

Tabelle 3: Quellung von Kartoffel-Stärke²¹⁾ in Natronlauge bei Raum-Temperatur.

NaOH in Gew.-%	Volumen-Zunahme des Bodenkörpers ²²⁾ in %		Bemerkungen
	Versuch 1	Versuch 2	
0.0625	120	115	Oberer Rand des Stärke-Sedi- ments gegen Flüssigkeit scharf abgegrenzt.
0.125	150	130	
0.25	200	130	
0.5	630	1140 ²³⁾	
0.7	Flüssigkeits-Volumen völlig gelatiniert		
0.8			
0.9	viscose Lösung		klar.
1.0			
20	Lösung		trüb.
30	650	650	Oberer Rand des Stärke-Sedi- ments gegen Flüssigkeit scharf abgegrenzt.

Im Gegensatz zu Kartoffel-Stärke zeigt Weizen-Stärke in Pyridin-Wasser-Gemischen auffallenderweise fast keine Quellung.

312. Adolf Sonn und Wolfgang Litten: Über den γ -Phenyl-acetessigester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Königsberg i. Pr.]
(Eingegangen am 30. August 1933.)

Vor zehn Jahren haben Attwood, Stevenson und Thorpe¹⁾ die Darstellung von γ -Phenyl-acetessigester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, beschrieben; sie glaubten, ihn durch Ester-Kondensation aus Phenyl-essigester und Essigester erhalten zu haben. Es erschien wahrscheinlicher, daß diese Kondensation zu dem isomeren α -Phenyl-acetessigester führen müßte, und in der Tat hatte schon Beckh²⁾ vor langer Zeit gefunden, daß bei diesem Versuch beträchtliche Mengen Acetessigester und, neben Diphenyl-acetessigester, andere hochsiedende, schwer trennbare Öle entstanden, unter denen sich auch geringe Mengen des α -Phenyl-acetessigesters befanden. Ohne besondere Schwierigkeit erhielt Beckh²⁾ den gewünschten α -Ester, als er an Stelle des Phenyl-essigesters Phenyl-acetonitril mit Essigester kondensierte und das so gebildete Aceto-benzylcyanid über den salzsauren Imido-äther in den Ester umwandelte³⁾. Die Eigenschaften des α -Phenyl-acetessigesters²⁾ stimmen mit denen des

²¹⁾ Reis-Stärke liefert ein ähnliches, in der Lage der Quellungs-Stadien aber etwas abweichendes Bild. ²²⁾ Endgleichgewicht.

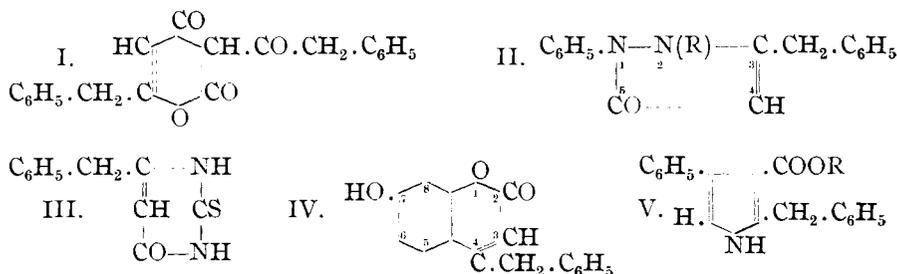
²³⁾ In diesem Konzentrations-Bereich ist die Reproduzierbarkeit der Versuche unbefriedigend.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London **123**, 1755 [1923]. ²⁾ B. **31**, 3160 [1898].

³⁾ vergl. auch Scheibler, Emden u. Krabbe, B. **63**, 1562 [1930]; sie erhielten den α -Phenyl-acetessigester durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kalium-Phenyl-essigester.

cumarin (vergl. IV; Schmp. 226⁰) in Händen hatten. Letztere Verbindung ist zuerst von Jacobson und Ghosh⁹⁾ beschrieben worden. Ihre Struktur wurde durch Bargellini¹⁰⁾ und gleichzeitig von Baker und Robinson¹¹⁾ festgelegt.

Unter Anlehnung an die Knorrsche¹²⁾ Synthese von Pyrrol-Derivaten haben wir schließlich den γ -Ester mit ω -Amino-acetophenon-Chlorhydrat zu 2-Benzyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-ester-(3) (V; R = C₂H₅) kondensiert; die freie Säure (V; R = H) lieferte bei der Decarboxylierung durch Erhitzen auf etwa 200⁰ in geringer Menge das 2-Benzyl-4-phenyl-pyrrol.



