

Die Absorptionsmessungen wurden in bekannter Weise ausgeführt<sup>1)</sup>; um den Einfluß des Lösungsmittels (Alkohol) gering zu machen, wurden möglichst geringe Schichtdicken angewendet.

Die Messungen am Stilben stimmen mit denen von Crymble, Stewart und Wright<sup>2)</sup> sowie von Stobbe und Ebert<sup>3)</sup> ungefähr überein. Nach meinen Beobachtungen besitzt Dibenzyl mehrere schmale Banden, während Stobbe und Ebert ein weniger differenziertes Absorptionsspektrum finden; ganz abweichend ist die Messung von Crymble, Stewart und Wright, die wahrscheinlich mit einem sehr unreinen Präparat von Dibenzyl gearbeitet haben. Die Versuche werden nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

### 37. Wilhelm Wislicenus und Karl Eble: Desmotrope Formen bei Oxalessigester-Derivaten, insbesondere beim Diphenyl-methyl-oxalessigester oder Oxal- $\beta$ - $\beta$ -diphenyl propionsäureester.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 8. Januar 1917.)

Oxalessigester ist noch nicht in desmotrope Formen zerlegt worden. Die scheinbare Isomerie, welche Michael und Murphy<sup>4)</sup> beim Oxalessigsäure-dimethylester gefunden zu haben glaubten, und die sich lediglich auf Schmelzpunktsunterschiede gründete, ist inzwischen als nicht vorhanden nachgewiesen worden<sup>5)</sup>. Der Versuch, zwei Formen durch die verschiedene Art des Ansäuerns der Natriumverbindung (allmählicher Säurezusatz und plötzliches Übersäuern) zu erhalten, ist im hiesigen Laboratorium stets ergebnislos gewesen. Es fiel immer nur ein und derselbe Niederschlag aus, der in einem Röhrchen aus gewöhnlichem Glase den Schmp. 74–76° zeigte. Bei den Estern der Oxalessigsäure ist die Enolform so stark begünstigt, daß die Aussicht, eine Ketoform zu isolieren, nicht groß ist. Dies geht namentlich aus den physikalisch-chemischen Untersuchungen von Brühl<sup>6)</sup>, Drude<sup>7)</sup> und Hantzsch und Meinke<sup>8)</sup>, sowie den chemischen Unter-

<sup>1)</sup> S. z. B. Ley, Konstitution und Farbe, 1911.

<sup>2)</sup> B. 43, 1188 [1910].

<sup>3)</sup> B. 44, 1289 [1911].

<sup>4)</sup> B. 39, 203 [1906].

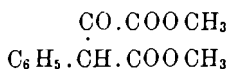
<sup>5)</sup> Hantzsch, B. 48, 1419 [1915]; Dieckmann, B. 49, 2213 [1916].

<sup>6)</sup> B. 27, 2378 [1894]; J. pr. 50, 176 [1894].

<sup>7)</sup> B. 30, 940, 952 [1897].

<sup>8)</sup> A. 405, 316, Anm. [1914]; B. 48, 1407 [1915].

suchungen von Wohl<sup>1)</sup>, Kurt H. Meyer<sup>2)</sup> und Scheiber und Herold<sup>3)</sup> hervor. In Lösungen stellen sich Gleichgewichte zwischen Enol- und Ketoform ein. Die quantitativen Bestimmungen der Lage dieser Gleichgewichte von Kurt H. Meyer und von Hantzsch haben das auffallende Ergebnis gehabt, daß in alkoholischen Lösungen die sonst so stark vorwaltende Enolform in ungewöhnlichem Maße zurücktritt. W. Dieckmann (a. a. O.) knüpft daran die Vermutung, daß es sich dabei nicht um ein reines Keto-Enol-Gleichgewicht handle, sondern daß sich der Alkohol an der Reaktion beteilige. Dies ist nun in der Tat so. Hr. G. Koken hat im hiesigen Laboratorium nachgewiesen, daß man ein Additionsprodukt von Methylalkohol an Oxalessigsäure-dimethylester darstellen kann, wenn man so verfährt, wie es kürzlich für den Formyl-phenyl-essigsäuremethylester angegeben worden ist<sup>4)</sup>. Daß die Möglichkeit einer Alkoholaddition die chemischen wie auch die physikalischen Methoden zur Bestimmung der Keto-Enol-Gleichgewichte in diesen Lösungsmitteln unsicher macht, ist a. a. O. (S. 221) schon hervorgehoben worden. Nach bisherigen Erfahrungen ist es allerdings nur in Ausnahmefällen möglich, solche Additionsprodukte wirklich zu fassen. — Wenn nun beim Oxalessigester die Enolform viel zu begünstigt ist, um die Ketoform bei gewöhnlicher Temperatur<sup>5)</sup> rein zu gewinnen, so konnte bei Abkömmlingen, die in der Methengruppe durch einen größeren Kohlenstoffrest substituiert sind, eine Steigerung der Beständigkeit der Ketoformen erwartet werden<sup>6)</sup>. Um aber die desmotropen Formen leicht isolieren zu können, mußten Substanzen gesucht werden, die bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Es wurde aus diesem Grunde zuerst der Phenyl-oxalessigsäure-dimethylester,



