

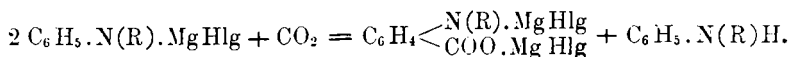
**654. J. Houben, A. Schottmüller und R. Freund:
Synthese aromatischer Amidosäuren durch Umlagerung.**

III. Alkyltoluidin-carbonsäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 16. November 1909.)

Nachdem kürzlich mitgeteilte Untersuchungen¹⁾ dargetan hatten, daß sich am Stickstoff alkylierte Phenylcarbaminate unter bestimmten Bedingungen in Amidobenzoate umlagern lassen, war in gewissem Sinne die Übertragung der Kolbeschen Salicylsäure- bzw. Oxybenzoesäure-Synthese auf die entsprechenden Aminoverbindungen als geglückt anzusehen. Doch blieben noch verschiedene Aufgaben zu lösen. Einmal betrafen sie die Verbesserung der Ausbeute. Denn während z. B. das Salicylsäure-Verfahren der quantitativen sich nähernde Ausbeute gibt, war uns in den mitgeteilten Versuchen höchstens eine etwa 40-prozentige an Aminosäure geglückt. Das erscheint nicht auffallend, wenn man bedenkt, daß nach dem ursprünglichen Kolbeschen Salicylsäure-Verfahren auch nur höchstens 50 % des Phenols carboxyliert werden, indem Dinatriumsalicylat erhalten wird. Will man dieselben Verhältnisse bei unserer Aminosäure-Synthese annehmen, so wäre das Endresultat durch folgende Gleichung darzustellen:



Die Maximalausbeute könnte also höchstens 50 % betragen, die wir in späteren, noch mitzuteilenden Versuchen in der Tat fast erreicht haben. Nun läßt sich leicht zeigen, daß die Bedingungen, unter welchen unsere Synthesen sich vollzogen, mehr dem ursprünglichen Kolbeschen als dem Schmittschen²⁾ Verfahren entsprechen. Denn der größte Teil der in Reaktion tretenden Kohlensäure mußte bei höherer Temperatur eingeleitet werden, die zur quantitativen Bildung der Aminomagnesiumhaloide notwendig war.

Wir wandten uns nun zunächst einem zweiten Punkte zu, nämlich dem Ziele, das Verfahren auch zur Synthetisierung von *o*-Amidosäuren geeignet zu machen. Denn erst damit schien uns die völlige Übertragung der Kolbeschen Synthese erreicht.

Schon bei den allerersten, mit Methylanilin angestellten Versuchen hatte eine starke blauviolette Fluorescenz der Lösungen des Reaktionsprodukts die Anwesenheit von *o*-Amidosäure ziemlich sicher angezeigt, ohne daß eine Isolierung geglückt wäre. Wir entschlossen

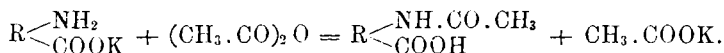
¹⁾ J. Houben und A. Schottmüller, diese Berichte **42**, 3729 [1909].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] **31**, 397 [1885].

aus daher, von einem sekundären Anilin mit besetzter *para*-Stellung, also einem Alkyl-*p*-toluidin, auszugehen. Zuvor schien es jedoch des Nachweises zu bedürfen, daß die mit den Alkylanilinen vollzogenen Synthesen überhaupt auf Toluidine übertragbar seien. Wir wählten deshalb zuerst ein Alkyl-*o*-toluidin zum Ausgangsmaterial, dessen freie *para*-Stellung noch eine den beobachteten analoge Carboxylierung gestattete.

