

aufgenommen und eine klare, farblose Lösung entstanden. Das vom Katalysator befreite Filtrat wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand unter Eis-Kühlung stark alkalisch gemacht und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Beim Einleiten von HCl in die stark gekühlte, trockne Äther-Lösung scheidet sich das Chlorhydrat der Base als rasch krystallisierendes Öl ab. Ausbeute: 10 g = 90%. Zum Umkrystallisieren wird das Rohprodukt in wenig Alkohol gelöst und mit Äther versetzt; das Chlorhydrat scheidet sich dann nach kurzer Zeit in feinen Nadeln aus. Schmp. 174°. In kaltem Wasser ist es wenig löslich und kann daraus umkrystallisiert werden.

4.500 mg Sbst.: 0.382 ccm N (24°, 744 mm).

$C_{14}H_{20}N_2$, HCl (276.5). Ber. N 10.13. Gef. N 10.25.

Das freie Phenyl-methyl-hydrazomethan, $[(CH_3)(C_6H_5)CH.NH-]_2$, ist ein fast farbloses Öl von schwach basischem Geruch, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Beim Versetzen einer alkohol. Lösung der Base mit Schwefelsäure-Alkohol krystallisiert ein Sulfat vom Schmp. 236°. Die Base gibt ein sehr schwer lösliches Reineckat; man erhält es in rosafarbenen Krystallen beim Vermischen wäßriger Lösungen des Chlorhydrates und Reinecke-Salzes.

1.2-Bis-[α -phenyl-äthyl]-4-phenyl-semicarbazid: Setzt man zu einer ätherischen Lösung der Hydrazobase die äquivalente Menge Phenylcyanat, so kommt der Äther ins Sieden, und nach kurzem Stehen beginnt die Abscheidung des Semicarbazid-Derivates, die beim Reiben rasch zunimmt. Zur Reinigung wird aus verd. Methanol umkrystallisiert.

4.520 mg Sbst.: 0.480 ccm N (24°, 744 mm).

$C_{23}H_{28}ON_3$ (359). Ber. N 11.70. Gef. N 11.94.

429. F. Adickes und M. Meister: Ester-Kondensation und Keten-acetale.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 17. Oktober 1935.)

Durch die Arbeiten H. Scheiblers, insbesondere die überraschende Auffindung der Ester-Enolate und des Keten-diäthylacetals, wurde das Interesse¹⁾ am Verlauf der Acetessigester-Synthese neu geweckt. Diese Körper, aber auch einige O-Acyl-Derivate des Keten-acetals, die Scheibler dargestellt und beschrieben hat, haben nicht nur für unsere eigenen Arbeiten, sondern allgemein für die synthetische organische Chemie hohe Bedeutung. Da bisher von keiner Seite eine Bestätigung der Befunde, wohl aber Zweifel an ihrer Richtigkeit bekannt geworden sind, und wir früher²⁾ gegenüber der von Scheibler gegebenen Formulierung die 2. Auffassung Claisens vertreten hatten, die mit Scheiblers Experimenten auch vereinbar ist, waren wir zu einer, leider erst vor kurzem möglich gewordenen, eingehenden Beschäftigung mit diesen Verbindungen gezwungen, deren Resultate im folgenden niedergelegt sind.

¹⁾ s. die Arbeiten von K. Bodendorf, McElvain, G. W. Tschelinzew u. anderen.

²⁾ B. 65, 522 [1932].

wir das Keten-diäthylacetal so wenig wie Wiegrebe und Snell und McElvain erhalten. Das nach der Vorschrift hergestellte Destillat bestand aus Alkohol, dessen Keten-acetal-Reaktion (Ungesättigkeit gegen soda-alkalische Permanganat-Lösung) je nach Sorgfalt der Destillation verschieden stark war, da sie von kleinen Mengen Acetessigester herrührte. Ein Befund der sich befriedigend aus der Scheiblerschen Vorschrift erklären läßt (s. Versuchs-Teil). Eine andere Charakterisierung durch eine typische Reaktion gibt Scheibler nicht an, obwohl sich ein Keten-diäthylacetal doch zweifellos durch Verseifung und Wasser-Anlagerung in Essigsäure überführen und so in einem nicht ganz einheitlichen Destillat quantitativ bestimmen lassen müßte, was bei einer neben Alkohol entstehenden Substanz von zufällig demselben Siedepunkt doch dringend erforderlich war. Auch das Kohlenoxyddiäthylacetal hatte, ehe es sich als Irrtum erwies, zufällig gerade den Siedepunkt des Äthylalkohols. Wenn Scheibler nach früheren Vorschriften durch Entfernen des Alkohols mit festem Calciumchlorid statt wie in der neuesten Vorschrift mit Calciumchlorid-Lösung, die wieder mit Äther extrahiert wird, wirklich kleine Mengen einer alkohol-freien, gegen Natrium beständigen Flüssigkeit erhalten hat, dann muß das nach schon 1927 angestellten un-eröffentlichten Versuchen des einen von uns und den Befunden von Wiegrebe und von McElvain Lösungsmittel gewesen sein. Wir zweifeln nicht daran, daß sich auch die andern 5 in Scheiblers 10. Mitteilung⁶⁾ aus „primären Reaktionsprodukten“ hergestellten, substituierten Keten-acetale bei einer Nachprüfung, zu der uns aber Zeit und Lust fehlen, als Irrtum erweisen würden. Die angegebenen Molekularrefraktionen sind nahezu dieselben wie die der betreffenden Alkohole.

Trotzdem das Keten-diäthylacetal aus dem „primären Reaktionsprodukt“ nicht herzustellen war, hätte dies ja immerhin noch eine Verbindung der Claisenschen Formel neben Natriumäthylat und Natracetessigester⁷⁾ enthalten können. Die Behandlung von genau nach Scheiblers

⁶⁾ A. 458, 21 [1927]

⁷⁾ Denn wenn Snell und McElvain durch Bestimmung des Gesamt-natriums und des durch Zersetzung mit Eis erhaltenen Acetessigesters bewiesen zu haben glauben, daß das Produkt nur aus Natracetessigester und Natriumalkoholat besteht, weil nach Abrechnung des Natracetessigesters der Rest annähernd den Natriumgehalt des Natriumäthylates hat, so ist das noch nicht ganz stichhältig, da zweifellos noch Verunreinigungen (Farbe!) enthalten sind. Immerhin ist Natracetessigester als Hauptbestandteil auch schon von Wiegrebe erwiesen, der durch Umsetzung dieses „primären Reaktionsproduktes“ mit Chlor-ameisensäure-ester ganz dieselben Reaktionsprodukte (Carbäthoxycrotonsäure-ester und Dicarbäthoxy-acetessigester) in fast derselben Ausbeute wie aus Natracetessigester erhalten hat, aber von Scheiblers Vorschrift abgewichen ist, indem er bei der Herstellung des „primären Reaktionsproduktes“ aus Essigester und Natriumäthylat erhitzte. Auch mit Kohlendioxyd hat Wiegrebe das erhitzte „primäre Reaktionsprodukt“ schon behandelt, wobei er nach Scheiblers Formel 1 Mol. Essigester und 1 Mol. Alkohol erwarten zu dürfen glaubt, statt dessen ein klein wenig Alkohol und Acetessigester erhält, ohne sich darüber klar geworden zu sein, daß er aus Natracetessigester bei Abwesenheit von Wasser oder Alkohol nur mit einer Säure, nicht mit dem Säure-anhydrid Acetessigester in Freiheit setzen kann, aus einer Verbindung der Scheiblerschen Formel aber nur Natrium-äthyl-carbonat (er spricht von Natriumbicarbonat) und Acetessigester, nicht aber in die ätherische Lösung gehenden Alkohol erwarten kann. Er dürfte kein ganz trocknes Kohlendioxyd verwandt haben (36 Stdn. Einleitungs-Dauer), oder es hat die sehr hygroskopische Masse des „primären Reaktionsproduktes“ beim Pulverisieren Wasser aufgenommen.