dargestellt. Es zeigte sich aber, daß diese Substanz ölig ist. Dagegen konnte in dem Kondensationsprodukt von Oxalsäure-diäthylester und  $\beta$ . $\beta$ -Diphenyl-propionsäure-äthylester ein Körper von den gewünschten Eigenschaften erhalten werden.

Dieser »Oxal- $\beta$ . $\beta$ -diphenyl-propionsäure-diäthylester« oder »Diphenyl-methyl-oxalessigsäure-diäthylester« läßt sich

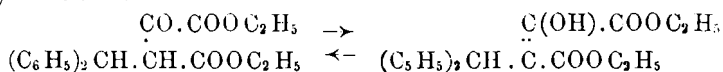
<sup>1)</sup> B. 40, 2284 [1907].    <sup>2)</sup> B. 45, 2860 [1912].    <sup>3)</sup> A. 405, 16 [1914].

<sup>4)</sup> W. Wislicenus, A. 413, 211, 238 [1916].

<sup>5)</sup> Bei sehr tiefen Temperaturen würde nach Knorrs bekannten Arbeiten die Aussicht größer sein.

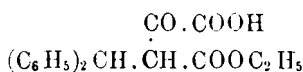
<sup>6)</sup> Vergl. hierzu Kurt H. Meyer, B. 45, 2850 [1912].

sowohl in die Keto- wie auch in die Enolform überführen, welche beide krystallisieren.



Bemerkenswert ist, daß hier im Gegensatz zum Oxalessigester die Ketoform in Bezug auf ihre Beständigkeit begünstigt ist. Sie schmilzt bei 60—61°, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, gerade abgeschnittenen Stäbchen, gibt keine Eisenchloridreaktion und addiert Brom nicht. In Sodalösung löst sie sich nur äußerst langsam unter teilweiser Verseifung. Die Enolform dagegen bildet Blättchen aus Benzol und Petroläther, schmilzt bei 99—101°, ist in Petroläther schwerer löslich als die Ketoform, wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt, addiert Brom und löst sich leicht und schnell in Sodalösung. Beim Liegen an der Luft geht sie langsam, beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol schnell in die Ketoform über. Man erhält die Ketoform direkt, wenn man die frisch bereitete wäßrige Lösung der Kaliumverbindung mit Kohlendioxyd behandelt (also ganz allmählich ansäuert), die Enolform aber bei plötzlichem Übersäuern, am besten in der Weise, daß man die Lösung der Kaliumverbindung in überschüssige gekühlte Schwefelsäure unter Umrühren einlaufen läßt. Wenn die bei gewöhnlicher Temperatur unbegrenzt beständige Ketoform einige Zeit über den Schmelzpunkt erhitzt wird, so bildet sich in der Schmelze ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen heraus. Die darin enthaltene Enolform kann man mit Hilfe der Eisenchloridreaktion nachweisen, beim Abkühlen verschwindet sie aber wieder in ganz kurzer Zeit.

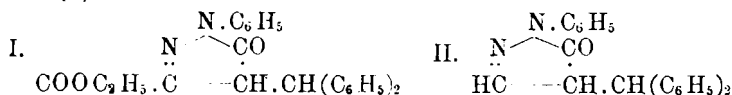
Die Kaliumverbindung des Oxal-diphenyl-propionsäureesters wird in Berührung mit Wasser leicht an einer der Estergruppen verseift, wobei ein Salz des Mono-äthylesters entsteht. Die daraus in Freiheit gesetzte Carbonsäure hat die Formel



und ist die Ketoform, wie der Mangel der Eisenchloridreaktion beweist. Da aber die mit Eisenchlorid versetzte alkoholische Lösung im Laufe weniger Minuten eine tief blauviolette Farbe annimmt, so muß sie unter der umlagernden Wirkung des Eisenchlorids leicht in eine Enolform übergehen.