In der Tat konnten wir sowohl das Methyl- wie das Äthyl-*o*-toluidin in die *p*-Carbonsäuren verwandeln. Doch betrug die beste Ausbeute nur 12 % der theoretisch möglichen. Wie es scheint, sind die Toluidincarbonsäuren bzw. deren Salze gegenüber den hohen Temperaturen, bei welchen sie entstanden, weit empfindlicher als die Anilincarbonsäuren, und es wird noch einer ziemlichen Zahl von Versuchen bedürfen, um die Ausbeute wesentlich zu steigern.

Während bei den mit den Alkylanilinen ausgeführten Synthesen oft in erheblicher Menge tertiäre Amidosäuren auftraten, fanden sich bei den aus Alkyltoluidinen dargestellten nur die sekundären vor, auch in dem Falle, daß wir reichlich Dialkyltoluidin zugesetzt hatten. Die Säuren ließen sich daher gewöhnlich glatt in Nitrosaminsäuren überführen und so charakterisieren. Wie indessen vor kurzem bereits flüchtig erwähnt¹⁾, gibt es ein außerordentlich brauchbares Verfahren, die hier in Frage kommenden sekundären Aminosäuren zu charakterisieren, das uns in einer Reihe von Fällen sehr gute Dienste leistete, wo die Darstellung des Nitrosamins Komplikationen befürchten ließ. Es besteht in der Durchschüttelung der wäßrigen Lösung des Alkalisalzes der betreffenden Aminosäure mit Essigsäureanhydrid²⁾. Gewöhnlich scheidet sich das Acetylderivat sehr rasch in vorzüglicher Ausbeute aus nach der Gleichung:



So gelingt es natürlich sehr leicht, primäre und sekundäre Aminobenzoensäuren von tertiären zu trennen. Denn die letztgenannten können durch ein wenig zugesetzte Salzsäure in Lösung gehalten werden, während die Acetylderivate gefällt bleiben. Übrigens ist es nicht nötig, das zu zerlegende Säuregemisch mit genau der berechneten Menge Alkali zu neutralisieren. Denn eine einfache Überlegung lehrt, daß alle überschüssige Alkalilauge zunächst von dem zugesetzten

¹⁾ J. Houben, diese Berichte **42**, 3191 Anmerkung 3 [1909].

²⁾ Arbeitet man mit größeren Mengen, so empfiehlt sich Eiskühlung. Bei den Anhydriden der höher molekularen Säuren muß jedoch gewöhnlich erwärmt werden.

Anhydrid fortgenommen wird, welches man demgemäß so lange zusetzt, als noch Acetylderivat ausfällt.

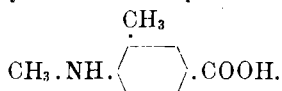
Bei der Darstellung der Toluidincarbonsäuren bildeten sich als Nebenprodukte ebenso wie bei der Synthese der Anilincarbonsäuren harnstoffartige Verbindungen in größerer oder geringerer Menge. Sie waren sehr oft nicht analysenrein zu erhalten und wurden daher nicht eingehender untersucht.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß wir eine sekundäre Toluidincarbonsäure auch dann erhielten, wenn wir statt von Methyl-*o*-toluidin von einem Gemisch von *o*-Toluidin und Dimethyl-*o*-toluidin ausgingen. Es muß sich also im Verlauf der Synthese entweder eine Methylierung des *o*-Toluidins oder eine Entmethylierung des Dimethyl-*o*-toluidins vollziehen. Doch ist auch der Einfluß des bei dieser Synthese angewandten Jodäthyls wohl im Auge zu behalten und damit der Fall, daß sich zunächst aus *o*-Toluidin Äthyl-*o*-toluidin gebildet haben konnte und daraus bei der Carboxylierung eine Äthyl-*o*-toluidin-carbonsäure. Dies war der Grund, daß wir die Äthyl-*o*-toluidin-carbonsäure noch besonders aus fertigem Äthyl-*o*-toluidin darstellten. Sie zeigte ganz andere Eigenschaften, so einen über 30° niedrigeren Schmelzpunkt, und überdies ist der Unterschied in der prozentischen Zusammensetzung der beiden Säuren genügend groß, um den Elementaranalysen Beweiskraft zu verleihen.