Enol-Titrationen nach K. H. Meyer¹³⁾.

a) Flüssiger Ester („Gleichgewichts-Ester“). Der Ester wurde in 50 ccm Methylalkohol (—7⁰) gelöst und sofort mit Brom-Lösung (—7⁰) versetzt und titriert.

g Ester	ccm verbraucht. Thiosulfat	% Enol	Mittelwert	Acetessigester	Lösungsmittel
0.5905	11.4	19.90	20.2	7.7	—
0.6137	12.2	20.49			

b) In Lösung (man läßt zur Erreichung des Gleichgewichtes 24 Stdn. stehen).

1.0354	17.2	17.11	17.17	6.87	Methylalkohol
0.6850	11.45	17.23			
1.0694	23.2	22.35	21.93	12	Äthylalkohol
0.8154	17.1	21.61			
0.8249	15.2	18.99	18.90	8.19	Chloroform
0.1341	2.6	18.80			
0.7732	32.8	43.7	44.15	27.1	Äther
0.7002	30.3	44.6			

Beschreibung der Versuche.

γ -Phenyl-acetessigsäure-äthylester, C₆H₅.CH₂.CO.CH₂.COOC₂H₅. Die Darstellung des Ausgangsproduktes, des Phenacetyl-acetessigesters, C₆H₅.CH₂.CO.CH(CO.CH₃).COOC₂H₅, erfolgte analog der des Phenacetylmalonesters¹⁴⁾. Zur Spaltung erwies sich Kochen mit 75-proz. Essigsäure als nicht geeignet; aus anfänglich gebildetem γ -Phenyl-acetessigester war

⁹⁾ Journ. chem. Soc. London **107**, 1053 [1915].

¹⁰⁾ C. **1926**, II 425.

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1983 [1925].

¹²⁾ B. **35**, 3003 [1902].

¹³⁾ a. a. O.

¹⁴⁾ Metzner, A. **298**, 376 [1897].

vermeintlichen γ -Phenyl-acetessigesters¹⁾ überein, und Benzyl-methyl-keton, das aus letzterem durch Keton-Spaltung erhalten wurde¹⁾, muß sich auch aus dem α -Phenyl-acetessigester bilden. Die englischen Autoren¹⁾ erhielten bei der Kondensation des Phenyl-essigesters mit Essigester bessere Ausbeuten an α -Ester als Beckh²⁾; das ist ohne Zweifel darauf zurückzuführen, daß sie die Kondensation nicht wie Beckh²⁾ mit Natrium-äthylat, sondern mit Natrium bewirkt haben.

Wir haben nun den γ -Phenyl-acetessigester dargestellt, indem wir aus Phenacetyl-acetessigester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot COOC_2H_5$, die Acetylgruppe abspalteten. Nach zahlreichen Versuchen fanden wir, daß man die besten Ausbeuten erhält, wenn man den acylierten Ester 1 Stde. mit $1/2$ -proz. wäßrigem Ammoniak (1 Mol.) schüttelt. Bei Anwendung von stärkerem Ammoniak wird der Ester in größerem Umfang in Phenyl-essigsäure und Acetessigester gespalten. Der γ -Phenyl-acetessigester stellt ein licht-brechendes, farbloses Öl dar, das im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe etwa 10^0 höher siedet, als der isomere α -Ester. Die Ausbeuten an dem Ester werden größer, wenn man ihn bei noch geringerem Druck fraktioniert destilliert. Bei der Destillation bildet sich stets etwas Dehydrophenyl-acetsäure (I). Durch Brom-Titration nach K. H. Meyer⁴⁾ wurde der Enol-Gehalt im flüssigen Ester („Gleichgewichts-Ester“), sowie das Gleichgewicht in verschiedenen Lösungsmitteln — Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Äther — bestimmt (vergl. Tabelle). Danach ist der γ -Phenyl-acetessigester erheblich stärker enolisiert als der Acetessigester; dagegen ist der Enol-Gehalt des flüssigen γ -Esters geringer als der des α -Phenyl-acetessigesters⁵⁾. Mit dem γ -Phenyl-acetessigester lassen sich ähnliche Reaktionen durchführen wie mit dem Acetessigester. Er liefert ein hellblaues Kupfer-Salz und reagiert mit den üblichen Keton-Reagenzien. Mit Phenyl-hydrazin entsteht das 3-Benzyl-1-phenyl-pyrazolon-(5) (II; R = H), das schon Metzner⁶⁾ aus Phenyl-acet-malonester und Phenyl-hydrazin durch Erhitzen in essigsaurer Lösung erhalten hatte. Das Natrium-Salz des γ -Esters wurde durch Behandlung mit Jod in den Di-[phenyl-acetyl]-bernsteinsäure-ester übergeführt; von den theoretisch möglichen Formen erhielten wir eine Diketo-Form, da sie mit Eisenchlorid keine Färbung gab und in Natronlauge nicht löslich war.

