: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf das Oxim des Benzylidenacetons.

(Eingegangen am 30. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Bistrzycki.)

Vor einem Jahre habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Bamberger in Zürich durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Zimmtaldoxim Isochinolin dargestellt. Es war eine Umlagerung der Gruppe OH gegen $C_6H_5CH:CH$ vor der Wasserabspaltung eingetreten ²⁾.

Es lag nun nahe, die Versuche Zelinsky's zu wiederholen ³⁾ und das homologe Oxim des Benzylidenacetons mit Phosphorpentoxyd zu behandeln.

Nach den Angaben von Zelinsky stellte ich das Oxim her; es schmolz bei 116°.

50 g des Oxims wurden mit Infusorienerde gemengt und die doppelte Menge Phosphorpentoxyd zugesetzt. Beim Erwärmen trat eine starke Reaction ein. Die braune Masse wurde in Natronlauge gegossen, mit Wasserdampf übergetrieben und ausgeäthert. Das nach Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel wurde mit Pikrinsäure

¹⁾ Würtz, Ann. d. Chem. Suppl. 8, 51. Oglialoro, diese Berichte 12, 926. A. Meyer, diese Berichte 21, 1311.

²⁾ Diese Berichte 27, 1954.

³⁾ Diese Berichte 20, 922.