Auch die Überführung des Äthyl-*p*-toluidins, also eines sekundären Anilins mit besetzter *para*-Stellung, in eine Carbonsäure glückte. Daß hier das Carboxyl zur Äthylaminogruppe benachbart in den Kern getreten ist, sich also ein vollkommenes Analogon der Kolbeschen Salicylsäure-Synthese vollzogen hat, findet sich im experimentellen Teil weiter ausgeführt. Leider wurde uns der Erfolg beeinträchtigt durch die geringe Ausbeute, die nicht gestattete, eine Anzahl von Derivaten dieser homologen Anthranilsäure darzustellen. Doch glauben wir, auch hier den Weg zu einer ergiebigeren Darstellung bereits in der Einhaltung ganz bestimmter Temperaturgrenzen erkannt zu haben.

Experimentelles.

Synthese der *p*-Methylamino-*m*-methyl-benzoesäure
(*N*-Methyl-*o*-toluidin-*p*-carbonsäure),



5.7 g Magnesiumspäne wurden mittels 37 g Jodäthyl in 75 ccm absoluten Äthers gelöst und ein Gemisch von 25 g *o*-Toluidin mit 65 g

o-Dimethyltoluidin zugesetzt. Nach Aufhören der sofort eintretenden Äthan-Entwicklung wurde trocknes Kohlendioxyd zugeleitet, welches glatt absorbiert wurde, und unter fortgesetztem Zuleiten der Kohlensäure zwölf Stunden lang in einem Ölbad auf 200° erhitzt. Die erkaltete Masse konnte mittels Äther und Salmiaklösung bis auf einen weißgrauen Niederschlag in Lösung gebracht werden. Nach Entfernen der ätherischen Schicht und mehrmaliger Extraktion der von dem Niederschlag getrennten, wäßrigen Lösung wurde diese mit verdünnter Essigsäure vorsichtig angesäuert und so eine weiße Fällung bewirkt, die abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann mehrfach aus Wasser umkrystallisiert wurde. Man erhielt auf diese Weise schöne, lange, weiße Nadeln, die, im Capillarröhrchen erhitzt, den scharfen Schmp. 201° zeigten.

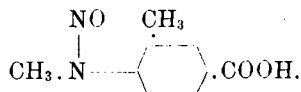
0.1412 g Sbst.: 0.3388 g CO₂, 0.0850 g H₂O. — 0.1625 g Sbst.: 12.2 ccm N (18°, 760 mm).

C₉H₁₁O₂N. Ber. C 65.41, H 6.71, N 8.50.
Gef. » 65.53, » 6.73, » 8.72.

Die Ausbeute an direkt gefällter Substanz betrug 1 g. Da jedoch die *N*-Methyl-*o*-toluidin-*p*-carbonsäure in Wasser und zumal in verdünnter Essigsäure etwas löslich ist, so befand sich im Filtrate noch über 1 g der Säure, wie durch Darstellung des Nitrosamins nachgewiesen werden konnte.

Die Methyltoluidincarbonsäure ist in den meisten organischen Solvenzien leicht löslich.

p-Methylnitrosamin-*m*-methyl-benzoessäure
(*p*-Methylnitrosamin-*m*-toluylsäure),



Die Lösung, aus welcher die Methyltoluidincarbonsäure gefällt worden war, wurde, da sie noch Säure in Lösung enthielt, einige Male ausgeäthert, der Äther verjagt, der verbleibende Rückstand in verdünnter Schwefelsäure gelöst und bei Eiskühlung eine eiskalte Lösung von Natriumnitrit so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag ausfiel. Es schieden sich gelbe Flocken aus, die, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, 1.5 g wogen. Die Verbindung wurde einige Male aus Ligroin umkrystallisiert, bis sie den Schmp. 153° zeigte (Capillarröhrchen) und dann analysiert.