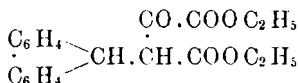
Im übrigen verhält sich der Oxal- $\beta,\beta$ -diphenyl-propionsäureester wie Oxalessigester. Er erleidet beim Kochen mit überschüssiger Lauge die »Säurespaltung« und gibt Oxalsäure und Diphenyl-propionsäure. Die »Ketonspaltung« ließ sich freilich nicht ver-

wirklichen, dagegen verläuft die Abspaltung von Kohlenoxyd beim Erhitzen ganz glatt. Phenylhydrazin liefert ein Additionsprodukt, das leicht unter Wasserabscheidung in das Phenylhydrazon übergeht. Dieses verliert beim Erhitzen Alkohol und verwandelt sich in den 1-Phenyl-4-diphenylmethyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure-ester (I.).



Das entsprechende 1-Phenyl-4-diphenylmethyl-5-pyrazolon (II.) kann man aus dem Monoäthylester mit Phenylhydrazin darstellen, wobei sich außer Alkohol auch Kohlendioxyd abspaltet. Diese Reaktion bildet zugleich den Beweis für die oben angeführte Formel des Monoäthylesters, d. h. dafür, daß die Verseifung zuerst an der Carbäthoxylgruppe des Oxalsäurerestes eintritt.

Schließlich wurde Oxalsäureäthylester auch mit  $\beta$ -Diphenylen-propionsäureester (Fluoren-essigsäureester) kondensiert. Der Oxal- $\beta$ -diphenylen-propionsäure-diäthylester:



wurde nur in der Ketoform isoliert (Schmp. 86—88°). Die Enolform, die beim Übersäuern der wäßrigen Lösung der Kaliumverbindung zuerst ausfällt, wie die braunrote Eisenchloridreaktion erweist, geht schon beim Umkrystallisieren aus Benzol und Petroläther in die Ketoform über. Ihre Beständigkeit ist mithin noch geringer als beim Oxal-diphenyl-propionsäureester.

### Versuche.

$\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-propionsäure und ihr Äthylester,  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.CH.CH<sub>2</sub>.COOH.

Die  $\beta$ , $\beta$ -Diphenyl-propionsäure wird am besten nach den Angaben von Eijkman <sup>1)</sup> und von Czerny <sup>2)</sup> dargestellt. Es wurden 50 g gepulvertes Aluminiumchlorid in eine Lösung von 30 g Zimtsäure in etwa 300—350 g Benzol langsam eingetragen. Wurde dabei die Temperatur immer unterhalb 10° gehalten, so war die Ausbeute fast die berechnete. Auch für die Darstellung des Äthylesters benutzten wir das Verfahren von Czerny, wonach die Säure in absolutem Alkohol, dem 10% rauchende Schwefelsäure zugesetzt waren, mit Chlorwasserstoff ausgiebig behandelt wird. Das Rohpro-

<sup>1)</sup> C. 1908, II, 1100. <sup>2)</sup> Dissert., Halle 1912, S. 19.

dukt erstarrte aber niemals. Wir reinigten den Ester durch Destillation bei vermindertem Druck (Sdp. 190–193° bei 12 mm Druck). Das farblose, dickflüssige Öl erstarrte in einem Kältegemisch zu langen, farblosen Nadeln. Aus heißem Petroläther krystallisieren ebenfalls Nadeln vom Schmp. 22–23°. Genau dieselben Eigenschaften fanden wir bei einem nach Henderson<sup>1)</sup> aus dem Silbersalz der Säure mit Jodäthyl gewonnenen Präparat. Der bisher in der Literatur angegebene Schmp. 63° ist danach unrichtig.

0.1765 g Sbst.: 0.5175 g CO<sub>2</sub>, 0.1110 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.3, H 7.1.

Gef. » 80.0, » 7.1.

### Kondensation von Oxalsäure-diäthylester mit $\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure-äthylester.

Die Kondensation von Oxalester mit  $\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure-ester mittels metallischen Natriums oder mit alkoholfreiem Natriumäthylat gibt unbefriedigende Ausbeuten. Besser ist die Anwendung von Kaliumäthylat.

3.9 g Kalium (von der Kruste befreit<sup>2)</sup>) wurden in 12 g absolut wasserfreiem Alkohol und 120 g über Natrium getrocknetem Äther durch gelindes Erwärmen am Rückflußkühler und unter Abhaltung von Feuchtigkeit gelöst. Zu der abgekühlten Lösung wurden 15 g säurefreier Oxalsäure-diäthylester und nach einer Viertelstunde 25.4 g  $\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäureäthylester hinzugegeben. Die Reaktion braucht viel Zeit, selbst beim Erwärmen. Man läßt am besten einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen und erwärmt dann am Rückflußkühler. Wenn sich erst einige Krystalle der Kaliumverbindung ausgeschieden haben, schreitet die Krystallisation etwas rascher fort. Zum Schluß stellt man das Reaktionsgefäß in Eis, um die Abscheidung zu vervollständigen.

