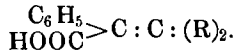


370. Georg Heyl und Victor Meyer: Ueber eine Synthese ungesättigter aromatischer Säuren.

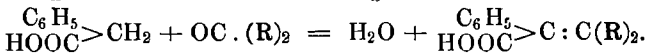
[Mitgetheilt von Victor Meyer.]

(Eingeg. am 17. Juli.)

Für die Fortsetzung meiner Untersuchungen über die Esterbildung aromatischer Säuren¹⁾ bedurfte ich dringend einer Säure der Formel:

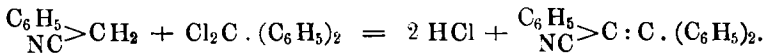
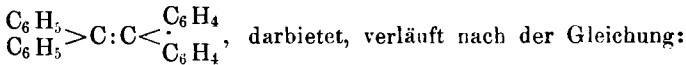


Mir schien, dass eine solche Säure nicht schwer zu erhalten sein müsse, da der Gedanke nahe liegt, dieselbe durch Condensation von Phenyllessigsäure und einem Keton zu gewinnen, nach der Gleichung:



Alein zahlreiche Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, blieben erfolglos. Auch Benzylcyanid, welches sich ja nach meinen früheren Beobachtungen²⁾ überraschend leicht mit Bittermandelöl zu dem Nitril $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ condensirt, vermochte ich weder durch saure noch durch alkalische Condensationsmittel mit Benzophenon zu vereinigen.

Nach einer langen Reihe vergeblicher Versuche gelangte ich endlich zum Ziel, als ich Benzylcyanid mit Benzophenonchlorid im offenen Gefässe bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erhitzte. Die Reaction, welche eine Analogie mit der von V. Kaufmann³⁾ unter Graebe's Leitung ausgeführten Synthese des Kohlenwasserstoffes,



Das erhaltene Nitril bildet Nadeln vom Schmp. 162—163° und ergab bei der

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}$

Procente: N 4.9, C 89.67, H 5.33.

Gef. » » 5.1, » 89.99, » 5.42.

¹⁾ In der soeben erschienenen Abhandlung von R. Wegscheider: »Ueber Esterbildung« (diese Berichte 28, 1468) habe ich richtig zu stellen, dass der Angriff auf Seite 1474, Zeile 4 ff., völlig gegenstandslos ist. Wer meine Abhandlungen über Esterbildung gelesen hat, weiss, dass dieselben nicht von Phenoläthern, sondern lediglich von Carbonsäureestern handeln. — Eine Discussion der umfangreichen, rein speculativen Polemik des Verfassers glaube ich zur Zeit unterlassen zu dürfen, bemerke indessen, dass seine Annahme einer Addition von mir nie bestritten worden ist und mit meinen Anschauungen keineswegs in Widerspruch steht. V. M.

²⁾ Ann. d. Chem. 250, 124.

³⁾ Chem.-Ztg. 44, (1895) 1033.

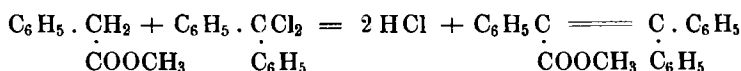
Das Nitril löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen mit tief violetter Farbe.

Die Verseifung desselben bietet die grössten Schwierigkeiten. Ich vermochte aus demselben direct nur Spuren der Säure zu erhalten. Dagegen verwandelt es sich bei 48 stündigem Kochen mit alkoholischem Kali, unter geringer Ammoniakentwicklung, in das Amid, $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$, welches bei 223° schmilzt und dessen Analyse ergab:

Ber. für $C_{21}H_{17}NO$:

Procente: C 84.28, H 5.68.
Gef. » » 84.22, » 5.95.

Durch eine ähnliche Synthese lässt sich die Säure selbst erhalten, wenn man Phenylessigsäureester mit Benzophenonchlorid im offenen Gefässe erhitzt:



Der erhaltene Ester wird durch alkoholisches Kali verseift. Die Säure muss durch Extraction mit kohlen saurem Ammoniak von einem gleichzeitig entstehenden, in Soda leicht löslichen, braunen Harz getrennt werden. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet sie Nadeln vom Schmp. $212-213^\circ$. Ihre Analyse ergab:

Ber. für $C_{21}H_{16}O_2$:

Procente: C 84.00, H 5.33.
Gef. » » 84.12, » 5.58.

Dieselbe Säure entsteht glatt, wenn man das oben beschriebene Amid derselben nach Bouvault (Bull. Soc. chim. [3] 9, 368) mit Schwefelsäure und Natriumnitrit verseift.

Für die Säure ist oben die Constitution einer Triphenylacrylsäure angenommen. Es erscheint freilich auch denkbar, dass das Chlor des Benzophenonchlorids andere Wasserstoffatome des Phenylessigesters oder Benzylcyanids angreift, doch erscheint eine solche Annahme nach allen Analogien im hohen Maasse unwahrscheinlich.

Ich beabsichtige, die Methode zur Gewinnung der Säure noch zu verbessern, um die Ausbeute an dieser interessanten Substanz zu steigern und denke dann Näheres über die Reaction mitzutheilen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.