0.1004 g Sbst.: 12.2 ccm N (13°, 751 mm).

C₉H₁₀O₃N₂. Ber. N 14.46. Gef. N 14.17.

Die Verbindung stellte sich als gelbliche Nadeln dar und zeigte sich sowohl in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln als auch in heißem Wasser löslich, in letzterem allerdings nur wenig.

Als

Methyl-ditolyl-harnstoff, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, ist vielleicht die Substanz aufzufassen, die bei der Lösung des Reaktionsprodukts in Salmiaklösung und Äther als unlöslicher, weißgrauer Rückstand verblieben war.

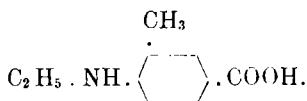
Jedenfalls zeigte sie mit dieser Auffassung gut übereinstimmende Eigenschaften. Sie war in Äther unlöslich und schwer löslich in Wasser. Aus Alkohol ließ sie sich umkristallisieren und zeigte dann den Schmp. 238°. Die geringe Menge der Substanz erlaubte knapp eine Stickstoffbestimmung, die aber den von der Theorie geforderten Wert ergab.

0.0752 g Subst.: 7.2 ccm N (19°, 757 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 10.94.

Die Entstehung der Verbindung ist wohl so aufzufassen, daß entweder *o*-Toluylocarbaminat mit *N*-Methyltoluidin (aus *o*-Toluidin und *o*-Dimethyltoluidin) oder *N*-Methyltoluylocarbaminat mit *o*-Toluidin reagierte

Synthese der *p*-Äthylamino-*m*-methyl-benzoesäure
(*p*-Äthylamino-*m*-toluylsäure),



Bei dieser Synthese gingen wir statt von einem Gemisch primären und tertiären Arylamins, so wie wir es bei der vorigen Synthese angewandt hatten, von fertigem Äthyl-*o*-toluidin¹⁾ aus.

25 g frisch destilliertes Äthyl-*o*-toluidin vom Sdp. 215° tropften wir zu einem Gemenge von 29 g Jodäthyl und 4.25 g Magnesiumspänen. Sehr bald trat eine Reaktion ein, deren Heftigkeit durch Kühlung mit Eiswasser zeitweilig gemäßigt wurde. Um Verflüchtigung des Jodäthyls zu vermeiden, haben wir einen Rückflußkühler angewandt. Als die Umsetzung nachgelassen hatte, wurden noch 25 g *o*-Äthyltoluidin zugegeben und im Kohlensäurestrom 24 Stunden auf 225° erhitzt (Ölbad). Alsdann war alles Magnesiummetall aufgezehrt. Die Reaktionsmasse wurde mit Salmiaklösung und Äther zersetzt. Es bildeten sich zwei klare Schichten neben einem in Wasser und Äther unlöslichen grauen Rückstand von geringer Menge. Die mehr-

¹⁾ Diese Verbindung, sowie eine Reihe anderer, uns schwer zugänglicher, aromatischer Amine verdanken wir der Güte des Herrn Geheimrats Prof. Dr. Duisberg, dem wir auch an dieser Stelle herzlich danken.

mals ausgeätherte wäßrige Lösung wurde vorsichtig mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Es entstand ein weißer Niederschlag, der, mit Wasser gewaschen und getrocknet, 3.25 g wog, was 10% der theoretischen Ausbeute (berechnet auf das angewandte Magnesium) entsprach. Bei Wiederholung des Versuchs wurden 3.9 g der Säure, entsprechend 12%, erhalten.

Die Aminosäure zeigte sich leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton und Benzol, schwerlöslich in Petroläther und Ligroin. Sie wurde zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus Wasser krystallisiert und bildete dann kleine weiße Nadeln vom Schmp. 169—170° (Capillarröhrchen).