Die Kaliumverbindung bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Stäbchen, die bei etwa 200° unter Zersetzung schmelzen.

0.8241 g Sbst.: 0.1837 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.8059 g Sbst.: 0.1760 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>O<sub>5</sub>K. Ber. K 10.0. Gef. K 10.0, 9.8

In Benzol und Äther ist sie schwer, in Alkohol und in Essigester sehr leicht löslich. Aus letzterem krystallisiert sie wieder in den gleichen Stäbchenformen. In wenig Wasser löst sie sich klar mit deutlich alkalischer Reaktion, beim Verdünnen trübt sich die Flüssigkeit durch Hydrolyse. Gegen Feuchtigkeit und feuchte Lösungsmittel ist sie sehr empfindlich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid sofort tief violettrot gefärbt; die Färbung geht aber bald in Gelbbraun über. Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge wurde mit

<sup>1)</sup> Soc. 59, 734 [1891].

<sup>2)</sup> B. 46, 3398, Anm. [1913].

Wasser durchgeschüttelt. Die ätherische Schicht enthält noch ungefähr den vierten Teil des Diphenyl-propionsäureesters, der sich nicht umgesetzt hat; aus der wäßrigen Schicht kann man durch Ansäuern einige Prozente des freien Oxal- $\beta$ - $\beta$ -diphenyl-propionsäureesters gewinnen. Die gesamte Ausbeute an diesem Reaktionsprodukt betrug 70—75 % der theoretischen Menge, wovon der Hauptteil in Form der Kaliumverbindung gewonnen wurde.

Enolform des Oxal- $\beta$ - $\beta$ -diphenyl-propionsäure-  
diäthylesters.

Eine kalt bereitete Lösung von frischer Kaliumverbindung in 10 g Wasser wurde unmittelbar nach der Lösung in 30 ccm 30-prozentiger Schwefelsäure unter starker Kühlung einturbiniert. Die farblose, zunächst etwas schmierige Masse wurde sofort auf Tonscherben getrocknet und konnte in der Weise umkrystallisiert werden, daß in möglichst wenig Benzol bei Zimmertemperatur gelöst und dann Petroläther (Sdp. 30—50°) bis zur beginnenden Trübung zugesetzt wurde. Stellt man diese Lösung in ein Kältegemisch, so krystallisieren farblose Täfelchen von rhombischem Umriß. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle war bei verschiedenen Darstellungen sehr wechselnd. Der höchste Betrag war 99—101°. Andere Präparate schmolzen bei 70—74°, 80—82°, 88—90°. Der Grund für solche schwankenden Werte ist kürzlich von Dieckmann<sup>1)</sup> in der Beeinflussung durch Spuren alkalischer Agenzien bei einer Reihe von desmotropen Substanzen aufgedeckt worden, und es ist kein Zweifel, daß auch in unserem Falle solche Wirkungen eine Rolle gespielt haben. Die Schmelzpunkte sind seinerzeit in Röhrchen aus gewöhnlichem Glas ermittelt worden.

0.1021 g Sbst.: 0.2662 g CO<sub>2</sub>, 0.0587 g H<sub>2</sub>O. — 0.1546 g Sbst.: 0.4017 g CO<sub>2</sub>, 0.0862 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.2,      H 6.2.  
Gef. » 71.1, 70.9, » 6.4, 6.3.

Die erste Analyse ist mit einem Präparat vom höchsten, die zweite mit einem solchen vom niedrigsten der angeführten Schmelzpunkte ausgeführt worden. In Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform ist der Ester leicht, in Petroläther sehr schwer löslich (annähernd 1:400). Die frisch bereitete alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine starke violettrote Färbung, die langsam verblaßt und bei einem hellbraunroten Ton stehen bleibt. Kupferacetatlösung färbt die alkoholische Lösung grün, ein Niederschlag fällt aber nicht aus. Die Chloroformlösung entfärbt zugesetzte Bromlösung augenblicklich.

<sup>1)</sup> B. 49 2203, 2213 [1916].

Es liegt also eine typische Enolform vor. Im Exsiccator verändert sie sich im Laufe von Wochen nicht, bei längerem Aufbewahren und rasch beim Liegen an der Luft zeigt sich eine Abnahme der Eisenchloridreaktion und ein Sinken des Schmelzpunktes — und schließlich entsteht die Ketoform, die viel beständiger ist. Mit Phenylisocyanat reagiert weder die Enol- noch die Ketoform.

Ketoform des Oxal- $\beta$ , $\beta$ -diphenyl-propionsäure-äthylesters.

