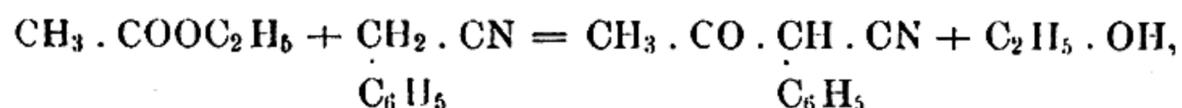


Die Phenylirung des bei den β -Ketonsäureestern und dem Malonester in der α -Stellung zur Carbäthoxylgruppe befindlichen Methylenrestes, auf dem Weg der gewohnten Estersynthesen, versagt bekanntlich in Folge der geringen Beweglichkeit der am Benzolkern sitzenden Halogenatome. Zur Gewinnung des Phenylacetessigesters, und des aus diesem durch die »Kohlenoxydspaltung« entstehenden Phenylmalonesters, wurde von W. Wislicenus eine andere Methode, die der Condensation von Oxalester mit Phenylacetessigester unter dem Einfluss von Natriumäthylat angewandt.

Versuche, den α -Phenylacetessigester auf ähnliche Weise zu erhalten, führen zu keinem befriedigenden Resultat. Der Grund hierfür dürfte in einer allzu grossen Neigung sowohl des Essigesters, wie des Phenylacetessigesters, sich mit sich selbst zu condensiren, liegen, wodurch je nach Temperatur und Concentrationsverhältnissen, beträchtliche Mengen Acetessigester, neben dem von Volhard beschriebenen Diphenylacetessigester¹⁾ und anderen hoch siedenden, schwer trennbaren Oelen entstehen, unter denen sich allerdings auch geringe Mengen des α -Phenylacetessigesters befinden. Keine besondere Schwierigkeit bietet die Darstellung des gewünschten Körpers nach einer von dem obigen Verfahren etwas verschiedenen Methode, welcher die Condensationsfähigkeit von Säureestern mit Benzylcyanid zu Grunde liegt. Die Methylengruppe des Letzteren ist durch die Nachbarschaft der negativen Phenyl- und Cyan-Reste befähigt, sich mit Essigester unter Alkoholaustritt zu vereinigen. Aus dem so entstehenden Acetobenzylcyanid, dem Nitril der α -Phenylacetessigsäure,



lässt sich deren Ester durch alkoholische Salzsäure ziemlich glatt darstellen.

Acetobenzylcyanid. Die oben formulirte Condensation verläuft bei Anwesenheit von einem Molekül Natriumäthylat in einem molekularen Gemisch der beiden Substanzen; die Ausbeute bleibt sich ziemlich gleich, ob in absolut ätherischer oder alkoholischer Lösung, bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur gearbeitet wird. Gewöhnlich wurde folgendermaassen verfahren: 11.5 g Natrium, in der zehnfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, wurden in einem Kolben am Rückflusskühler mit einem Gemenge von 44 g trockenem Essig-

ester und 58.5 g Benzylcyanid versetzt. Es tritt sofort Erwärmung und Erstarren zu einer gelatinösen Masse ein. Das Reaktionsgemisch wird sodann noch 1–2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei es sich in einen gelben, grobkörnigen Krystallbrei verwandelt, und nun mehrere Stunden sich selbst überlassen. Nachdem das gebildete Natriumsalz durch Uebergiessen mit Wasser gelöst und unverändertes Benzylcyanid durch einmaliges Ausäthern entfernt worden ist, wird es durch verdünnte Schwefelsäure, oder besser noch durch Einleiten eines kräftigen Kohlensäurestroms zerlegt. Hierbei scheidet sich das Acetobenzylcyanid in öligen Tröpfchen ab, die sehr bald, besonders beim Abkühlen, zu weissen Krystallen erstarren. Am besten entzieht man das Product dem Wasser durch mehrmaliges Ausäthern u. s. w. Der Aether hinterlässt nach dem Verdunsten das Keton als dickes, schwach gelblich gefärbtes Oel, welches leicht durch Einstellen in Eiswasser zur Krystallisation gebracht werden kann. Das auf obige Weise erhaltene Acetobenzylcyanid ist von blendend weisser Farbe und nahezu rein. Die Ausbeute kommt ungefähr der Menge des angewandten Benzylcyanids gleich, ist also 65–70 pCt. der Theorie.

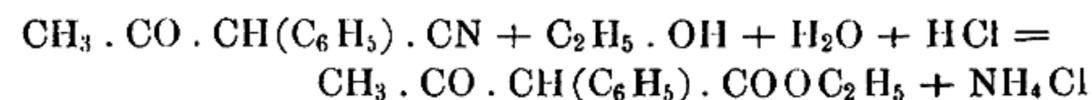
$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$. Ber. C 75.5, H 5.6, N 8.8.