0.1450 g Sbst.: 0.3558 g CO₂, 0.0981 g H₂O. — 0.1062 g Sbst.: 7 ccm N (17°, 758 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 66.98, H 7.31, N 7.84.

Gef. » 66.92, » 7.57, » 7.63.

Als Aminosäure charakterisierte sie sich dadurch, daß sie sowohl mit Alkalien wie mit Mineralsäuren Salze bildete. Infolge der sekundären Äthylaminogruppe gab sie leicht und glatt eine Nitrosaminsäure.

Die Analysen geben natürlich allein über die Konstitution der Säure keine Gewißheit. Denn sie entscheiden nicht, ob das Carboxyl in *para*- oder in *ortho*-Stellung zur Äthylaminogruppe getreten ist. (Ein Eintritt in *meta*-Stellung kommt nach den gesammelten Erfahrungen kaum in Betracht.) Wir haben aber inzwischen die entsprechenden *ortho*-Säuren der alkylirten Toluidine kennen gelernt. Sie sind von den hier beschriebenen deutlich verschieden und ähnlich der Anthranilsäure durch eine intensive blauviolette Fluorescenz ihrer Lösungen ausgezeichnet.

Bei einem zweiten Versuch wurden 27 g Äthyl-*o*-toluidin, 32 g Jodäthyl und 2.5 g Magnesium angewandt und die Reaktion durch Zusatz von etwas absolutem Äther eingeleitet. Nach Beendigung derselben wurden 30 g Diäthyl-*o*-toluidin als Lösungsmittel zugesetzt und sodann unter Durchleiten trockner Kohlensäure in einem Metallbade 75 Stunden lang auf 265° erhitzt. Hier war die Ausbeute bedeutend geringer als bei dem vorhergehenden Versuch, und es wurde nur 1 g der Aminosäure erhalten. Sie erwies sich als vollkommen identisch mit der analysierten und zeigte auch denselben Schmelzpunkt, 169°. Zu ihrer Charakterisierung erwies sich die Acetylierung in wäßrig alkalischer Lösung als hervorragend geeignet.

N-Acetyl-*N*-äthyl-*o*-toluidin-*p*-carbonsäure,

CH₃.CO.N(C₂H₅).C₆H₃(CH₃).COOH.

1 g der Methyltoluidincarbonsäure wurde in ungefähr der berechneten Menge verdünnter Natronlauge gelöst und mit soviel Essigsäureanhydrid ge-

schüttelt, daß deutlich saure Reaktion eintrat. Nach Zusatz von Salzsäure fällt die acetylierte Säure in Flocken aus, während etwa nicht acetylierte von der Salzsäure in Lösung gehalten wird. Es wurde 1 g des Acetylderivats gewonnen und aus Wasser umkrystallisiert. Im Capillarröhrchen schmolz es bei 228°.

0.1553 g Sbst.: 0.3704 g CO₂, 0.0974 g H₂O. — 0.1843 g Sbst.: 10.0 cem N (21°, 761 mm).

C₁₂H₁₅O₃N. Ber. C 65.10, H 6.83, N 6.35.
Gef. » 65.05, » 7.02 » 6.20.

p-Äthylnitrosamin-*m*-toluylsäure, C₂H₅.N(NO).C₆H₃(CH₃).COOH.

Löst man die *p*-Äthylamino-*m*-toluylsäure in verdünnter Schwefelsäure, so fällt auf Zusatz der berechneten Menge Natriumnitritlösung bei Eiskühlung die *p*-Äthylnitrosamin-*m*-toluylsäure fast in theoretischer Menge aus. Sie ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin und unlöslich in Petroläther. Mehrfach aus Ligroin umkrystallisiert, erschien sie in langen, gelblichen Nadeln. Im Capillarröhrchen schmolz sie bei 135°.

0.1176 g Sbst.: 0.2485 g CO₂, 0.0618 g H₂O. — 0.0953 g Sbst.: 11.35 cem N (17.5°, 752 mm).