Diese Form entsteht aus der Enolform oder auch aus dem ungereinigten Rohprodukt am raschesten, wenn man sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält sie in Form langer, farbloser Stäbchen, die sich meist büchelartig zusammenlagern. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 60—61°.

Eine zweite Art der Darstellung besteht darin, daß man die Kaliumverbindung in der 7—8-fachen Menge Wasser kalt löst und Kohlendioxyd einleitet. Der farblose Niederschlag schmilzt nach dem Trocknen bei 57—58°, nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wieder bei 60—61°. Die Ausbeute beträgt 95 % der berechneten.

0.2053 g Sbst.: 0.5342 g CO<sub>2</sub>, 0.1158 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 71.2, H 6.2.

Gef. » 71.0, » 6.3.

Die Ketoform ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. In Petroläther löst sie sich merklich leichter (1:65) als die Enolform. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz einer kleinen Menge Eisenchloridlösung nicht; beim Stehen tritt sehr allmählich Färbung auf, die aber erst nach Stunden den violettroten Farbton der Enol-Eisenverbindung erreicht. Die Chloroformlösung entfärbt Brom nicht. Wenn man die Ketoform längere Zeit auf Wasserbadtemperatur erhitzt, so gibt eine Probe der noch heißen Schmelze, in Alkohol gelöst, mit Eisenchlorid sofort eine starke violettrote Färbung. In der Wärme ist also die Enolform in reichlicher Menge vorhanden. Beim Abkühlen verschwindet sie aber auffallend rasch wieder; die erkaltete und erstarrte Masse zeigte die Eisenchloridreaktion kaum mehr.

Verhalten der beiden Formen gegen Sodalösung.

Es wurden je 0.05 g der Enol- und der Ketoform mit 5 ccm 10-prozentiger Natrium-Carbonatlösung digeriert. Die Enolform löste sich innerhalb einer Minute, die Ketoform erst im Verlaufe von 2 Tagen. Nach dieser Zeit wurden beide Lösungen angesäuert und ausgeäthert. Der zähbölige Rückstand der Ätherlösung krystallisierte aus Benzol auf Zusatz von Petroläther in farblosen, seideglänzenden Nadeln, die bei

85° sinterten und zwischen 90° und 92° schmolzen. Die Substanz ist durch partielle Verseifung entstanden und ist der später zu beschreibende Oxal-diphenylpropionsäure-monoäthylester.

#### Spaltungen des Oxal- $\beta,\beta$ -diphenyl-propionsäureesters.

**Säurespaltung.** 3 g Kaliumverbindung wurden mit der zehnfachen Menge 20-prozentiger Kalilauge und einigen Tropfen Alkohol mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Ansäuern fiel die  $\beta,\beta$ -Diphenyl-propionsäure in nahezu quantitativer Ausbeute aus, während das Filtrat Oxalsäure enthielt, die in Form ihres Calciumsalzes isoliert wurde.

Die Ketonspaltung, die beim Oxalessigester am besten durch Erhitzen mit verdünnten Säuren gelingt, ließ sich nicht durchführen. Selbst nach 8-stündigem Erhitzen der Ketoform mit 20-prozentiger Schwefelsäure auf 150° wurde der Ester fast vollständig wieder gewonnen.

**Kohlenoxyd-Spaltung**<sup>1)</sup>. Eine gewogene Probe der Ketoform wurde in einem mit Kohlendioxyd gefüllten Destillationskölbchen, das mit einem Stickstoff-Eudiometer verbunden war, erhitzt. Bei 175° etwa begann eine Gasentwicklung, die oberhalb 200° lebhaft wurde und bald zu Ende ging. Das im Eudiometer angesammelte und aus dem Reaktionsgefäß durch Kohlendioxyd vollständig verdrängte Gas war Kohlenoxyd.

0.2493 g Sbst.: 18 ccm CO (20°, 719 mm).

$C_{21}H_{22}O_5$ . Ber. CO 7.9. Gef. CO 8.0.

Die Spaltung war also quantitativ verlaufen. Die etwas gelblich gefärbte Schmelze, die im Kölbchen zurückgeblieben war, krystallisierte aus Alkohol in farblosen Nadeln, aus Petroläther in langen Prismen vom Schmp. 57--60°. Die Substanz ist wahrscheinlich identisch mit dem von Henderson<sup>2)</sup> dargestellten »Diphenyl-isobornsteinsäureester«. Henderson gibt als Schmp. 54°, Kohler<sup>3)</sup>, der den Ester auf einem anderen Wege dargestellt hat, 63° an.