Vorschrift ohne Erhitzen hergestelltem „primären Reaktionsprodukt“ mit Kohlendioxyd in Äther gab jedoch keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer solchen Verbindung. Doch auch die von Scheibler immer wieder behauptete Anwesenheit einer Essigester-Alkoholat-Verbindung $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ erwies sich als unzutreffend, da kein Essigester entstand, der durch Kohlendioxyd hätte aus ihr in Freiheit gesetzt werden müssen. Bei der Kondensation des Essigesters ist also das „primäre Reaktionsprodukt“ in der Hauptsache ein Gemisch von Natriumäthylat und Natracetessigester. Es enthält keine Verbindung der Zusammensetzung Natracetessigester + Alkohol und ebensowenig ein Additionsprodukt von Essigester und Natriumalkoholat. Auch in dem von Scheibler beschriebenen „primären Reaktionsprodukt“ bei der Claisenschen Zimtsäure-Synthese⁸⁾ aus Benzaldehyd und Essigester ist nach unseren Versuchen dies Additionsprodukt aus Essigester und Natriumäthylat, entgegen Scheiblers Meinung, nicht vorhanden.

Es war nun die Frage, ob nicht auch die eingangs erwähnten, interessanten *O*-acylierten Keten-acetale sich als Irrtum erweisen würden.

Bei der Kohlendioxyd-Zerlegung des „primären Reaktionsproduktes“ der Kondensation von Phenyl-essigester mit Benzoesäure-ester wäre das von Scheibler beschriebene kristallisierte *O*-Benzoyl-phenyl-ketenacetal zu erwarten gewesen, ebenso aus dem Produkt der Kondensation von Phenyl-essigester mit Kohlensäure-ester das von ihm hergestellte flüssige *O*-Carbäthoxyl-phenyl-ketenacetal. Scheibler verneint in diesen Fällen aber die Entstehung eines „primären Reaktionsproduktes“. Wir versuchten deshalb, die für uns interessanten Verbindungen auf dem von Scheibler angegebenen Weg⁹⁾ aus Kalium-phenyl-essigester und Benzoylchlorid bzw. Chlor-kohlensäure-ester herzustellen. Eine dritte derartige Verbindung, das *O*-Acetyl-phenyl-ketenacetal, ebenfalls von Scheibler hergestellt, ist von ihm selbst als Irrtum¹⁰⁾ erwiesen. Wir fanden, daß auch die beiden erstgenannten Verbindungen auf dem angegebenen Wege nicht darzustellen sind.

Das *O*-Benzoyl-phenyl-ketenacetal erwies sich als α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-äthylester (IV), was durch die Elementaranalyse, Äthoxylbestimmung, Spaltung mit alkohol. Kali in 2 Mol. Benzoesäure und 1 Mol. Phenyl-essigsäure, Spaltung mit etwas konz. Schwefelsäure in Eisessig oder konz. Schwefelsäure allein in 1 Mol. Benzoesäure und 1 Mol. α -Phenyl- α -benzoyl-essigsäure-ester, Spaltung mit Phenylhydrazin in 1 Mol. Benzoyl-phenyl-hydrazin und 1 Mol. 1.3.4-Triphenyl-pyrazolon-(5) (V) und Isolierung des Benzoyl-phenyl-essigsäure-anilids aus dem Reaktionsprodukt mit Anilin bewiesen wurde. Beweisend ist ferner die Hydrierung zum α, β -Diphenyl- β -benzoyloxypropionsäure-äthylester und dessen Spaltung in 1 Mol. Benzoesäure und 1 Mol. Phenyl-zimtsäure (die Oxy-säure verliert in der Hitze Wasser). Synthetisch wurde der α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-ester (das Keten-acetal) aus Benzoyl-phenyl-essigester-Enolat und Benzoylchlorid gewonnen, während das Hydrierungsprodukt, der α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-propionsäure-ester aus dem α, β -Diphenyl- β -oxypropionsäure-ester durch Benzoylieren glatt erhalten wurde. Der zunächst

⁸⁾ A. 445, 141 [1925].⁹⁾ a. a. O.¹⁰⁾ B. 63, 1562 [1930].

bei 103° schmelzende α , β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-ester ließ sich durch Erhitzen über dem Schmelzpunkt in eine 2. wohl polymorphe Form vom Schmp. 112° überführen. Eine 3. Form, offenbar die stereoisomere, die sich durch Erhitzen nicht in die andern umlagern läßt und sich durch mit Platin aktivierten Wasserstoff nicht, mit Aluminium in feuchtem Äther nur schlecht hydrieren läßt, erhielten wir durch Benzoylierung von Benzoyl-phenyl-essigester mit Benzoylchlorid und Pyridin in Chloroform. Der isomere Phenyl-dibenzoyl-essigester ist unbekannt. Der Versuch einer Synthese aus Phenyl-dibenzoyl-methan und Chlor-kohlensäure-ester führte zu *O*-Carbäthoxyl-[phenyl-dibenzoyl-methan-Enol]. Die freie Phenyl-dibenzoyl-essigsäure wurde von Japp und Lander¹¹⁾, allerdings auf undurchsichtigem Wege, erhalten und hat ganz andere Eigenschaften.

Durch Erhitzen hat Scheibler aus seinem „Keten-acetal“, also aus α , β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-ester, ein Brenzprodukt erhalten, dem er die Formel eines Enol- α -Phenyl- β -benzyl-*O*-benzoyl- β -oxy-propionsäure-lactons gibt, das unter Abspaltung von Benzoesäure-ester und Alkohol entstehen soll. Es erwies sich als die der Dehydracetsäure entsprechende Verbindung 4.6-Dioxo-2.3.5-triphenyl-5-benzoyl-[1.4-pyran-5.6-dihydrid] (VI), aus dem substituierten Acrylsäure-ester unter Abspaltung von 2 Mol. Benzoesäure-ester entstanden. Der Körper wird aber auch aus dem Benzoyl-phenyl-essigester analog der Dehydracetsäure-Bildung unter Alkohol-Abspaltung gebildet. Den Benzoyl-phenyl-essigester stellt man besser als durch Ester-Kondensation nach Scheibler¹²⁾ über den bei geänderten Molverhältnissen in brauchbarer Ausbeute erhaltenen α , β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-ester durch Abspaltung des *O*-Benzoylrestes mit konz. Schwefelsäure her.