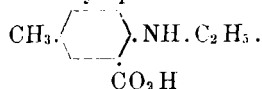
C₁₀H₁₂O₃N₂. Ber. C 57.64, H 5.81, N 13.49.
Gef. » 57.63, » 5.88, » 13.64.

Der bei der Zersetzung der die Amidosäure enthaltenden Reaktionsmasse beobachtete unlösliche Rückstand war wahrscheinlich wieder ein substituierter Harnstoff. Er ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren und so in langen, weißen Nadeln gewinnen. Dieselben zeigten indessen keinen Schmelzpunkt, verkohlten vielmehr beim Erhitzen. Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0.1114 g Sbst.: 10.7 cem N (12°, 753 mm).
Gef. N 11.28.

Ein Diäthyl-ditolyl-harnstoff der Formel CO[N(C₂H₅).C₆H₄.CH₃]₂ würde 9.48 % Stickstoff enthalten. Da aber das angewandte Monäthyl-*o*-toluidin vielleicht etwas Toluidin enthielt, so ist auch mit einem Ditolylharnstoff (11.69 % N), sowie einem Monäthyl-ditolylharnstoff bezw. einem Gemisch beider zu rechnen. Da die Substanz keinen Schmelzpunkt besaß, ließ sich das nicht ohne eingehendere Untersuchung entscheiden, wozu die kleine Menge der Verbindung nicht ausreichte.

Synthese der *N*-Äthyl-*p*-toluidin-*o*-carbonsäure,



Nachdem wir in den vorbergehenden Fällen von solchen sekundären Arylaminen ausgegangen waren, die noch — abgesehen von Wasserstoff — unbesetzte *para*-Stellung aufwiesen, suchten wir im vorliegenden das Carboxyl zu zwingen, *ortho*-Stellung zum Stickstoff einzu-

nehmen, indem wir vom Äthyl-*p*-toluidin ausgingen. In der Tat glückte auch diese Synthese, und wir erhielten eine Amidosäure, deren Äthylamino- und Carboxylgruppe aller Wahrscheinlichkeit nach einander benachbart sind. Darauf weist besonders die anthranilsäureartige Fluoreszenz ihrer Lösungen hin. Eine Stellung des Carboxyls in *meta*-Stellung zum Stickstoff ist nach unseren Erfahrungen so gut wie ausgeschlossen.

Leider bilden sich die *o*-Amidosäuren beträchtlich schwerer als die *p*-Amidosäuren, und so gelang es uns, unter den angewandten Bedingungen nur sehr wenig der *o*-Äthylamino-*m*-toluylsäure zu isolieren. Auch spielt der Umstand eine Rolle, daß die *o*-Amidosäuren gemeinhin bei höherer Temperatur sich weit leichter zersetzen als die *p*-Derivate. Immerhin aber konnten wir genügende Menge der *o*-Äthylamino-*m*-toluylsäure erhalten, um sie zu charakterisieren und zu analysieren.

50 g *p*-Äthyltoluidin, 29 g Jodäthyl und 4.52 g Magnesium wurden wie beim vorhergehenden Versuch zur Reaktion gebracht, sodann unter Erwärmen auf 225° (Ölbad) 12—15 Stunden Kohlensäure eingeleitet und schließlich die Reaktionsmasse mit Salmiaklösung und Äther zersetzt. Es wurden nur etwa 0.6 g einer Amidosäure gewonnen. Sie zeigte sich auch verdünnter Essigsäure gegenüber sehr löslich, weshalb beim Ausfällen der Substanz aus der alkalischen Lösung jeder Überschuß an Säure zu vermeiden ist. Aus Wasser krystallisierte sie recht gut in gelblichen Blättchen und schmolz im Capillarröhrchen bei 191°.

0.1352 g Sbst.: 0.3322 g CO₂, 0.0909 g H₂O. — 0.1093 g Sbst.: 7.4 ccm N (20°, 751 mm).