#### Einwirkung von Phenylhydrazin.

Löst man den Ester (die Ketoform) in der doppelten Menge Alkohol und gibt in der Kälte die molekulare Menge Phenylhydrazin hinzu, so scheiden sich bald rhombische Blättchen aus, die — aus Benzol und Petroläther umkrystallisiert — bei 112° schmolzen und beim Erwärmen über diese Temperatur Wasser abspalten, um in das

<sup>1)</sup> B. 31, 551 [1898].    <sup>2)</sup> Soc. 59, 731 [1891].    <sup>3)</sup> Am. 34, 134 [1905].



Phenylhydrazon überzugehen. Die Substanz ist ein Additionsprodukt. Zur Bereitung des Phenylhydrazons verfahren wir folgendermaßen:

2.2 g des bei 60° schmelzenden Esters wurden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 0.7 g reinem Phenylhydrazin versetzt. Nach einigen Stunden wurde abgekühlt, worauf sich gelbliche, seidenglänzende Nadelchen abschieden, die noch einmal aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 90—91°.

0.1761 g Sbst.: 0.4690 g CO<sub>2</sub>, 0.1070 g H<sub>2</sub>O. — 0.1861 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 717 mm). — 0.1676 g Sbst.: 9.8 ccm N (17°, 724 mm).

C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.0, H 6.3, N 6.3.

Gef. » 72.7, » 6.8, » 6.6, 6.5.

Die gleiche Substanz wurde aus der Kaliumverbindung des Esters mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung erhalten.

#### 1-Phenyl-4-diphenylmethyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure-äthylester.

Das Phenylhydrazon wurde während einer Stunde auf 195—200° erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört hatte. Beim Erkalten blieb eine glasartige rötlichbraune Masse zurück, die aus siedendem Ligroin (Sdp. 100—140°) unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert wurde. Das Pyrazolon bildete fast farblose, kleine Prismen; aus verdünntem Alkohol schied es sich in Form rhombischer Blättchen ab, die bei 148—149° schmolzen.

0.1421 g Sbst.: 0.3912 g CO<sub>2</sub>, 0.0732 g H<sub>2</sub>O. — 0.1508 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 716 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.3, H 5.6, N 7.0.

Gef. » 75.1, » 5.8, » 7.3.

Die Substanz ist in Alkohol leicht, in Äther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff ziemlich schwer löslich.

#### Oxal-β,β-diphenyl-propionsäure-monoäthylester.

Die eingangs beschriebene Kaliumverbindung des Oxal-β,β-diphenyl-propionsäure-diäthylesters ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. Schon wenn man sie mehrmals hinter einander aus gewöhnlichem 96-prozentigem anstatt absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert, erscheinen nicht mehr die scharf abgeschnittenen Stäbchen, sondern haarfeine, bündelförmig zusammengelagerte Nadelchen. Diese sind das Kaliumsalz des Oxal-β,β-diphenyl-propionsäure-monoäthylesters, die durch eine partielle Verseifung des Diäthylesters entstehen. Auch beim Liegen der ursprünglichen Kaliumverbindung an feuchter Luft tritt dieselbe Ver-

änderung ein. Das neue Salz ist in Wasser, in Alkohol und in Essigester etwas schwerer löslich als die Kaliumverbindung des Diäthylesters. Die wäßrige Lösung reagiert neutral und trübt sich nicht beim Stehen und Verdünnen. Eisenchlorid ruft zunächst gar keine Färbung hervor, erst im Laufe von 5—10 Minuten wird die Lösung weinrot bei sehr geringen, blauviolett bei größeren Mengen von Eisenchlorid. Frisch umkrystallisiert und kurz im Exsiccator getrocknet enthält das Salz Krystallwasser.

0.1475 g Sbst.: 0.3248 g CO<sub>2</sub>, 0.0641 g H<sub>2</sub>O. — 0.8008 g Sbst.: 0.1852 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>K + H<sub>2</sub>O. Ber. C 59.7, H 5.0, K 10.2.

Gef. » 60.0, » 4.9, » 10.4.

Durch Trocknen bei 110° verliert es das Krystallwasser und schmilzt bei ungefähr 200° unter Zersetzung.

Die freie Carbonsäure oder der Oxal-β,β-diphenyl-propionsäure-monoäthylester wurde in der Weise gewonnen, daß das feingepulverte Kaliumsalz in der fünffachen Menge Wasser verteilt und mit verdünnter Schwefelsäure und Äther bis zur völligen Lösung geschüttelt wurde. Die ätherische Schicht hinterließ nach dem Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat einen öligen, farblosen Rückstand, der im Exsiccator erstarrte. Schmp. 96—97°.

0.1376 g Sbst.: 0.3511 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 69.6, H 5.5.

Gef. » 69.6, » 5.7.