Durch Erhitzen des γ -Esters mit Thio-harnstoff wurde das Thio-benzyl-uracil (III) gewonnen. Mit Phenolen ließ sich der Ester zu Cumarin-Derivaten kondensieren, z. B. mit Resorcin zu 4-Benzyl-7-oxy-cumarin (IV). Dieses Cumarin glaubten Baker und Robinson⁷⁾ erhalten zu haben, als sie den vermeintlichen γ -Phenyl-acetessigester, den sie nach Attwood, Stevenson und Thorpe⁸⁾ dargestellt hatten, mit Resorcin und Schwefelsäure behandelten. Der Schmelzpunkt ($225-226^0$) ihres Produktes zeigt, daß sie — entsprechend der Konstitution ihres Esters als α -Phenyl-acetessigester — das isomere 3-Phenyl-4-methyl-7-oxy-

¹⁾ A. **380**, 212ff. [1911].

²⁾ Post u. Michalek, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4358 [1930]; v. Auwers, ebenda **53**, 1496 [1931]; Michalek u. Post, ebenda **54**, 1963 [1932].

⁴⁾ A. **298**, 381 [1897].

⁵⁾ Journ. chem. Soc. London **127**, 1983 [1925].

⁶⁾ a. a. O.

durch Keton-Spaltung Phenyl-aceton entstanden. Auch überhitzter Wasserdampf (120°) lieferte keinen γ -Phenyl-acetessigester. Bei der Spaltung mit Ammoniak wurden in annähernd 20 Versuchen, in denen die Menge, die Konzentration des Ammoniaks, sowie die Einwirkungs-Dauer variiert wurden, die günstigsten Bedingungen ermittelt. Die beste Ausbeute (40%) wurde durch 1-stdg. Schütteln des Phenacetyl-acetessigesters mit 1 Mol. $\frac{1}{2}$ -proz. Ammoniak erzielt. Nach dem Schütteln des Esters mit der Ammoniak-Lösung wurde mehreremale ausgeäthert, die entstandene Phenyl-essigsäure mit Bicarbonat entfernt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum destilliert. In einigen Versuchen wurde, um eine homogene Schicht zu haben, Methylalkohol zugesetzt. Dies erwies sich aber als ungünstig. Mit stärkerem als 2-proz. Ammoniak wurde kein oder nur wenig γ -Ester gebildet. Durch Destillation im Hochvakuum würde sich die Ausbeute wahrscheinlich noch steigern lassen. Die fraktionierte Vakuum-Destillation ergab für den reinen γ -Ester den Sdp.₉ 153—155°.

0.1242 g Sbst. (Frakt. 154°): 0.3191 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₁₂H₁₄O₃ (206.1). Ber. C 69.87, H 6.84. Gef. C 70.07, H 6.77.

Der Ester färbt sich in Methylalkohol mit Eisenchlorid tiefrot, mit Tetranitro-methan schwach gelbgrün. Der unverdünnte Ester gibt mit Tetranitro-methan eine rotorange Färbung.

Kupfersalz: Man schüttelt eine ätherische Lösung des Esters erschöpfend mit wäßriger Kupfereacetat-Lösung (1:15). Das Kupfersalz ist leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther. Es wird aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 176—178°. Das Salz krystallisiert ohne Wasser oder Benzol.

Semicarbazon: Man gibt zu 2 g Ester in verd. Alkohol 1.4 g Natriumacetat und 1.2 g salzsaures Semicarbazid. Das Semicarbazon fällt zuerst ölig aus, wird aber beim Reiben oder längeren Stehen fest. Es krystallisiert aus verd. Methylalkohol in feinen Nadelchen. Die Verbindung ist nicht löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol. Schmp. 113—116°.

0.1390 g Sbst.: 19.4 ccm N (19°, 754 mm).

C₁₃H₁₇O₃N₃ (263.1). Ber. N 15.96. Gef. N 16.24.