Das substituierte Pyran-dihydrid (Brenzprodukt) ließ sich entbenzoylieren und dann acetylieren oder wieder durch Benzoylieren zurückverwandeln. Mit Ammoniak erhielten wir das entsprechende 4.6-Dioxy-2.3.5-triphenyl-pyridin. Reaktionen und Eigenschaften dieser Körper ähneln weitgehend denen des schon bekannten¹³⁾ 4.6-Dioxy-3.5-diphenyl-2-benzyl-[1.4-pyran-5.6-dihydrids] und seiner Derivate.

Daß der α , β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-ester bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kalium-phenyl-essigester an Stelle des von Scheibler gewünschten acylierten Keten-acetals entsteht, ist leicht verständlich. Der zunächst entstehende *C*-Benzoyl-phenyl-essigester, der zum Teil unverändert erhalten bleibt, wird als viel stärkere Säure in der Enolform dem übrigen Kalium-phenyl-essigester das Metall entziehen und sich in der zu erwartenden Weise mit weiterem Benzoylchlorid umsetzen.

Noch mehr als dies vermeintliche benzoylierte Keten-acetal interessierte uns nach unsern ursprünglichen Plänen das *O*-Carbäthoxyl-phenyl-ketenacetal, weil es nach der Beschreibung¹⁴⁾ die für die Existenz der nach Claisen formulierten Zwischenverbindung notwendige Eigenschaft der Natriumalkoholat-Addition haben sollte. Wir fanden, daß auch hier keine Substitution am Sauerstoff eintritt, sondern die Reaktion zwischen Kalium-

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1896, 741.

¹²⁾ B. 68, 1559 [1930].

¹³⁾ E. Wedekind, A. 378, 264 [1911].

¹⁴⁾ a. a. O.

phenyl-essigester und Chlor-kohlensäure-ester, wie zu erwarten, zum Phenyl-malonsäure-ester und dann zum Teil weiter zum Phenyl-methan-tricarbonsäure-ester führt. Was Scheibler als *O*-Carbäthoxyl-phenylketenacetal beschreibt, gewonnen durch Reinigung über ein angebliches Anlagerungsprodukt von Kaliumäthylat an dieses Keten-acetal, ist reiner Phenyl-malonsäure-ester, gereinigt über seine Kaliumverbindung, die in Gegenwart von Alkohol (s. Vorschrift) natürlich den Ester beim Einleiten von Kohlendioxyd regeneriert. Dieser Ester entfärbt soda-alkalische Permanganat-Lösung, die deshalb hier so wenig wie in allen den andern Fällen ein genügendes Identifikations-Reagens für Keten-acetale sein kann. Die Fraktion, die Scheibler als Kohlenstoff-Substitutionsprodukt, also als Phenyl-malonsäure-ester anspricht, enthält diesen im Gemisch mit Phenyl-methan-tricarbonsäure-ester. Die Ergebnisse der Verseifungsversuche Scheiblers, durch die die Sauerstoff-Substitution im einen, die Kohlenstoff-Substitution im andern Fall dargetan werden soll, erklären sich durch Abspaltung von Carbäthoxylgruppen mit Alkali-alkoholaten als Kohlensäure-diäthylester, eine Reaktion, die auch beim Methan-tetra- und -tricarbonsäure-ester beobachtet und durch die Phenyl-Substitution hier begünstigt wird. Diese Versuche lassen sich mit den gleichen Resultaten mit Phenyl-malonsäure-ester bzw. seinem Gemisch mit Phenyl-methan-tricarbonsäure-ester ausführen. Den letzteren haben schon Flürscheim und Holmes^{14a)} aus Natrium-phenyl-malonsäure-ester und Chlor-kohlensäure-ester dargestellt.

Wenn also auch in diesen Fällen eine Substitution am Sauerstoff der Ester-Enolate entgegen Scheiblers Meinung so wenig wie je bei dem ältesten Ester-Enolat, dem Natrium-malonester, gelungen ist, so ist doch an der Existenz der Ester-Enolate nicht zu zweifeln, und dieser Gewinn der Scheiblerschen Arbeiten ist gesichert, wenn diese Verbindungen auch nicht so allgemein, rein und glatt präparativ herzustellen sind, wie Scheiblers Mitteilungen das zuerst glauben machten. Denn Arndt¹⁵⁾ konnte zeigen, daß bei geeigneter Substitution der Wasserstoff der Enolform so sauer wird, daß die Hydroxylgruppe durch Diazo-methan methylierbar und so aus dem Ester-Enol ein Keten-dialkylacetal wird. Und Schlenk¹⁶⁾ stellte mit Hilfe des Triphenyl-methyl-Natriums wirklich reine Ester-Enolate her.

Was die Ester-Kondensationen und analoge Reaktionen betrifft, so ist es heute wieder so, daß zwischen den Ester-Enolaten, die wohl sehr wahrscheinlich eine Rolle bei der Umsetzung spielen (daß es die Alkali-alkoholat-Ester-Verbindungen tun, halten wir für wenig wahrscheinlich) und den Enolaten der Reaktionsprodukte (beim Essigester also dem Natracet-essigester) keine Zwischenstufe der Reaktion bekannt ist. Es gibt weder ein chemisch definiertes „primäres Reaktionsprodukt“, noch dessen Spaltung in Keten-diäthylacetal und Säure-Salz, und alle die verschiedenen Formulierungen des Reaktionsverlaufes sind mehr oder weniger einleuchtende, aber durch keine experimentellen Tatsachen gestützte Ansichten.

Vielleicht gelingt es, bei geeigneter Wahl der Ester zu beweisen, daß am α -Kohlenstoffatom des Wasserstoff verlierenden Partners doch nicht unbedingt

^{14a)} Journ. chem. Soc. London 1928, 1607.

¹⁵⁾ A. 499, 228 [1932].

¹⁶⁾ A. 487, 135 [1931]. Auch hier wurde bei der Reaktion mit Alkyl- und Acylchloriden immer nur Substitution am Kohlenstoff gefunden.

2 Wasserstoffatome verfügbar sein müssen. — So konnte S. M. McElvain¹⁷⁾ innermolekular eine Isopropylgruppe mit dem Carbäthoxyl eines substituierten Malonesters kondensieren, was er durch eine spezielle Annahme über die Art der Abspaltung des Alkohols im Reaktionsverlauf erklären zu müssen glaubt. Und Scheibler hat Isobuttersäure-ester mit Benzaldehyd kondensiert. — Trifft unsere Vermutung zu, dann lassen sich die Ester-Kondensationen als Sonderfall der Aldol-Bildung betrachten. Wir hoffen, bald darüber berichten zu können.

