

216. George G. Henderson: Ueber Triphenylcarbinmalonsäureester und β -Triphenylpropionsäure.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch Allen und Kölleker¹⁾ liess Professor Wislicenus die Körper studiren, welche bei der Einwirkung von Triphenylcarbinbromür auf Natracetessigester entstehen. Die dort beobachteten eigenthümlichen Verhältnisse machten ihm die Untersuchung auch der Umsetzung des Bromürs mit Natriummalonsäureester, erwünscht und so übernahm ich die Ausführung der betreffenden Arbeit. Da dieselbe durch meine Verpflichtungen in England auf ein Semester unterbrochen werden muss, so ziehe ich vor, die Ergebnisse ihres ersten Theiles schon jetzt zu veröffentlichen, um mir die Vollendung zu sichern.

Fügt man zu in Aether suspendirtem Natriummalonsäureester die äquivalente Menge Triphenylcarbinbromür in absolut ätherischer Lösung, so scheidet sich unter schwacher Wärmeentwicklung Bromnatrium aus. Nach Vollendung der durch gelindes Erwämen unterstützten Reaction wird die ätherische Lösung vom Salzschlamm abfiltrirt und dieser einigemal mit reinem Aether ausgewaschen. Die vereinigten ätherischen Flüssigkeiten werden dann abdestillirt und hinterlassen ein zähes, orangegelb gefärbtes Oel, aus welchem sich beim Stehen einige Krystalle abscheiden. Zusatz des gleichen Volums an absolutem Alkohol vermehrt ihre Menge beträchtlich; immerhin erreicht dieselbe nur verhältnissmässig geringen Betrag, denn weitaus der Haupttheil des Productes bildet eine zähe Masse, welche auch bei langem Stehen mit oder ohne Alkohol keine Spur von Krystallen mehr liefert.

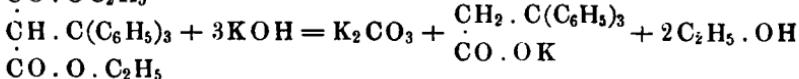
Bedeutend besser wird die Ausbeute an letzteren, wenn man in ungekehrter Ordnung zur ätherischen Lösung des Triphenylcarbinbromürs den Natriummalonsäureesterbrei portionenweise hinzusetzt. Der Rückstand der abfiltrirten Aetherlösung erstarrt dann nach Zusatz von Alkohol zu einem Magma derselben Krystalle, welche bei der ersten Behandlungsweise nur in geringer Menge entstehen. Durch Umkrystallisiren aus siedendem absolutem Alkohol erhält man das Product leicht rein in schimmernden, feinen Nadelchen, welche bei 133.5° schmelzen und bei der Verbrennung 77.39 und 77.56 pCt. Kohlenstoff und 6.51 und 6.58 pCt. Wasserstoff ergaben. Hieraus berechnet sich die Formel des Triphenylcarbinmalonsäureesters, $\text{CH}(\text{C}_{19}\text{H}_{15})(\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5)_2$ oder $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$, welche 77.61 pCt. Kohlenstoff und 6.47 pCt. Wasserstoff verlangt.

Bei zwei- bis dreistündigem Kochen dieses Esters mit alkoholischer Kalilösung wird derselbe vollständig verseift. Nach dem Verdampfen des Alkohols löst sich die Salzmasse in Wasser klar auf und erst beim Uebersättigen mit Salzsäure scheidet sich unter Aufbrausen ein

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 227, 107.

weisser Körper in Flocken ab, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser aus siedend alkoholischer Lösung in bei 177° schmelzenden Krystallen gewonnen wird. Dieselben sind kaum löslich in Wasser, leichter in Weingeist und sehr leicht in Aether. Die Analysen führten zur Formel C₂₁H₁₈O₂, welche 83.44 pCt. Kohlenstoff und 5.96 pCt. Wasserstoff verlangt. Gefunden wurden 83.21 und 83.42 pCt. Kohlenstoff und 6.12 und 6.14 pCt. Wasserstoff.

Es liegt demnach hier die β-Triphenylpropionsäure vor, welche aus dem ursprünglichen Ester nach der Gleichung



entstanden sein muss. In der That lässt die alkoholische Lösung schon bei der Verseifung reichliche Mengen von kohlensaurem Kalium fallen.

Durch Neutralisation der Säure mit Aetznatron wird das in Wasser leicht lösliche, in farblosen Nadeln krystallisirende Natriumsalz gewonnen. Dasselbe liefert, nachdem es im Vacuum ohne Zersetzung getrocknet ist, bei 110° 5.31 pCt. Wasser und hinterlässt nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure eine Menge Natriumsulfat, welche einem Natriumgehalte von 6.66 pCt. entspricht. Seine Zusammensetzung wird daher durch die Formel C₂₁H₁₇NaO₂ + H₂O ausgedrückt, welche 5.28 pCt. Krystallwasser und 6.74 pCt. Metall verlangt.

Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung des Natriumsalzes lässt einen weissen, krystallinischen Niederschlag des Baryumsalzes entstehen, das sich auch in heissem Wasser nur schwer löst, aus diesem aber in zarten Nadeln anschießt. Die Analyse ergab die Formel (C₂₁H₁₇O₂)₂Ba + H₂O, denn es verlor das Salz bei 105° 2.40 pCt. Wasser und gab beim Abrauchen mit Schwefelsäure eine 17.95 pCt. Baryum entsprechende Menge von Baryumsulfat (berechnet 2.37 pCt. und 18.09 pCt.).

Aus der Natriumsalzlösung fällt Silbernitrat das in Wasser vollkommen unlösliche Silbersalz in mikroskopischen Nadelchen, welche sich am Lichte nur langsam färben. Dasselbe gab bei der Verbrennung 61.47 und 61.32 pCt. Kohlenstoff, 4.30 und 4.39 pCt. Wasserstoff und 26.27 und 26.25 pCt. Silber, während die Formel des triphenylpropionsauren Salzes 61.61 pCt. Kohlenstoff, 4.16 pCt. Wasserstoff und 26.41 pCt. Silber verlangt.

Neben dem Triphenylcarbinmalonsäureester entsteht in sehr geringer Menge eine auch in siedendem Alkohol fast unlösliche krystallinische Substanz, welche der zweifach triphenylcarbinsubstituierte Malonsäureester zu sein scheint.