Die Versuche, das Oxim aus dem Ester mit Hydroxylamin und Natriumacetat herzustellen, führten nur zu öligen Produkten. Bei dem Versuch, das Oxim darzustellen bei Gegenwart von Anilin an Stelle von Natriumacetat, wurde das Anil erhalten. Es scheidet sich aus dem Gemisch der Komponenten (1:1) beim Stehen aus. Löslich in Äther, Essigester, schwer löslich in Petroläther, Ligroin, kaltem Methylalkohol, unlöslich in Wasser; krystallisiert aus etwa 75-proz. Methylalkohol in langen Nadeln. Schmp. 96—98.5°.

0.1621 g Sbst. (über Methylalkohol in der Trockenpistole getrocknet): 0.4581 g CO₂, 0.1018 g H₂O.

C₁₆H₁₆O₂N (281.2). Ber. C 76.83, H 6.81. Gef. C 77.07, H 7.03.

Die umkrystallisierte Verbindung ist geruchlos. Nach einiger Zeit jedoch tritt Geruch nach Benzylcyanid auf. Das Anil reduziert Pehlingsche Lösung nicht. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach brauner Farbe, fällt aber beim Verdünnen nicht wieder aus. Nitrit liefert ein gelbbraunes Öl. Gegen Alkali und Säuren ist das Anil beständiger, als das Acetessigester-anil. In konz. Schwefelsäure gibt es mit Bichromat zunächst eine tiefblaue Färbung, die schnell einer braunen Platz macht.

3-Benzyl-pyrazolon-(5): Zu 3.4 g Ester in etwas Äther gibt man 0.85 g Hydrazin-Hydrat. Nach beendeter Reaktion wird aus 25-proz. Methylalkohol umgelöst. Das in Nadeln krystallisierende Pyrazolon schmilzt bei 197—198°. Es ist unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Alkali und Salz-

säure. Mit Eisenchlorid in Methylalkohol gibt es eine tiefrote, mit Nitrit eine grüne, mit konz. Schwefelsäure keine Färbung.

0.1447 g Sbst.: 20.3 ccm N (18.5°, 746 mm).

$C_{10}H_{10}ON_2$ (174.1). Ber. N 16.08. Gef. N 16.13.

1-Phenyl-2-methyl-3-benzyl-pyrazolon-(5) (II; R = CH₃): Das Ausgangsprodukt, das 1-Phenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5), entsteht sehr glatt aus γ -Phenyl-acetessigester und Phenyl-hydrazin. Die Kondensation wurde durch Erhitzen im Ölbade (bis 140°) vorgenommen. Zur Darstellung größerer Mengen benutzt man besser die Methode von Metzner (a. a. O.) aus Phenacetyl-malonester mit Phenyl-hydrazin in Eisessig. Zur Methylierung wurden gleiche Mengen Pyrazolon, Methylalkohol und Jodmethyl 5 Stdn. im Rohr auf 100–110° erhitzt. Der Rohr-Inhalt wurde in Chloroform aufgenommen und zum Freimachen der Base und Entfernen von nicht umgesetztem Pyrazolon mit 5-proz. Alkali behandelt. Ausbeute 60%. — Bequemer ist die Methylierung mit Hilfe von Dimethylsulfat. Dazu gibt man das Pyrazolon (1 Mol.) zu 1 Mol. Natriummethylat in möglichst wenig Methylalkohol und setzt unter Umschütteln etwa 1.1 Mol. Dimethylsulfat zu. Nachdem man kurze Zeit auf 60–70° erwärmt hat, verdünnt man mit Wasser und zerstört überschüssiges Dimethylsulfat mit Kalilauge. Das Pyrazolon wird dann mit Chloroform extrahiert. Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, wenig löslich in Wasser, Äther, nicht löslich in Alkali und verd. Salzsäure. Das Pyrazolon krystallisiert aus verd. Alkohol in Plättchen. Schmp. 105–106°.

0.1444 g Sbst.: 13.3 ccm N (16.5°, 756 mm).

$C_{17}H_{16}ON_2$ (264.1). Ber. N 10.61. Gef. N 10.80.

Das Chlorhydrat erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der freien Base in wenig Chloroform. Schmale Prismen aus wenig Chloroform, leicht löslich in Alkohol, schwer in Essigester, nicht löslich in Äther. Durch Wasser wird das Salz hydrolytisch gespalten. Es sintert von 165° ab und schmilzt unter Gasentwicklung bei 175–181°.

0.2960 g Sbst. verbraucht. 4.9 ccm $n/5$ -NaOH.

$C_{17}H_{16}ON_2 \cdot HCl$ (300.6). Ber. Cl 11.80. Gef. Cl 11.74.