Fast alle Elementaranalysen dieser Arbeit (C, H, N) wurden von Laboranten nach der im hiesigen Institut ausgearbeiteten ausgezeichneten, automatischen Halbmikro- und Mikro-Verbrennungsmethode von Reihlen-Weinbrenner¹⁸⁾ ausgeführt.

Die Justus-Liebig-Gesellschaft ermöglichte die Arbeit durch die Gewährung eines Stipendiums. Die I.-G. Farbenindustrie A.-G. überließ uns Chemikalien. Außerdem wurden von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und von der Württembergischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft bewilligte Mittel verwandt. Allen sei unser herzlichster Dank gesagt.

Beschreibung der Versuche.

I) Das „primäre Reaktionsprodukt“.

a) Bei der Acetessigester-Synthese: Die Herstellung aus 1 Mol. Natriumäthylat und überschüssigem Essigester nach Scheiblers Vorschrift¹⁹⁾ (das Abdampfen des Essigesters und Alkohols fand im Rundkolben, nicht im Exsiccator statt) führte ebensowenig wie bei McElvain²⁰⁾ zu der angegebenen Ausbeute an trockenem Produkt, sondern zu einer 10—20% niedrigeren. Die Behandlung mit Kohlendioxyd in ätherischer Suspension bis zur Sättigung und die Destillation des Filtrates ergab die Abwesenheit einer Verbindung $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, da kein Essigester festzustellen war. Ebenso wenig trat eine Substanz auf, die *O*-Acetyl-ketenacetal hätte sein können. Es war nur ein wenig Acetessigester in den Äther gegangen und ein kleiner Rückstand eines braunen, hochsiedenden Öles.

b) Bei der Claisenschen Zimtsäure-Synthese²¹⁾ verlief die Prüfung auf die Essigester-Natriumäthylat-Verbindung, in gleicher Weise ausgeführt, ebenfalls negativ.

II. Das „Keten-diäthylacetal“.

Nach der Vorschrift Scheiblers¹⁹⁾ mit Kolonne arbeitend, gelangten wir zu einem Destillat, das, in der Hauptsache aus Alkohol bestehend (Jodoform-Probe, Überführung in Essigester), wegen einer geringen Beimengung von mitübergegangenem Acetessigester gegen soda-alkalische Permanganatlösung ungesättigt war und auch schwache Enol-Reaktion mit Ferrichlorid zeigte. Vergleichende Versuche ließen auf etwa 3% Acetessigester schließen. Bei vorsichtigster Destillation (1 Tropfen in 5 Sek.) verschwand die Un-

¹⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **56**, 1173 [1934].

¹⁸⁾ Chem. Fabrik **7**, 63 [1934].

¹⁹⁾ B. **66**, 428 [1933].

²⁰⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 425 [1933] u. B. **66**, 428 [1933].

²¹⁾ Scheibler u. Friese, A. **445**, 141 [1925].

gesättigtheit, bei schnellerer Destillation (1 Tropfen in der Sek.) wurde sie gesteigert. Ein Destillat von gleichen Eigenschaften wurde aus einer Mischung von 3 ccm Acetessigester und 25 ccm Alkohol erhalten. Durch kurzes Kochen von 15 ccm mit 3 Tropfen Kalilauge 1:1 und Abdestillieren verschwanden in beiden Fällen Ungesättigtheit und Enol-Reaktion. Die Rückstände wurden mit Phosphorsäure angesäuert und ergaben ein saures Destillat. Das spricht dafür, daß nur der Acetessigester die „Keten-acetal“-Eigenschaften verursacht, da die Probe auf Aldehyd nur Spuren erkennen ließ. Entstände wirklich Keten-acetal, so müßte es sich, wenn es den niedrigen Siedepunkt des Alkohols hat, auch wie dieser, trotz der Destillation mit Kolonne, in dem abgedampften Extraktions-Äther nachweisen lassen, was nicht der Fall war. Daß die Hauptmenge des nach dieser Vorschrift erhaltenen Destillates in Übereinstimmung mit Mc Elvains und Wiegrebess Befund Alkohol ist, kann nicht wundernehmen, da er (siehe Scheiblers Vorschrift) einer gesättigten wäßrigen Chlorcalcium-Lösung im Extraktionsapparat ja notwendig durch den Äther entzogen werden muß. Der Acetessigester stammt natürlich aus dem Natracetessigester des „primären Reaktionsproduktes“.

Wenn das Keten-acetal einmal herzustellen sein sollte, müßte man jedenfalls einen niedrigeren Siedepunkt bei ihm erwarten, denn die Differenz zwischen dem der Carbonylverbindung (-56°) und dem ihres Diacetals ($+78^{\circ}$) muß gegenüber der sonst üblichen Differenz von $40-80^{\circ}$ als unwahrscheinlich hoch gelten.

III) α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-äthylester
(das vermeintliche „*O*-Benzoyl-phenyl-ketenacetal“, in diesem Abschnitt kurz als „Acetal“ bezeichnet).

1) Die Analysen des nach Scheibler³⁾ hergestellten, schön krystallisierten Körpers zeigten eine andere Zusammensetzung an. Sie stimmten auf den noch unbekanntem α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-äthylester.

25.38, 27.61 mg Sbst.: 71.93, 78.32 mg CO₂, 11.90, 13.64 mg H₂O. — 0.2426 g Sbst.: 0.1521 g AgJ (Zeisel mit Phenol-Zusatz).

C₂₄H₂₀O₄ (372.16). Ber. C 77.39, H 5.42, OC₂H₅ 12.10.
Gef. „ 77.30, 77.36, „ 5.24, 5.52, „ 12.0.

Der Schmelzpunkt war der von Scheibler angegebene von 103° (Scheibler $103-104^{\circ}$). Beim Erhitzen etwas über den Schmelzpunkt tritt eine Umwandlung in eine bei 112° schmelzende, wohl polymorphe Form ein. Beim Misch-Schmp. beider Formen wurde offenbar wegen schneller Umwandlung nach Erweichung bei 100° Schmp. 112° beobachtet. Die Zusammensetzung ist unverändert.

23.31 mg Sbst.: 66.29 mg CO₂, 11.04 mg H₂O. Gef. C 77.56, H 5.21.

Die von Scheibler angeführten Analysen stimmen dagegen gut für das *O*-Benzoyl-phenyl-ketenacetal, wofür wir keine Erklärung haben.