Gef. » 75.7, » 5.6, » 8.7.

Die Substanz ist äusserst leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, löst sich dagegen schwer bzw. garnicht in Petroläther, Ligroin und Wasser. Am besten lässt sie sich aus verdünntem Alkohol, oder einem Gemisch von Essigester und Ligroin umkrystallisiren. Auf diese Weise gereinigt, schmilzt der Körper bei 90°.

Mit Wasserdämpfen ist das Keton flüchtig. Durch verdünnte Natronlauge oder Sodalösung wird es leicht aufgenommen und durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid schwach moosgrün gefärbt.

Die Ueberführung des Acetobenzylcyanids in den α -Phenylacetessigester, lässt sich entsprechend der Gleichung



durch Einleiten gasförmiger Salzsäure, in die ein Aequivalent Wasser enthaltende alkoholische Lösung des Ketons erreichen. Die Ausbeute ist nach diesem Verfahren jedoch eine höchst unzulängliche, und es konnten trotz verschiedener Abänderungen der Bedingungen nur geringe Mengen des Esters erhalten werden. Die Ursache des unbefriedigenden Verlaufs der Reaction dürfte zweifellos in der gleichzeitigen Anwesenheit von Wasser und Salzsäure im Reaktionsgemisch zu suchen sein. Das noch nicht chemisch gebundene Wasser wirkt bei Gegenwart der Säure verseifend auf einen Theil

¹⁾ Ann. d. Chem. 296, 1.

des schon gebildeten Esters, denselben der »Ketonspaltung« unterwerfend. Diese Annahme wird durch das Vorhandensein von beträchtlichen Mengen Benzylmethylketon, dessen Entstehung sich nur auf obige Weise erklären lässt, in dem bei der Fractionirung des α -Phenylacetessigesters erhaltenen Verlauf gestützt.

Um diese störenden Bedingungen möglichst zu beseitigen, ist es zweckmässig, den Vorgang in die ihm zu Grunde liegenden zwei Stufen zu trennen, deren erste in der Ueberführung des Cyanids unter Wasserausschluss in den salzsauren Imidoäther, die zweite in der Zerlegung des Letzteren, durch Wasser bei Abwesenheit von freier Säure besteht. — Z. B. wurden 30 g Acetobenzylcyanid in der doppelten Menge möglichst absoluten Alkohols gelöst, und dann bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Kühlung durch Eiswasser, ein kräftiger Strom scharf getrockneter Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 8—10-stündigem Stehen wurde die Operation zur Vervollständigung wiederholt. Hierauf wurde die stark saure alkoholische Lösung durch mehrtägiges Stehen im Vacuum-Exsiccator über Kali oder Natronkalk möglichst vollständig von überschüssiger Säure befreit. Der zurückbleibende, nahezu klare Syrup wurde sodann mit ca. 100 ccm absolutem Alkohol aufgenommen, mit der berechneten Menge Wasser versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt. Schon nach wenigen Minuten tritt die Zersetzung des salzsauren Imidoäthers unter reichlicher Salmiakabscheidung ein. Nachdem noch ungefähr eine Stunde erhitzt war, wurde in Wasser gegossen, der abgeschiedene Ester durch Aether extrahirt und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen.

Die Hauptfraction, welche zum grössten Theil aus dem erwarteten α -Phenylacetessigester bestand, ging bei einem Druck von 11 mm zwischen 135 und 150° über. Die Menge des so erhaltenen Rohproductes betrug 20 g, also immerhin nur 50—55 pCt. der von der Theorie verlangten Ausbeute. Der Grund hierfür liegt zweifellos in der leichten Spaltbarkeit des Esters.

Durch wiederholte Fractionirung gereinigt, liegt der Siedepunkt des α -Phenylacetessigesters bei 11 mm Druck zwischen 145 und 147°. Bei gewöhnlichem Druck erhitzt, erleidet er starke Zersetzung.

$C_{12}H_{14}O_3$. Ber. C 69.9, H 6.8.

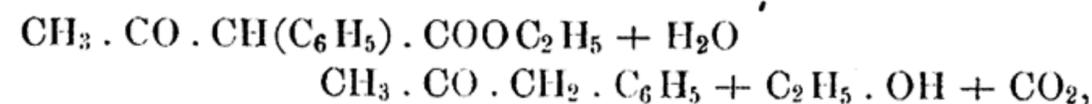
Gef. I. » 70.1, II. 69.8, I. » 6.6, II. 6.9.