Das 1-Phenyl-2-methyl-3-benzyl-pyrazolon-(5) gibt in schwach saurer Lösung mit Nitrit Grünfärbung bzw. Abscheidung der grünen Nitrosoverbindung, welche dieselben Eigenschaften zeigt, wie die des gewöhnlichen Antipyrins.

Nitro-4-Verbindung: Man löst das Pyrazolon in konz. Salpetersäure auf und erwärmt kurze Zeit über freier Flamme. Aus der blutroten Lösung wird die Nitroverbindung mit Wasser ausgefällt. Zur Reinigung ist es zweckmäßig, das Rohprodukt in wenig Chloroform zu lösen, vorsichtig mit Äther auszufällen und dann noch aus 50-proz. Methylalkohol umzukrystallisieren. Gelbliche Rosetten, die bei 193–195° schmelzen; unlöslich in Wasser, Alkali und Äther.

0.1657 g Sbst.: 0.3998 g CO₂, 0.0748 g H₂O.

$C_{17}H_{15}O_3N_3$ (309.1). Ber. C 66.00, H 4.89. Gef. C 65.80, H 5.05.

1-Phenyl-2-methyl-3-benzyl-3,4-dibrom-pyrazolon-(5): Man löst 1 Mol. 3-Phenyl-antipyrin (II; R = CH₃) in Chloroform und fügt 2 Atome Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, hinzu. Es findet keine Bromwasserstoff-Entwicklung statt. Die Verbindung fällt, besonders auf Zusatz

von Äther, krystallin aus. Sie schmilzt bei 204—206°; sie ist leicht löslich in Alkohol, nicht löslich in Äther.

0.2836 g Sbst. (mit Äther gewaschen) verbraucht. 6.8 ccm n_{10}^2 -AgNO₃-Lsg.
C₁₇H₁₆ON₂Br₂ (423.9). Ber. 1 Br-Atom Br 18.86. Gef. Br 19.16.

Beim Umkrystallisieren aus Wasser geht das Dibromprodukt über in das 1-Phenyl-2-methyl-3-benzyl-4-brom-pyrazolon-(5). Kurze Nadelchen, nicht löslich in Wasser, Äther, löslich in Alkohol, Chloroform. Nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Methylalkohol schmelzen sie bei 116 bis 117°.

0.1487 g Sbst.: 0.0811 g AgBr (Carius).
C₁₇H₁₅ON₂Br (343). Ber. Br 23.30. Gef. Br 23.21.

Die Umsetzung des vorstehend beschriebenen Bromproduktes mit Dimethylamin führt zum 1-Phenyl-2-methyl-3-benzyl-4-dimethylamino-pyrazolon-(5): 4.1 g Bromprodukt, 8 g wasser-freies Amin und 10 ccm Methylalkohol werden 10 Stdn. im Rohr auf 110—115° (nicht höher) erhitzt. Nach dem Absaugen des überschüssigenamins wird die Base mit Alkali freigemacht und mit Chloroform extrahiert. Das 3-Phenyl-pyrimidon krystallisiert aus 25-proz. Methylalkohol in Plättchen vom Schmp. 111 bis 113°. Es gibt in wäßriger Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Gibt man zur Lösung des Pyrimidons in etwa 50-proz. Alkohol etwas festes Nitrit hinzu und dann 1 Tropfen verd. Salzsäure, so erhält man eine Blaufärbung, die bald verschwindet. Das 3-Phenyl-pyrimidon ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, verd. Salzsäure, etwas in Wasser und Äther.

0.1233 g Sbst.: 14.3 ccm N (18.5°, 760 mm).
C₁₉H₂₁ON₃ (307.2). Ber. N 13.67. Gef. N 13.58.

Das Chlorhydrat wird wie beim 3-Phenyl-antipyrin dargestellt; es wird ebenfalls durch Wasser in die Komponenten zerlegt. Es krystallisiert in dünnen Nadeln, die von 150° ab sintern und bei 168—171° schmelzen.

0.1201 g Sbst. verbraucht. 3.5 ccm n_{10}^2 -NaOH.
C₁₉H₂₁ON₃·HCl (343.6). Ber. Cl 10.32. Gef. Cl 10.33.

1-Phenyl-2-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5): Das Ausgangsprodukt, 1-Phenyl-4-benzyl-pyrazolon-(5)¹⁵⁾, wurde durch Kondensation von α -Formyl- β -phenyl-propionsäure-ester mit Phenyl-hydrazin dargestellt. Schmp. 146—147°.

