

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.

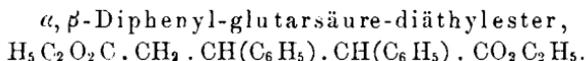
655. W. Borsche: Über die Addition von Phenyl-essigsäure-äthylester an ungesättigte Verbindungen.

[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 Phenylessigesters 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.

Experimentelles.

Zimtsäure- und Phenyl-essigsäure-äthylester:



2,3 g Natrium wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, 17 g phenylessigsaures und darauf 18 g zimtsaures Äthyl hinzugefügt und das Ganze einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde mit der berechneten Menge mäßig verdünnter Salzsäure neutralisiert, bis zu bleibender Trübung mit Wasser versetzt und erkalten gelassen. Die Mischung erstarrte alsbald zu einem Brei farbloser Nadelchen, die nach nochmaliger Krystallisation aus verdünntem Alkohol bei 92—93° schmolzen und sich bei der Analyse als der erwartete Diphenylglutarsäureester erweisen:

0.2044 g Sbst.: 0.5560 g CO₂, 0.1360 g H₂O.

C₂₁H₂₄O₄. Ber. C 74.08, H 7.11.

Gef. » 74.19, » 7.44.

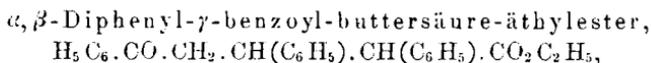
Zur Darstellung der freien α, β -Diphenyl-glutarsäure wurden 3 g Ester mit 45 ccm Alkohol und 15 ccm 20-prozentiger Natronlauge erwärmt, bis beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr auftrat. Dann wurde der Alkohol abgedampft und die restierende, wäßrige Lösung nach dem Erkalten salzsauer gemacht. Die Säure fiel sofort als weißes Krystallpulver aus. Sie ist wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und krystallisiert daraus in farblosen Nadelchen vom Schmp. 230—231°.

0.1932 g Sbst.: 0.5088 g CO₂, 0.0992 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₄. Ber. C 71.80, H 5.68.

Gef. » 71.82, » 5.74.

Versuche, Phenylessigester unter den eben angegebenen Bedingungen an α -Phenyl-zimtsäurenitril zu addieren, blieben bisher erfolglos; sowohl nach halbtägiger Digestion auf dem siedenden Wasserbad, wie auch nach vierwöchentlichem Stehen bei Zimmertemperatur wurden die Ausgangsmaterialien unverändert zurückgehalten. Dagegen gelang es ohne Schwierigkeit, Phenyl-essigester [17 g] und Benzalacetophenon [21 g] durch Erwärmen mit Natriumäthylatlösung [2.3 g Na in 150 ccm Alkohol] zu



zu vereinigen. Aus dem dunkelbraunen Reaktionsgemisch fällte Wasser die neue Verbindung als bräunlichen, mikrokrystallinischen Niederschlag. Sie wird leicht von warmem Alkohol, Eisessig und Benzol

aufgenommen und am besten durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Essigsäure von beigemengtem Harz befreit; sie bildet in reinem Zustande weiße, seidenglänzende Nadelchen und schmilzt bei 153—154°.

0.2044 g Sbst.: 0.6060 g CO₂, 0.1193 g H₂O.

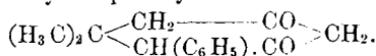
C₂₃H₂₄O₃. Ber. C 80.60, H 6.50.

Gef. » 80.86, » 6.53.

Die zugehörige Säure ist wenig krystallisationsfähig; man erhält sie aus Aceton als weißes, gegen 240° schmelzendes Pulver.

Phenyl-essigester und Mesityloxyd:

1.1-Dimethyl-2-phenyl-3.5-diketo-*R*-hexan,



34 g Phenylessigester und 20 g Mesityloxyd wurden mit einer Lösung von 4.6 g Natrium in 80 ccm Alkohol vier Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Darauf wurde mit Wasser verdünnt und zur Entfernung des Alkohols in einer Schale eingeengt. Nach dem Erkalten wurde einige Male mit Äther ausgeschüttelt und die so von neutralen Produkten befreite Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure angesäuert. Sie trübte sich zunächst milchig, schied aber bald gelbliche Öltropfen ab, die am nächsten Morgen krystallin erstarrt waren und das erwartete Dihydroresorcin darstellten. Es krystallisiert aus 50-prozentigem Alkohol in farblosen Blättchen, die ein Mol. Wasser enthalten, und schmilzt in dieser Form unter lebhaftem Aufschäumen bei 110°, wasserfrei bei etwa 135°; Ausbeute etwa 25 g.