Die Substanz ist ein wasserklares, stark lichtbrechendes Oel, welches sich in überschüssigen Alkalien ziemlich leicht löst. Ein Tropfen des Esters, mit viel Alkohol verdünnt, giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensiv dunkelvioletten Färbung.

Die Constitution ergibt sich aus der Synthese, sowie der Säure- und Keton-Spaltung.

Die Säurespaltung lieferte als Endproducte Essigsäure und Phenylessigsäure. Es wurden zu diesem Zweck 10 g des Esters mit einer Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Alkohol versetzt und auf dem Wasserbad erwärmt, bis nahezu neutrale Reaction eingetreten war. Hierauf wurde in Wasser gegossen, und durch einmaliges Ausäthern eventuelle Schmierer entfernt. Nach dem Ansäuern schied sich ein Oel ab, welches, isolirt, bald krystallinisch erstarrte, saure Reaction zeigte und sich durch Schmp. 76°, wie Sdp. 263—265° als Phenylessigsäure erwies. Die gebildete Essigsäure wurde in der wässrigen Lösung nachgewiesen.

Mehrere Stunden mit 10-procentiger Schwefelsäure erhitzt, erleidet der α -Phenylacetessigester die Ketonspaltung. Zu diesem Zweck wurde gekocht, bis keine Kohlensäureentwicklung mehr bemerkbar, und ein Tropfen des in der verdünnten Säure suspendirten Oeles in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid keine Färbung mehr zeigte. Das durch Kohlensäure- und Alkohol-Abspaltung entstandene Benzylmethylketon,



wurde durch Ueberführung in sein von Trenkler¹⁾ beschriebenes Hydrazon identificirt. Der Schmelzpunkt des Letzteren wurde, wie schon O. v. Miller und Rohde²⁾ angeben, bei 85° und nicht, wie Trenkler anführt, bei 83° gefunden.

$C_{15}H_{16}N_2$. Ber. N 12.5. Gef. N 12.5.

Die Natriumverbindung des α -Phenylacetessigesters, entsteht beim Auflösen der berechneten Menge Natriumdraht, in einer ca. 20-procentigen, absolut ätherischen Lösung des Esters. Anfangs bleibt das Gemisch klar; nach einiger Zeit jedoch scheidet sich das weisse Salz in Gestalt derber Kryställchen ab. Rasch filtrirt und getrocknet, stellt es ein äusserst hygroskopisches Pulver dar.

Das Salz ist in Alkohol sehr leicht löslich und wird auch von kaltem Aether und Benzol in beträchtlicher Menge aufgenommen. In Wasser gelöst, erleidet es eine hydrolytische Spaltung, indem sich die anfangs klare Lösung schon nach wenigen Secunden unter Abscheidung des freien Esters in Form feiner Tröpfchen trübt. Nach mehrstündigem Stehen hat sich der grösste Theil desselben ausgeschieden. Kupferacetat fällt aus der Lösung des Natriumsalzes eine schmierig dunkelgrüne Kupferverbindung, welche bis jetzt nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Mit Phenylhydrazin vereinigt sich der α -Phenylacetessigester, wie zu erwarten, unter Bildung eines Hydrazons. Am zweckmässigsten

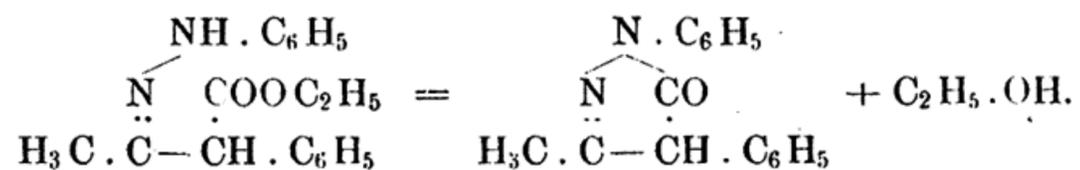
¹⁾ Ann. d. Chem. 248, 110.

²⁾ Diese Berichte 23, 1074.

mischt man molekulare Mengen der beiden Substanzen in concentrirt alkoholischer Lösung, unter gleichzeitiger Eiskühlung. Das nach einigen Stunden sich abscheidende Hydrazon stellt nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol blendend weisse Nadeln dar, welche sich an der Luft bald oberflächlich gelb färben. Die Substanz schmilzt bei 104°.

$C_{18}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.6.

Beim Erhitzen für sich auf 170°, oder auch durch halbstündiges Kochen mit Eisessig, findet unter Alkoholaustritt Ringschluss statt.



Das so entstandene 1-Phenyl-3-methyl-4-phenyl-5-pyrazolon krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Eisessig in weissen Nadelchen, die bei 196° schmelzen.

$C_{16}H_{14}N_2O$. Ber. N 11.2, N 11.1.