0.1437 g Sbst.: 0.4031 g CO₂, 0.0719 g H₂O. — 0.1563 g Sbst.: 15.1 ccm N (11.5°, 745.5 mm).

C₁₆H₁₄ON₂ (250.1). Ber. C 76.8, H 5.6, N 11.2.
Gef. „ 76.5, „ 5.6, „ 11.4.

Gleiche Teile Pyrazolon, Jodmethyl und Methylalkohol wurden 5 Stdn. im Rohr auf 100—110° erhitzt. Nach dem Entfärben mit schwefliger Säure wurde zur Entfernung von nicht umgesetztem Ausgangsprodukt mit 5-proz. Natronlauge behandelt. Schmale Prismen aus 25-proz. Methylalkohol; Schmp. 77.5—79°; leicht löslich in verd. Salzsäure, schwer in Wasser, nicht löslich in Äther.

4.811 mg Sbst.: 13.600 mg CO₂, 2.670 mg H₂O.
C₁₇H₁₆ON₂ (264.1). Ber. C 77.24, H 6.1. Gef. C 77.10, H 6.21.

¹⁵⁾ Rupe u. Heckendorn, Helv. chim. Acta 9, 984 [1926].

Das 1-Phenyl-3,4-dibenzyl-pyrazolon-(5) wurde aus dem (nicht isolierten) α -Benzyl- γ -phenyl-acetessigester mit Phenyl-hydrazin hergestellt. Das Pyrazolon ist nicht löslich in Äther, in Alkali und verd. Salzsäure. Durch Umkrystallisieren aus etwa 75-proz. Alkohol erhält man weiße, unregelmäßige Plättchen, die beim Erhitzen von 138° ab sintern und bei 139–141° schmelzen. Eisenchlorid und Nitrit geben keine Färbung; mit Bichromat-Schwefelsäure färbt sich die Substanz braungelb, mit Tetra-nitro-methan in Äther gelbbraun, in Methylalkohol grüngelb.

0.1763 g Sbst.: 0.5254 g CO₂, 0.0966 g H₂O.

C₂₃H₂₀ON₂ (340.2). Ber. C 81.14, H 5.93. Gef. C 81.28, H 6.13.

Di-phenacetyl-bernsteinsäure-äthylester, [C₂H₅OOC·CH(CO·CH₂·C₆H₅)—]₂: Zu 6.2 g γ -Phenyl-acetessigester in 150 ccm absol. Äther werden 0.7 g Natrium gegeben. Wenn das Natrium gelöst ist — die Lösung wird dabei citronengelb —, fügt man unter gutem Schütteln 3.8 g Jod in Äther langsam hinzu. Sobald die Farbe des Jods nicht mehr sofort verschwindet, behandelt man mit Wasser, das etwas Thiosulfat enthält. Die Verbindung krystallisiert aus verd. Methylalkohol in Nadeln. Schmp. 119–120°. Sie ist nicht löslich in Natronlauge, schwer in kaltem Methylalkohol. Mit Eisenchlorid gibt sie keine Färbung.

4.829 mg Sbst.: 12.440 mg CO₂, 2.790 mg H₂O.

C₂₄H₂₆O₆ (410.2). Ber. C 70.28, H 6.39. Gef. C 70.26, H 6.47.

4-Benzyl-5,7-dioxy-cumarin (vergl. IV): Ein Gemisch von 3 g Ester, 1.7 g Phloroglucin und 15 ccm konz. Schwefelsäure überläßt man über Nacht sich selbst und gießt dann auf Eis. Das Kondensationsprodukt fällt sofort aus. Es krytallisiert aus 75-proz. Methylalkohol in Nadeln. Die schwach gelblich gefärbte Verbindung ist unlöslich in Wasser, Salzsäure, schwer in Äther, mäßig in Methylalkohol, löslich in Alkali. Sie färbt sich beim Erhitzen allmählich braun und sublimiert auch bei höherer Temperatur; von 260° ab tritt Zersetzung ein. Die Verbindung ist in Alkali mit grüner Farbe löslich. Auch Eisenchlorid gibt eine grüne Färbung. Mit Bichromat-Schwefelsäure färbt sie sich allmählich braunrot.

0.1367 g Sbst.: 0.3593 g CO₂, 0.0583 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₄ (268.1). Ber. C 71.62, H 4.51. Gef. C 71.68, H 4.75.