Die Substanz konnte nur aus Benzol unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert werden, zeigte dann aber einen weniger scharfen Schmelzpunkt (Sintern bei 85°, Schmelzen bei 90—92°) und enthielt 1/3 Mol. Krystallbenzol, das durch Erhitzen auf 60—70° ausgetrieben und in Substanz nachgewiesen werden konnte.

0.1237 g Sbst.: 0.3248 g CO<sub>2</sub>, 0.0669 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (= 1/3 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Ber. C 71.6, H 5.7.

Gef. » 71.6, » 5.9.

1.413 g in 100 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 193°.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> + 1/3 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Mol.-Gew. Ber. 352. Gef. 366.

In den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin ist die Estersäure leicht, in Wasser schwer löslich mit schwachsaurer Reaktion. Durch Kochen mit überschüssiger Kalilauge wird sie in Oxalsäure und Diphenyl-propionsäure zerlegt, durch Verestern mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas gab sie den Diäthylester in der Ketoform (Schmp. 60—61°) zurück. Auffallend ist das Verhalten zu Eisenchlorid. In alkoholischer Lösung gab sie unmittelbar nach dem Zusatz der Eisenlösung keine Färbung. In bemerkenswert

kurzer Zeit, im Verlaufe von 1—2 Minuten, wurde die Probe intensiv blauviolett. Da auch Brom, zur Chloroformlösung zugesetzt, erst nach einigem Stehen entfärbt wird, so muß die Estersäure reine Ketoförm sein, die sich unter dem Einfluß der zugesetzten Agenzien rasch in eine (nicht isolierte) Enolform umlagert.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Oxal- $\beta,\beta$ -di-phenyl-propionsäure-monoäthylester.

5 g des Monoesters wurden in 15 g Eisessig gelöst und mit 1.7 g Phenylhydrazin versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich und erstarrte alsbald zu einem Krystallbrei. Aus Benzol krystallisieren schwach grünlichgelb gefärbte Nadelchen vom Schmp. 190—192°. Die Substanz ist das Phenylhydrazon.

0.1710 g Sbst.: 0.4508 g CO<sub>2</sub>, 0.0941 g H<sub>2</sub>O. — 0.2043 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 715 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.1, H 5.8, N 6.7.

Gef. » 71.9, » 6.1, » 7.1.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid zunächst schwach rötlichbraun, nach einigen Minuten tintenähnlich blauschwarz.

1-Phenyl-4-diphenylmethyl-5-pyrazolon.

Das oben beschriebene Phenylhydrazon der Estersäure spaltet beim Erhitzen auf ungefähr 190—200° Alkohol und Kohlendioxyd ab und hinterläßt beim Erkalten einen kolophoniumähnlichen Rückstand. Er wurde gepulvert, mit etwas Äther gewaschen und aus wenig Eisessig umkrystallisiert. Farblose kleine Prismen aus heißem Alkohol oder Aceton, Blättchen vom Schmp. 220—221°.

0.1725 g Sbst.: 0.5104 g CO<sub>2</sub>, 0.0911 g H<sub>2</sub>O. — 0.1588 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 719 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 81.0, H 5.5, N 8.6.

Gef. » 80.7, » 5.9, » 8.6.

Die Substanz ist in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht, in Benzol schwer und in Wasser fast unlöslich. Die alkoholische Lösung gibt keine Reaktion mit Eisenchlorid.

Darstellung der  $\beta$ -Diphenylen-propionsäure  
(Fluoren-essigsäure).

Die  $\beta$ -Diphenylen-propionsäure wurde in Anlehnung an das synthetische Verfahren von W. Wislicenus und A. Densch<sup>1)</sup> aus Fluoren-oxalsäureester hergestellt, welches zu dem gleichen Zwecke

<sup>1)</sup> B. 35, 762 [1902]; 46, 2785 [1913].

auch von F. Mayer<sup>1)</sup> benutzt worden ist. Es ließ sich noch etwas vereinfachen, indem auf die Isolierung des Fluoren-oxalsäureesters verzichtet wurde.

15.6 g Kalium wurden in einem Gemisch von 50—60 g absolutem, über Natrium abdestilliertem Alkohol und 300 g ganz trockenem Äther durch Erwärmen am Rückflußkühler gelöst, nach dem Erkalten 60 g reiner Oxalsäureester und nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde eine Lösung von 64 g Fluoren in 350 g absolutem Äther zugegeben. Das Reaktionsgemisch, das nur geringe Mengen fester Substanz abschied, wurde nach ein- bis zweitägigem Stehen mit 66.5 g Bromessigester versetzt und einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach Zugabe von 800 cem 20-prozentiger Natronlauge wurde weiter gekocht und zugleich dafür Sorge getragen, daß Äther und Alkohol allmählich abdestillierten. Nach etwa 3 Stunden wurde mit kaltem Wasser verdünnt, worauf etwas Fluoren ausfiel. Das alkalische Filtrat gab beim Ansäuern einen halbkristallinen Niederschlag, der bald erstarrte. Zur Reinigung wurde die Masse dreimal mit Sodälösung ausgekocht, wobei noch etwas Fluoren zurückblieb, die Lösung mit Äther durchgeschüttelt und nach dem Abheben der Ätherschicht die alkalische Lösung abermals angesäuert.