2) Spaltungen: a) Nach dem Erhitzen mit alkoholischem Kali wurde aus dem abgeschiedenen Kaliumsalz ein Teil der Benzoesäure rein erhalten. In dem übrigen Gemisch von Benzoesäure und Phenyl-essigsäure, das sich nicht quantitativ trennen läßt, wurde aus der Äquivalentgewichts-Bestimmung der Gehalt errechnet. Es ergab sich das Molverhältnis Phenyl-essigsäure zu Benzoesäure wie 1:1.65. Das von Scheibler angegebene Verhältnis war seiner Formel entsprechend 1:1.

b) Die hydrolytische Spaltung von 3 g Substanz mit 3 Tropfen konz. Schwefelsäure und 0.2 ccm Wasser in 15 ccm siedendem Eisessig während 5 Stdn. führte zu Benzoesäure und Benzoyl-phenyl-essigester (durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert) im Molverhältnis 1:0.77, indem das Gemisch in Wasser eingegossen, mit Soda neutralisiert, ausgeäthert, dann angesäuert und wieder ausgeäthert wurde. Mit konz. Schwefelsäure von 0° verlief die Spaltung quantitativ. 3.7 g „Acetal“, fein gepulvert in 15 ccm Säure gelöst, nach 5 Min. auf 200 g Eis gegossen, mit Pottasche neutralisiert und ausgeäthert, ergaben 2.65 g rein weißen Phenyl-benzoyl-essigester (ber. 2.7 g). Nach dem Ansäuern und Ausäthern erhielt man aus der wäßrigen Lösung 1.2 g reine Benzoesäure (ber. 1.2 g).

c) Mit Phenyl-hydrazin wurde durch 5-stdg. Erhitzen auf 100° ohne Lösungsmittel, darauf Umkrystallisieren aus Alkohol, dann aus Benzol Benzoesäure-phenyl-hydrazid (Schmelzpunkt und Stickstoff-Bestimmung) und offenbar ein 1.3.4-Triphenyl-pyrazolon-(5) mit dem Schmp. 204—205° (aus Alkohol) erhalten.

45.24 mg Subst.: 3.60 ccm N (19°, 735 mm).

$C_{21}H_{16}ON_2$. Ber. N 8.98. Gef. N 8.99.

Aus Benzoyl-phenyl-essigester erhielten wir in gleicher Weise das von Wislicenus²²⁾ auch so hergestellte bekannte 1.3.4-Triphenyl-pyrazolon-(5) vom Schmp. 193—194°. Es wurde von Scheibler²³⁾ fälschlich als Benzoyl-phenyl-essigsäure-Phenyl-hydrazid beschrieben. Da wir Identität mit unserm Körper vom Schmp. 204—205° annahmen, krystallisierten wir den vom Schmp. 193—194° mehrmals aus Alkohol um. Nun stieg aber der Schmelzpunkt auf 216°, und gleiche Teile der beiden Körper gemischt hatten den Schmp. 193—194°, so daß dieser zunächst aus Benzoyl-phenyl-essigester erhaltene Körper ein Gemisch der beiden Isomeren zu sein scheint. Aus Zeitmangel gingen wir dem Grund der Isomerie nicht weiter nach.

d) Mit 4 Mol. Anilin ergaben 3.7 g „Acetal“ 1 Stde. auf 195° erhitzt nach dem Verreiben des erstarrten Produktes mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol 3.2 g eines Gemisches von offenbar Benzanilid und Phenyl-benzoyl-essigsäure-anilid, aus dem das letztere mit Benzol unter schwachem Erwärmen zum Teil herausgelöst werden konnte und nach dem Einengen, Ausfällen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus Alkohol bei 168° schmolz. Es ergab mit nach Wislicenus²⁴⁾ hergestelltem Anilid keine Depression.

3) Hydrierungen des „Acetals“ und Spaltung des Hydrierungsproduktes. a) Die ätherische Lösung von 7.5 g des α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-esters (Schmp. 103°) nahm mit Platin-Katalysator nach Adams den Wasserstoff in etwa 3 Stdn. auf, wobei der erwartete, noch unbekannte α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-propionsäure-ester in feinen Nadelchen zum größten Teil ausfiel. Aus Alkohol umkrystallisiert, schmolz er bei 170°. Ausbeute 6.5 g. Löslich in Benzol und Chloroform. Der durch Schmelzen umgelagerte Acrylsäure-ester vom Schmp. 112° ergab dasselbe Hydrierungsprodukt.

27.38, 30.41 mg Subst.: 76.93, 85.76 mg CO₂, 13.81, 15.79 mg H₂O.

$C_{24}H_{22}O_4$ (374.18). Ber. C 76.97, H 5.92.

Gef. „ 76.63, 76.91, „ 5.64, 5.8.

²²⁾ A. 436, 89, 93.

²³⁾ B. 63, 1570 [1930].

²⁴⁾ A. 436 93.

Die Spaltung von 1 g mit alkohol. Kali (1 Stde.) führte durch Wasser-Abspaltung der Oxy-säure neben Benzoesäure (0.24 g aus dem ausgefallenen Kaliumsalz) zu Phenyl-zimtsäure (roh 0.5 g aus dem Alkohol der Lösung, umkrystallisiert Schmp. 171°) also im Molverhältnis 1:1.15, wobei die rohe Zimtsäure durch etwas Benzoesäure verunreinigt gewesen sein dürfte.

b) Die Hydrierung des α , β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-esters mit amalgamiertem Aluminium in feuchtem Äther führte zu demselben Körper, jedoch in schlechterer Ausbeute und geringerer Reinheit.

4) Synthesen und Eigenschaften der Formen des α , β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-äthylesters: a) Ester vom Schmp. 103°. Aus Phenyl-benzoyl-essigester²⁵⁾ wurde unter Äther das eine Mal durch Zugabe von Kaliumpulver in der Kälte und dann 2-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade, das andere Mal durch Natriumamid unter Kochen am Rückfluß das Enolat hergestellt, zu dem unter Kühlung mit Wasser Benzoylchlorid in ätherischer Lösung nach und nach zugegeben wurde. Durch Versetzen mit wenig Wasser wurde das Alkalichlorid gelöst und dann das aus dem Äther erhaltene Reaktionsprodukt durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; Schmp. 103°. Misch-Schmelzpunkt mit dem „Acetal“ Scheiblers ohne Depression. Ausbeute an reinem Ester etwa 50% d. Th.

30.15 mg Sbst.: 85.40 mg CO₂, 14.32 mg H₂O.

C₂₄H₂₀O₄. Ber. C 77.39, H 5.42. Gef. C 77.25, H 5.31.

b) Der Ester vom Schmp. 105° dagegen wurde beim Benzoylieren des Phenyl-benzoyl-essigesters mit Benzoylchlorid und Pyridin erhalten. 5.4 g Phenyl-benzoyl-essigester wurden in 20 ccm Chloroform mit 5 ccm Benzoylchlorid und 3.5 ccm Pyridin 2 Stdn. erhitzt, wobei die Enol-Reaktion verschwand. Es wurde mit Äther verdünnt, mit Salzsäure gewaschen und im Vakuum auf dem Wasserbade das Benzoylchlorid verjagt. Der Rückstand wurde mit Methanol aufgenommen, woraus allmählich 2.5 g vom Schmp. 105° krystallisierten. Aus dem Filtrat wurde durch langsame Zugabe von Wasser unveränderter, nach öfterem Umlösen reiner Benzoylphenyl-essigester zurückgewonnen. Der Ester ist leicht löslich in Aceton.

30.15 mg Sbst.: 85.40 mg CO₂, 14.32 mg H₂O. — 0.1901 g Sbst.: 0.1175 g AgJ (Zeisel).

C₂₄H₂₀O₄. Ber. C 77.39, H 5.42, OC₂H₅ 12.10.