0.1565 g Sbst. [einen Tag lang im evakuierten Exsiccator getrocknet]: 0.4104 g CO₂, 0.1050 g H₂O. — 0.2314 g Sbst.: 0.6062 g CO₂, 0.1650 g H₂O.

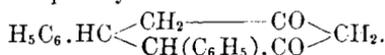
C₁₄H₁₆O₂. Ber. C 77.74, H 7.46.

C₁₄H₁₆O₂ + H₂O. » » 71.75, » 7.85.

Gef. » 71.52, 71.45, » 7.50, 7.98.

Phenyl-essigester und Benzal-aceton:

1.2-Diphenyl-3.5-diketo-*R*-hexan,



Als ich zu einer Lösung von 4.6 g Natrium in 90 ccm Alkohol 34 g Phenylessigester und danach 30 g durch 30 ccm Alkohol verflüssigtes Benzalaceton hinzufügte, erwärmte sich das Gemisch spontan und färbte sich schnell dunkelbraun. Es wurde trotzdem noch etwa drei Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Beim Verdünnen mit Wasser schied es ein rotbraunes Harz ab, das beim Erkalten zu einer spröden, leicht zerreiblichen Masse erstarrte. Es wurde nach dem

Verdampfen des Alkohols abfiltriert und aus dem Filtrat durch Essigsäure das Diphenyl-dihydroresorcin als harziger, gelblichweißer Niederschlag gefällt. Durch wiederholte Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt, bildete es farblose, krystallwasserfreie Blättchen vom Schmp. 159—160°. Die Ausbeute daran betrug nur 17 g, die Hauptmenge des Benzalacetons war in das neutrale Harz umgewandelt worden, von dem sich etwa 20 g abgeschieden hatten. Aus dem Filtrat vom Dihydroresorcin wurde dementsprechend durch Salzsäure Phenylelessigsäure in reichlicher Menge in Freiheit gesetzt.

0.1582 g Sbst.: 0.4725 g CO₂, 0.0883 g H₂O.

C₁₈H₁₆O₂. Ber. C 81.78, H 6.10.

Gef. » 81.46, » 6.24.

Es war mir recht überraschend, daß Benzalaceton unter obigen Bedingungen in so weitgehendem Maße verharzte; denn an keiner der mir bekannten einschlägigen Stellen der Literatur wird erwähnt, daß es gegen Natriumäthylat besonders empfindlich sei. Ich habe mich deswegen noch einmal ausdrücklich davon überzeugt, daß es auch bei Abwesenheit von Phenylelessigester sehr energisch damit reagiert und in ganz derselben Weise verändert wird¹⁾.

Über die chemische Natur des Umwandlungsproduktes habe ich noch nichts Definitives ermitteln können, vor allem, weil es in den üblichen Solvenzien nur wenig löslich und darum schwierig zu reinigen ist. Bei der Analyse einer durch längere Digestion mit verdünnter Schwefelsäure möglichst von Alkali befreiten Probe erhielt ich Werte, die mit den für Benzalaceton berechneten fast übereinstimmen:

0.2738 g Sbst.: 0.8352 g CO₂, 0.1566 g H₂O.

C₁₀H₁₀O. Ber. C 82.2, H 6.8.

Gef. » 83.1, » 6.4.

Es scheint also nicht durch Kondensation, sondern eher durch Polymerisation aus dem Ausgangsmaterial entstanden zu sein.

¹⁾ Da bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Benzalaceton und Malonester keinerlei Verharzungsprodukte auftreten, zeigt ihre reichliche Bildung bei der Synthese des Diphenyl-dihydroresorcins in augenfälligster Weise, wie sehr sich die Methylengruppen im Phenylelessig- und Malonsäureester bezüglich ihrer Acidität unterscheiden.