4-Benzyl-7-oxy-cumarin (IV): Ein Gemisch von 3 g Ester, 1.6 g Resorcin und 15 ccm konz. Schwefelsäure wird wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet. Die Verbindung, die aus Methylalkohol in Nadeln krystallisiert, schmilzt bei 214–215°. Sie ist mäßig löslich in Alkohol, nicht löslich in Äther und Wasser. Mit konz. Schwefelsäure und auch mit Eisenchlorid tritt keine Farbreaktion ein. Mit Bichromat-Schwefelsäure gibt sie allmählich eine dunkelrote Färbung. In alkalischer Lösung fluoresciert sie blau.

0.1488 g Sbst.: 0.4149 g CO₂, 0.0658 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃ (252.1). Ber. C 76.16, H 4.80. Gef. C 76.05, H 4.95.

2-Mercapto-4-oxy-6-benzyl-pyrimidin (Thio-benzyl-uracil, III): 2.8 g Ester, 1.1 g Thio-harnstoff und etwas Ammonium-rhodanid wurden unter Zusatz von einigen Tropfen konz. Salzsäure durch Stehenlassen kondensiert. Dann wurde im Vakuum getrocknet. Das gelbe, in Äther unlösliche, mit Wasser in seine Komponenten zerfallende Reaktionsprodukt wurde mit alkohol. Kali (2.5 g KOH in absol. Alkohol) erhitzt. Aus der Lösung schied sich bald ein geringer, graugrüner Niederschlag ab,

der abfiltriert wurde. Aus dem Filtrate wurde nach dem Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit verd. Salzsäure ein Niederschlag abgeschieden, der nach dem Umkrystallisieren aus absol. Alkohol bei 216–219^o unter allmählicher Braunfärbung schmolz. Weiße Nadeln. Die heiße, wäßrige Lösung gibt mit Metallsalzen, z. B. HgCl₂, Fällungen.

0.1420 g Subst.: 15.72 ccm N (18.2^o, 767 mm).

C₁₁H₁₀ON₂S (190.1). Ber. N 12.84. Gef. N 12.99.

2-Benzyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-äthylester-(3) (V; R = C₂H₅): Die Kondensation des Esters mit ω -Amino-acetophenon-Chlorhydrat bei Gegenwart von 75-proz. Essigsäure nach Knorr (a. a. O.) erwies sich in diesem Falle als unzweckmäßig. Sie wurde deshalb ohne Säure vorgenommen, und zwar in etwa 90-proz. alkohol. Lösung. Das Gemisch der Komponenten wurde 2 Stdn. auf dem Wasserbade, dann noch annähernd 1/2 Stde. über freier Flamme gekocht. Beim Abkühlen fällt der Ester aus. Man behandelt mit Äther zur Entfernung von 2.5-Diphenylpyrazin. Die Ausbeute beträgt etwa 50%. Der Ester ist leicht löslich in Äther, nicht löslich in verd. Salzsäure. Aus verd. Alkohol scheiden sich lange, schmale, weiße Plättchen ab. Schmp. 94–95^o. Lösung in konz. Schwefelsäure gelb; die Fichtenspan-Reaktion ist sehr schwach.

0.1720 g Subst.: 0.4949 g CO₂, 0.0968 g H₂O.

C₂₀H₁₉O₂N (305.2). Ber. C 78.56, H 6.28. Gef. C 78.47, H 6.30.

2-Benzyl-4-phenyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (V; R = H): Man verseift durch Kochen mit alkohol. Kalilauge. Die Säure ist nicht löslich in Äther, Wasser und verd. Salzsäure, schwer in Benzol, mäßig in Chloroform. Sie wird aus wenig verd. Methylalkohol umkrystallisiert. Die langen, schmalen Prismen beginnen sich bei etwa 193^o dunkel zu färben, bei 195–196^o zu erweichen, um bei 200–203^o unt. Zers. zu schmelzen. Fichtenspan-Reaktion negativ. Mit Bichromat-Schwefelsäure färbt sich die Säure tief rotbraun, mit Tetranitro-methan in Äther ganz schwach gelb.

0.1250 g Subst.: 0.3573 g CO₂, 0.0627 g H₂O.

C₁₈H₁₅O₂N (277.1). Ber. C 77.94, H 5.46. Gef. C 77.96, H 5.61.