C₁₀H₁₃O₂N. Ber. C 66.98, H 7.31, N 7.84.

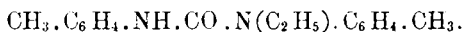
Gef. » 67.01, » 7.52, » 7.66.

Die wäßrigen und vor allen Dingen die alkoholischen Lösungen der Säure fluorescieren sehr stark blauviolett. Aber schon auf Zusatz von verdünnter Essigsäure verschwindet die Fluoreszenz, was auf Salzbildung hinzudeuten scheint. Vielleicht wird die Basizität der Äthylamino-Gruppe durch das *para*-ständige Methyl gesteigert. Denn die Äthylanthranilsäure bildet mit verdünnter Essigsäure noch kein Salz.

Dem sekundären Charakter ihrer Äthylamino-Gruppe entsprechend, liefert die Aminosäure ein Nitrosamin. Dies fällt beim Zusatz eiskalter Nitritlösung zur schwefelsauren Lösung der Säure in gelbweißen Flocken aus und läßt sich aus Wasser umkrystallisieren. Es zeigte dann den Schmelzpunkt 184° (Capillare). Doch erlaubte die geringe Substanzmenge keine weiteren Reinigungsmethoden, und eine Stickstoffbestimmung gab daher keine stimmenden Zahlen.

C₁₀H₁₃O₃N₂. Ber. N 13.46. Gef. N 14.56.

Wieder wurde bei der beschriebenen Synthese ein unlöslicher grauer Rückstand gewonnen, der einige Male aus Alkohol durch Abkühlen der heißen Lösung zur Ausscheidung gebracht wurde, aber immer nur pulverförmig herauskam. Im Capillarröhrchen schmolz er bei 283°. Nach den Stickstoffbestimmungen könnte er die Konstitution eines Äthyl-ditolyl-harnstoffs haben:



0.1026 g Subst.: 9.25 ccm N (16°, 757 mm). — 0.1556 g Subst.: 14.2 ccm N (17°, 764 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.47, 10.64.

Doch halten wir dies durchaus nicht für ausgemacht. Die Menge dieses Produkts war gering und hielt uns von weiterer Untersuchung ab.

655. W. Borsche: Über die Addition von Phenyl-essigsäure-äthylester an ungesättigte Verbindungen.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 13. Novbr. 1909; mitget. i. d. Sitzung v. Hrn. H. Leuchs.)

Im Verlauf meiner Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe in den Nitroderivaten des Phenyl-essigesters habe ich mich u. a. auch bemüht, diese Verbindungen an additionsfähige Äthylenbindungen anzulagern, bisher aber ohne rechten Erfolg. Durch Natriumäthylat werden sie, wie nach dem Verhalten der nitrierten Toluole vorauszusehen war, unter Zerstörung der Methylengruppe schnell verändert, und unter dem Einfluß von Piperidin scheint sich die Addition wenigstens bei Wasserbadtemperatur nur sehr langsam und unvollkommen zu vollziehen. Ich wurde aber durch diese Versuche veranlaßt, auch das Verhalten des Phenyl-essigesters selbst gegen ungesättigte Verbindungen zu prüfen, und habe so gefunden, daß er sich trotz seiner, im Vergleich zu seinen Nitroderivaten geringen Reaktionsfähigkeit bei Gegenwart von Natriumäthylat mit größter Leichtigkeit an α, β -ungesättigte Ketone und Carbonsäureester addiert. Verwendet man zu der Reaktion Ketone, die neben dem Carbonyl noch eine Methylengruppe enthalten, so tritt unter dem Einfluß des Natriumalkoholats in bekannter Weise Alkohol-Abspaltung und Ringschluß ein, und es resultieren phenylierte Derivate des Dihydroresorcins, aus Mesityloxyd Dimethyl-phenyl-dihydroresorcine, aus Benzalacetone Diphenyl-dihydroresorcine usw.