Gef. „ 77.25, „ 5.31, „ 11.85.

Der Körper vom Schmp. 105° ergab mit den Isomeren vom Schmp. 103° und Schmp. 112° Schmelzpunkts-Depression. Der Versuch, ihn durch 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 180° in die andern Formen umzulagern, mißlang.

c) Spaltung und Hydrierung des Esters vom Schmp. 105°. Die hydrolytische Spaltung in Eisessig mit etwas konz. Schwefelsäure und Wasser gelang nicht. Wohl aber konnten 3.7 g durch Lösen in konz. Schwefelsäure von 0° (10 Min.), Aufgießen auf Eis, Neutralisieren mit Soda und Ausäthern, Ansäuern und wieder Ausäthern quantitativ in 1 Mol. Phenyl-benzoyl-essigester (2.6 g, ber. 2.7 g) und 1 Mol. Benzoesäure (1.2 g, ber. 1.2 g) gespalten werden. Die Hydrierung mit Platin-Katalysator und Wasserstoff gelang nicht. Auch die Hydrierung von 3.7 g Substanz mit 4 g amalgamiertem Aluminium in 120 ccm feuchtem Äther ergab nach dem Auskochen des Rückstandes mit Alkohol und wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol nur 8% Ausbeute.

²⁵⁾ Hergestellt nach Scheibler, B. 63, 1559 [1930].

d) Auf einem nicht weiter verfolgten Weg der Synthese des „Acetals“ stellten wir analog dem Methylester²⁶⁾ den α, β -Dibrom- α, β -diphenyl-propionsäure-äthylester dar. Farbloses Krystallpulver, aus Alkohol Schmp. 81—82°.

31.48 mg Sbst.: 56.84 mg CO₂, 11.70 mg H₂O.
C₁₇H₁₆O₂Br₂. Ber. C 49.52, H 3.91.
Gef. „ 49.24, „ 4.15.

5) Synthese des α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-propionsäure-äthylesters (Hydrierungsprodukt des „Acetals“): 5.4 g α, β -Diphenyl- β -oxy-propionsäure-ester²⁷⁾ (7-stdg. Veresterung gibt bessere Ausbeute als die angegebene 4-stdg.) wurden mit 2 Mol Pyridin und 2 Mol Benzoylchlorid in 50 ccm Chloroform $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht, mit dem gleichen Vol. Chloroform verdünnt, mit Salzsäure gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und das Chloroform verdampft. Nach 3-maligem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Körper rein: Schmp. 169—170° und gab keine Depression mit dem Hydrierungsprodukt des „Keten-acetals“. Die Ausbeute betrug 3.2 g (43% d. Th.).

34.80 mg Sbst.: 97.92 mg CO₂, 18.71 mg H₂O.
C₂₄H₂₂O₄ (374.17). Ber. C 76.97, H 5.92.
Gef. „ 76.74, „ 6.1.

Mol.-Gew. kryoskop. in Benzol: 358.0, 358.2.

6) Herstellung des α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-esters: Zu 40 g Kaliumpulver in 500 ccm absol. Äther werden portionsweise 82 g Phenyl-essigester ($\frac{1}{2}$ Mol) gegeben. Nach 1 Stde. fügt man noch 200 ccm absol. Äther und dann das heftig reagierende Benzoylchlorid (170 g = 1.2 Mol), mit demselben Vol. Äther verdünnt, unter Wasser-Kühlung so zu, daß der Äther in schwachem Sieden bleibt. Nach 4 Stdn. wird in Wasser gegossen, durchgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet, der Äther verdampft und im Vakuum durch Erhitzen bis 135° das überschüssige Benzoylchlorid abgedampft. Nach dem Verdünnen mit 350 ccm Alkohol läßt man krystallisieren. Ausbeute 35% d. Th. = 65 g. In den Mutterlaugen ist noch etwas Ester neben Phenyl-benzoyl-essigester, Benzoesäure, Benzoesäure-ester und Phenyl-essigsäure-ester enthalten (Vakuum- und Hochvakuum-Destillation).

7) Gewinnung des α -Phenyl- α -benzoyl-essigesters: Die Ester-Kondensation nach Scheibler²⁸⁾ gibt schwer zu reinigenden Ester in mäßiger Ausbeute. Es ist deshalb vorteilhaft, ihn durch Entbenzoylierung aus dem nach obiger Vorschrift hergestellten α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-ester zu bereiten. 37 g ($\frac{1}{10}$ Mol) werden mit 150 ccm mit Eis gekühlter konz. Schwefelsäure etwa 15 Min. geschüttelt, bis sich alles gelöst hat. Die Lösung wird in 750 ccm Eiswasser unter Umrühren eingegossen. Es wird mit Äther aufgenommen, der mit Sodalösung entsäuert wird. Nach dem Abdampfen des Äthers, zuletzt durch Erhitzen auf dem Wasserbade im Vakuum, hinterbleiben 26.5 g fast reiner Ester, der, noch aus Petroläther (Sdp. 75—95°) umkrystallisiert, 25 g = 93% d. Th. ergibt. Auf Phenyl-essigester als Ausgangsmaterial berechnet, erhält man so aus 82 g 44 g reinen Phenyl-benzoyl-essigester.

²⁶⁾ R. Müller, B. 26, 662 [1893].

²⁷⁾ Iwanow, Nikolow, Bull. Soc. chim. France [4] 51, 1321.

8) Die Brenz-Reaktion des „Acetals“ ergibt eine „Dehydracet-säure“. Derivate dieser Verbindung:

a) 4.6-Dioxo-2.3.5-triphenyl-5-benzoyl-(1.4-pyran-5.6-dihydrid) (Brenzprodukt des „Acetals“): Führt man die Hitze-Zersetzung mit α, β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-äthylester nach Scheiblers Vorschrift aus, so erhält man unter Benzoessäure-ester-Abspaltung den von Scheibler als Enol- α -Phenyl- β -benzyl-*O*-benzoyl- β -oxy-propionsäure-lacton beschriebenen Körper vom Schmp. 200—201°. Bei sofortiger Anwendung des Vakuums dagegen destillierte der Ester zum größten Teil unzersetzt bei 250—270° als gelbes Öl, aus dem das durch Umlagerung entstandene Isomere vom Schmp. 112° durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gewonnen wurde. Unsere Analysen des Brenzproduktes stimmten mit denen Scheiblers überein und auf die für das Pyran berechneten Werte.

30.41 mg Sbst.: 90.40 mg CO₂, 12.46 mg H₂O.

C₃₀H₂₀O₄ (444.16). Ber. C 81.05, H 4.53.

Gef. „ 81.07, „ 4.58.

Scheibler: Gef. C 81.23, 80.87, H 4.57, 4.89. Ber. C 81.15, H 4.7. Mol.-Gew. Gef. 331, 341, 380, 341.