Zur Decarboxylierung der Säure vermischt man am besten mit Kupfer-Pulver und erhitzt vorsichtig im Luftbade auf etwa 200^o. Nach dem Abkühlen kocht man mit Alkohol aus. Der beim Verdünnen mit Wasser ausfallende Niederschlag wurde zur Entfernung von nicht ungesetzter Säure mit Natronlauge behandelt. Beim Umlösen aus verd. Methylalkohol erhält man lange, schmale, bräunlich gefärbte Krystalle vom Schmp. 91–93^o. Die Verbindung, die ohne Zweifel das 2-Benzyl-4-phenyl-pyrrol ist, löst sich in konz. Schwefelsäure farblos auf; beim Zusatz von Bichromat entsteht eine braunrote Färbung; rötliche Fichtenspan-Reaktion.

Der Ester und die Säure geben mit Isatin und konz. Schwefelsäure eine tiefrote Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser einen tiefviolettblauen Niederschlag abscheidet. Das Pyrrol gibt ein mehr rotviolettes Kondensationsprodukt. Die Verbindungen gehören fraglos in die Klasse der Pyrrolblaus¹⁶⁾.

6-Benzyl-3-phenylacetyl-2.4-dioxo- α -pyran-dihydrid-(3.4) (I): Bei der Destillation des γ -Esters hinterblieb ein krystalliner Rückstand. Wie die Analyse ergab, hatte sich analog der Bildung von Dehydracetsäure

¹⁶⁾ C. Liebermann u. Krauss, B. 40, 2492 [1907].

aus Acetessigester „Dehydro-phenyl-acetsäure“ gebildet. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Methylalkohol, leicht dagegen in Äther und Aceton. Aus Methylalkohol glitzernde, schwach gelbliche Blättchen; Schmp. 127—128⁰.

0.1230 g Sbst.: 0.3378 g CO₂, 0.0576 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₄ (320.1). Ber. C 74.97, H 5.04. Gef. C 74.90, H 5.24.

[4 - Methyl - antipyryl - 3] - äthyl-malonsäure - äthylester: 1-Phenyl-2.4-dimethyl-3-brommethyl-pyrazolon-(5)¹⁷⁾ wurde mit Natrium-Äthyl-malonester durch mehrstündiges Erhitzen in Benzol oder Xylol kondensiert. Ausbeute annähernd 45 %. Beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol wurden lange, weiße Nadeln vom Schmp. 115—117⁰ erhalten, die in Äther mäßig, in Chloroform sehr leicht löslich, in verd. Salzsäure und in Alkali nicht löslich waren. Durch Eisenchlorid wurden sie schwach braun gefärbt.

0.1496 g Sbst.: 0.3566 g CO₂, 0.1017 g H₂O.

C₂₁H₂₆O₅N₂ (388.2). Ber. C 64.91, H 7.27. Gef. C 65.0, H 7.60.

[4 - Methyl - antipyryl - 3] - [C - äthyl] - barbitursäure: Dieser Ester wurde mittels Natriumäthylats, das im Wasserstoffstrom getrocknet war, mit Harnstoff bei etwa 120⁰ kondensiert¹⁸⁾. Nach dem Aufnehmen mit Wasser und Ansäuern wurde eine Verbindung erhalten, die nicht löslich in Wasser, verd. Salzsäure, Äther, dagegen leicht löslich in Alkohol, konz. Salzsäure und Alkali war. Durch Eisenchlorid wurde sie rot gefärbt; Tetranitro-methan ergab eine gelbe Färbung. Der Schmp. lag oberhalb 250⁰. Das Natriumsalz ist in Wasser leicht löslich.

4.718 mg Sbst.: 10.45 mg CO₂, 2.38 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O₄N₄ (356.2). Ber. C 60.64, H 5.66. Gef. C 60.41, H 5.64.

Antipyryl-perbromid: 9.4 g Antipyryl wurden allmählich mit 16 g Brom, beides in Chloroform gelöst, versetzt. Es entwickelte sich kein Bromwasserstoff. Auf Zusatz von Äther fiel ein hellgelbes, schön krystallisiertes Perbromid aus. Es sintert von 156⁰ ab und schmilzt bei 159—161⁰. Im Gegensatz zum Antipyryl-dibromid von Knorr¹⁹⁾ ist es in Chloroform unlöslich. In wäßriger Suspension gibt es mit Kaliumjodid sofort Jod-Ausscheidung. Beim Versuch, es aus Wasser umzukrystallisieren, geht es über in das 4-Brom-antipyryl vom Schmp. 117⁰.

¹⁷⁾ Dtsch. Reichs-Pat. 206637; Friedl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. IX, 937.

¹⁸⁾ vergl. Friedl. Fortschr. Teerfarb.-Fabrikat. VII, 655.

¹⁹⁾ A. 238, 215 [1887].