Auf diese Weise wurden 56 g der  $\beta$ -Diphenylen-propionsäure oder Fluoren-essigsäure erhalten. Aus verdünntem Alkohol oder starker Essigsäure kristallisieren schwach gelbliche Blättchen vom Schmp. 129—130°. Durch wiederholtes Umkristallisieren wurden schließlich farblose, seidenglänzende, flache Nadeln mit dem Schmp. 138—139° gewonnen. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure tritt bei 180° eine schmutzigrüne, bei 200° eine schön dunkelgrüne Färbung in der Lösung auf.

$\beta$ -Diphenylen-propionsäure-äthylester (Fluoren-essigsäure-äthylester),  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO} \text{C}_2\text{H}_5$ .

Durch Alkohol und Chlorwasserstoff wurde die Säure in der üblichen Weise in den Äthylester verwandelt. Er ist ein dickflüssiges, schwach gelblich gefärbtes Öl, das unter 12 mm Druck bei ungefähr 214° destillierte.

0.1939 g Sbst.: 0.5739 g  $\text{CO}_2$ , 0.1092 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Ber. C 81.0, H 6.3.

Gef. » 80.7, » 6.3.

Oxal- $\beta$ -diphenylen-propionsäure-äthylester.

Die Kondensation mit Oxalsäureäthylester wurde in der gleichen Weise, wie oben beschrieben, durchgeführt. Das Reaktionsgemisch erstarrte nach einem Tage beim Abkühlen in einem Kältegemisch zu einem Krystallbrei. Die ausgeschiedene Kaliumverbindung wurde in

<sup>1)</sup> B. 46, 2586 [1913].

einer Ausbeute von etwa 45% der berechneten Menge erhalten, durch Aufarbeiten der Mutterlauge konnten noch 20% an freiem Ester gewonnen werden.

Die Kaliumverbindung krystallisiert aus Essigester in farblosen Nadeln.

0.8117 g Sbst.: 0.1902 g  $K_2SO_4$ .

$C_{21}H_{19}O_5K$ . Ber. K 10.0. Gef. K 10.5.

In Wasser löst sie sich leicht mit alkalischer Reaktion. Die alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine starke Braunrotfärbung, die aber rasch abbläute.

Der freie Oxal- $\beta$ -diphenylen-propionsäureester wurde nur in der Ketoform rein erhalten. Man kann zwar die Existenz einer (verunreinigten) Enolform nachweisen, wenn man die 10-prozentige wäßrige Lösung der Kaliumverbindung in überschüssige, kalte etwa 25-prozentige Schwefelsäure einturbiniert. Die etwas klebrige Masse gibt — frisch in Alkohol gelöst — eine lebhaft kirschrote Eisenchloridreaktion. Aber schon durch Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Petroläther und starkes Abkühlen wurde die Ketoform gebildet. Farblose, büschlig gruppierte Nadeln vom Schmp. 86–88°.

0.1747 g Sbst.: 0.4569 g  $CO_2$ , 0.0892 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{20}O_5$ . Ber. C 71.6, H 5.7.

Gef. » 71.4, » 5.7.

Die alkoholische Lösung zeigt die Eisenchloridreaktion nicht mehr. Wenn man die Substanz aber etwas über den Schmelzpunkt einige Zeit erhitzt, eine Probe der Schmelze in Alkohol löst und Eisenchlorid zusetzt, so tritt die kirschrote Farbe ziemlich intensiv auf. In der abgekühlten und wieder erstarrten Schmelze ist sie nicht mehr vorhanden.

### 38. W. Schlenk und Johanna Holtz: Über die einfachsten metallorganischen Alkaliverbindungen.

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 5. Januar 1917.)

Unsere Kenntnisse über die einfachsten metallorganischen Alkaliverbindungen weisen noch viele Lücken auf.

Was die Natriumalkyle anlangt, so scheint, seitdem Wanklyn<sup>1)</sup> (vor nunmehr fast 60 Jahren) festgestellt hat, daß sich metallisches Natrium in Zinkäthyl unter Abscheidung von Zink und Bildung einer

<sup>1)</sup> A. 107, 125 [1858]; 108, 68 [1858]; 111, 234 [1859]; 140, 211 [1866].