Die niedrigen Mol.-Gew.-Werte Scheiblers rühren wohl von Zersetzung her. Wir bestimmten es deshalb erst nach der Abspaltung des Benzoylrestes. Die Substanz war äthoxyl-frei. Die Ausbeute an Rohprodukt (18% d. Th.) war nicht über $\frac{2}{3}$ der von Scheibler angegebenen zu steigern. Ebensogut erhält man den Körper durch dieselbe Behandlung, die ja auch der Dehydracetsäure-Gewinnung nach Arndt²⁸⁾ im wesentlichen entspricht, aus Benzoyl-phenyl-essigester bei 290°, wobei Alkohol abgespalten wird. Die Substanz blieb auch nach wiederholtem Umkrystallisieren schwach gelblich.

b) 4.6-Dioxo-2.3.5-triphenyl-(1.4-pyran-5.6-dihydrid): In siedendem Eisessig mit etwas Wasser und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure tritt bei dem Brenzkörper noch keine hydrolytische Spaltung ein. Mit konz. Schwefelsäure allein ließ sich auch hier, analog den schon beschriebenen Fällen, der Benzoylrest glatt abspalten, trotzdem er nicht an Sauerstoff, sondern am Kohlenstoffatom 5 haftet, das allerdings durch 2 Ketogruppen und den Phenylrest belastet ist. Das so mit etwa 75% entstandene 4.6-Dioxo-2.3.5-triphenyl-(1.4-pyran-5.6-dihydrid) schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 236°, bildet aus farblosen, verfilzten Nadelchen bestehende voluminöse Flocken und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich.

27.74, 27.69 mg Sbst.: 82.58, 82.40 mg CO₂, 12.32, 11.43 mg H₂O.

C₂₅H₁₈O₃ (340.12). Ber. C 81.14, H 4.74.

Gef. „ 81.19, 81.16, „ 4.96, 4.61.

Mol.-Gew. nach Rast in Campher: 322, 336, 322.

Bei der Benzoylierung mit Pyridin und Benzoylchlorid entstand wieder das Brenzprodukt, wie Misch-Schmelzpunkt und Zusammensetzung bewiesen.

15.87 mg Sbst.: 47.09 mg CO₂, 7.02 mg H₂O.

C₃₀H₂₀O₄. Ber. C 81.05, H 4.53. Gef. C 80.93, H 4.94.

Der entbenzoylierte Körper scheidet mit alkohol. Kalilauge ein Kaliumsalz in verfilzten Nadelchen ab.

²⁸⁾ B. 57, 1489 [1924].

c) 4.6-Dioxo-2.3.5-triphenyl-5-acetyl-(1.4-pyran-5.6-dihydrid) wurde durch Acetylieren der entbenzoylierten „Dehydracetsäure“ (0.3 g) in Chloroform mit Acetylchlorid und Pyridin bei 15—20° in auch nach je 1-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig und aus Alkohol noch gelblichen Nadeln vom Schmp. 182° erhalten.

26.20 mg Sbst.: 75.09 mg CO₂, 11.45 mg H₂O.

C₂₅H₁₈O₄ (382.14). Ber. C 78.51, H 4.75.

Gef. „ 78.17, „ 4.88.

d) 4.6-Dioxy-2.3.5-triphenyl-pyridin erhält man aus den beiden beschriebenen Pyranen durch 3-stdg. Erhitzen auf 160° mit konz. Ammoniak im Einschmelzrohr in etwa 40% Ausbeute nach dem Umkrystallisieren aus Ameisensäure und etwas Wasser in farblosen Nadelbüscheln vom Schmp. 288—289°. Dabei konnte der vom „Brenzprodukt“ abgespaltene Benzoylrest zum Teil als Benzamid isoliert werden. Mit Ferrichlorid gibt der Körper, in Alkohol gelöst, eine tief rotbraune Färbung. Er ist leicht löslich in verd. Lauge (nach dem Benetzen mit Alkohol), Eisessig und Chloroform, in der Hitze auch leicht in Pyridin und Ameisensäure, sehr schwer löslich, auch in der Hitze, in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther, Aceton, Alkohol und Wasser.

3.775 mg Sbst.: 11.230 mg CO₂, 1.714 mg H₂O. — 5.930, 5.837 mg Sbst.: 0.225, 0.223 ccm N (29°, 741 mm), (33°, 738 mm).

C₂₃H₁₇O₂N (339.14). Ber. C 81.38, H 5.05, N 4.13.

Gef. „ 81.13, „ 5.08, „ 4.19, 4.15.

Benetzt man die Krystalle mit wenig Alkohol und löst in konz. Kalilauge, so fällt bei Zugabe von wenig Wasser das Kaliumsalz in schönen Nadeln aus.

e) 4.6-Diacetoxy-2.3.5-triphenyl-pyridin wurde durch Acetylieren des Dioxy-pyridins (0.5 g) mit Acetylchlorid und Pyridin in Chloroform bei 15—20° nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 143—144° erhalten. Es ist in der Kälte leicht löslich in Aceton, Chloroform und Eisessig, in der Hitze auch in Alkohol und Ameisensäure.

3.511 mg Sbst.: 9.860 mg CO₂, 1.637 mg H₂O. — 11.106 mg Sbst.: 0.327 ccm N (korr., 22°, 760 mm).

C₂₇H₂₁O₄N (423.17). Ber. C 76.57, H 5.00, N 3.31.

Gef. „ 76.59, „ 5.22, „ 3.40.

9) *O*-Carbäthoxyl-(phenyl-dibenzoyl-methan-Enol). Um zu dem α , α -Dibenzoyl-phenyl-essigsäure-äthylester zu kommen, also dem *C*-Isomeren unseres α , β -Diphenyl- β -benzoyloxy-acrylsäure-esters, das sich bei der Benzoylierung des Kalium-phenyl-essigesters nicht feststellen ließ, wurde Dibenzoyl-phenyl-methan²⁹⁾ (1.5 g) mit 1 g Natrium-amid in 75 ccm trockenem Benzol umgesetzt, das Ammoniak mit Wasserstoff vertrieben und das tief gelbe Natriumsalz mit 4 ccm Chlor-kohlensäure-ester am Rückfluß-Kühler bis zur völligen Umsetzung gekocht (etwa 1 Stde.). Der nach dem Abfiltrieren vom Natriumchlorid und Abdampfen des Benzols erhaltene gelbe Rückstand wurde mit Petroläther verrieben, bis er erstarrte und dann 3-mal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 139—140°. Ausbeute nach 1-maligem Umlösen 1 g. Der Körper ist leicht löslich in Benzol und Chloro-

²⁹⁾ Hergestellt nach J. Meisenheimer, B. 54, 3205 [1921].

form, in heißem Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Äther, unlöslich in Petroläther.

26.66 mg Sbst.: 75.73 mg CO₂, 12.57 mg H₂O.

C₂₄H₃₀O₄ (372.16). Ber. C 77.39, H 5.42. Gef. C 77.47, H 5.27.

Daß Substitution am Sauerstoff eingetreten ist, statt der gewünschten am Kohlenstoff, und also *O*-Carbäthoxyl-(phenyl-dibenzoyl-methan-Enol) entstanden ist, ergibt sich daraus, daß schon mit verd. Alkali Phenyl-dibenzoyl-methan zurückerhalten wird, während Japp und I,ander¹¹⁾ die Dibenzoyl-essigsäure als alkali-beständig beschrieben haben.

IV) Kalium-phenyl-essigester und Chlor-kohlensäure-ester. Das „*O*-Carbäthoxyl-phenyl-ketenacetal“ ist Phenyl-malonsäure-ester.

1) Bei der Herstellung nach Scheiblers³⁰⁾ Vorschrift fällt auf, daß die als *O*-Carbäthoxyl-phenyl-ketenacetal bezeichnete Fraktion (Sdp.₁₄ 155 bis 160°) ungefähr den in der Literatur für Phenyl-malonsäure-ester angegebenen Siedepunkt hat (Wislicenus' Angabe, Sdp.₁₄ 170—172°, erscheint gegen Ruhemann, Sdp.₁₀ 158—159°, Pickard, Sdp.₉₋₁₀ 150—153° (s. Beilstein) und Blum-Bergmann³¹⁾, Sdp.₂₁ 171°, jedenfalls zu hoch). Wir erhielten einen scharfen Siedepunkt erst nach der Reinigung über die Kaliumverbindung, während die von Scheibler als Phenyl-malonsäure-ester bezeichnete Fraktion 20—30° (191—195°/14 mm) höher siedet. Eine Äthoxylbestimmung bestätigte unsere Vermutung, daß es sich bei der letzteren offenbar um ein Gemisch von Phenyl-malonsäure-ester (38.1% OC₂H₅) und Phenyl-methan-tricarbonsäure-ester (43.9% OC₂H₅) handelt. Wir fanden bei einer Fraktion 181—190° (11 mm) 39.6% OC₂H₅.

2) Reiner Phenyl-malonsäure-ester und Scheiblers *O*-Carbäthoxy-phenyl-ketenacetal bzw. die Fraktion des Reaktionsproduktes aus Kalium-phenyl-essigester und Chlor-kohlensäure-ester, die Scheibler als solches beschreibt, haben nicht nur die gleiche Zusammensetzung, sondern auch dieselben Eigenschaften: a) Beide entfärben soda-alkalische Permanganat-Lösung. b) Beide geben nach der Vorschrift (a. a. O.) mit Kaliumäthylat eine Kaliumverbindung mit dem K-Gehalt des Kalium-phenyl-malonesters. Eine Kalium-oder Äthoxyl-Bestimmung in der recht beständigen Verbindung hätte Scheibler gezeigt, daß er diesen in der Hand hatte (14.26% K, 32.85% OC₂H₅) und nicht eine Anlagerungs-Verbindung von *O*-Carbäthoxyl-phenyl-ketenacetal und Kaliumäthylat (12.25% K, 42.33% OC₂H₅). Nach der Zerlegung mit Kohlendioxyd bei Anwesenheit von Alkohol oder mit Säuren erhält man in beiden Fällen reinen Phenyl-malonsäure-ester.

c) Die von Scheibler als charakteristisch und für die Keten-acetal-Konstitution beweisend angesehenen Spaltungsversuche mit Kaliumalkoholat führen zu den gleichen Mengen derselben Produkte, wenn man sie mit reinem Phenyl-malonsäure-ester statt des Acetals ausführt. Wir arbeiteten in dieser Weise den Versuch³²⁾ nach, in dem das „Acetal“ durch Alkoholat in der Hitze in Phenyl-essigester gespalten wird, in Wahrheit aber Phenyl-malonsäure-ester durch Abspaltung einer Carbäthoxylgruppe als Kohlen-säure-diäthylester in Phenyl-essigester übergeht. Daß die in anderen Versuchen bei Wasser-Zusatz und Temperatur-Änderungen von Scheibler

³⁰⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 139, 105.

³¹⁾ B. 65, 115 [1932].

³²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 139, 110.

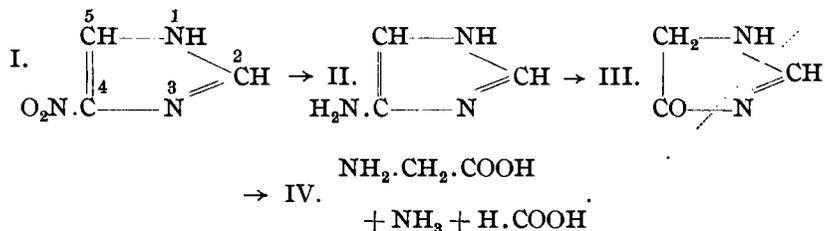
beobachteten Produkte, Kalium-äthylcarbonat, Phenyl-essigsäure und Phenyl-malonsäure, ebenfalls aus Phenyl-malonsäure-ester entstehen, ist selbstverständlich. Ebenso, daß die Hydrierungsversuche keinen Erfolg haben konnten. Endlich erübrigt es sich, der Selbsttäuschung im einzelnen nachzugehen, der Scheibler bei der 1925³³⁾ beschriebenen Umlagerung des angeblichen *O*-Carbäthoxyl-phenyl-ketenacetals durch Edelmetall-Katalysatoren in Phenyl-malonsäure-ester verfallen ist.

430. Rudolf Weidenhagen und Roland Herrmann: Über das 4(5)-Amino-5(4)-methyl-imidazol.

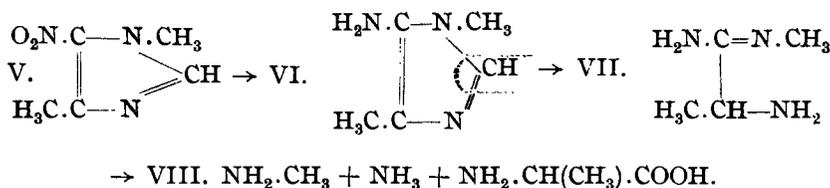
[Aus d. Biochem. Abteil. d. Instituts für Zucker-Industrie, Landwirtschaftl. Abteil. d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1935.)

Die Reduktion von 4(5)-Nitro-imidazolen mit Zinnchlorür und Salzsäure führt im allgemeinen nicht zu den entsprechenden Amino-Verbindungen. Fargher¹⁾ hat als erster beim 4(5)-Nitro-imidazol (I) selbst festgestellt, daß der Reduktion eine Hydrolyse und Ringsprengung zwischen den Stellen 1.2 und 3.4 folgt, die zur Bildung von Glycin, Ammoniak und Ameisensäure (IV) führt:



Diese Interpretation des Reaktions-Verlaufs ist später von Pyman²⁾ bestätigt worden mit dem Unterschied, daß als Zwischenprodukt nicht ein Glyoxalon (III), sondern ein Amidin (VII) angenommen wird, und zwar auf Grund der Feststellung, daß die Reduktion von 5-Nitro-1.4-dimethyl-imidazol (V) u. a. *d,l*-Alanin-*N*-methyl-amidin (VII) liefert:



³³⁾ B. 58, 1206 [1925].

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 115, 235 [1919], 117, 668 [1920].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 121, 2617 [1922].