

die abgetrennt wurde. Aus der letzten ätherischen Mutterlauge schied sich merkwürdigerweise wieder das Chinon ab.

Als fertig gebildeter α, γ -Diphenyl-acetessigester mit Kaliumalkoholat und Phenyl-acetylen unter Toluol in Reaktion gebracht und mit verd. Essigsäure zersetzt wurde, konnte das Cyclopentendion nicht erhalten werden. Nach Abdampfen des Toluols und des Phenyl-acetylens krystallisierte der unveränderte α, γ -Diphenyl-acetessigester wieder aus.

**100. Helmuth Scheibler und Abbas Zafer Mahboub:
Die Einwirkung von Alkalimetallen auf Phenyl-essigester.
(VI. Mitteilung über die Metallverbindungen der Enolformen
von Monocarbonylverbindungen.)**

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 3. Januar 1927.)

Bei der Einwirkung von Halogen-alkyl- und Halogen-acyl-verbindungen¹⁾, von Kohlenoxyd²⁾, sowie von Phenyl-acetylen³⁾ auf das in überwiegender Menge aus Kalium-Phenyl-essigester, $C_6H_5 \cdot CH:C(OC_2H_5)_2 \cdot OK$, bestehende Umsetzungsprodukt einer ätherischen Lösung von Phenyl-essigester mit Kaliumpulver wurden stets neben den erwarteten Verbindungen noch wechselnde Mengen von α, γ -Diphenyl-acetessigester bzw. dessen Derivaten erhalten. Auch Volhard, der Phenyl-essigester mit Oxalester in Gegenwart von Natriumäthylat kondensieren wollte, machte bereits die Beobachtung, „daß Phenyl-essigester leichter mit sich selbst als mit Oxalester reagiert, indem 2 Mol. desselben unter Abspaltung von 1 Mol. Alkohol zu einer dem Acetessigester analogen Verbindung, dem Phenylacet-phenyl-essigester, zusammentreten“⁴⁾.

Es ist anzunehmen, daß sich die Kondensation des Phenyl-essigesters in entsprechender Weise wie die Acetessigester-Synthese abspielt, indem 1 Mol. Ester-Enolat mit einem nicht enolierten Ester-Molekül in Reaktion tritt. Ein „primäres Reaktionsprodukt“, wie es bei der Essigester-Kondensation beobachtet wurde⁵⁾, wird aber, wie die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen, nicht gebildet; vielmehr erfolgt sofort Abspaltung von 1 Mol. Alkohol⁶⁾ unter Bildung der Kaliumverbindung des α, γ -Diphenyl-acetessigesters. Ist genügend Kalium vorhanden, so wird der in Freiheit gesetzte Alkohol in Form von Kaliumäthylat gebunden und kann den Kondensationsvorgang nicht störend beeinflussen. Es werden also bei

¹⁾ H. Scheibler, E. Marhenkel und D. Bassanoff, B. 58, 1198 [1925].

²⁾ H. Scheibler und O. Schmidt, B. 58, 1189 [1925].

³⁾ H. Scheibler und A. Mahboub, siehe die voranstehende Mitteilung.

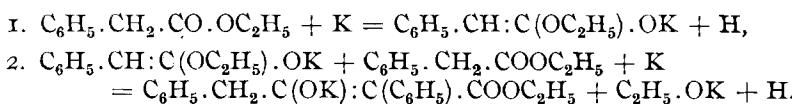
⁴⁾ Volhard, A. 296, 1 [1897].

⁵⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 789 [1922]; H. Scheibler, Z. Ang. 36, 6 [1923].

⁶⁾ Hierdurch wird es auch verständlich, daß Phenyl-keten-acetal, $C_6H_5 \cdot CH:C(OC_2H_5)_2$, nicht in analoger Weise wie Keten-acetal und andere, durch aliphatische Reste substituierte Keten-acetale dargestellt werden kann, nämlich durch Einwirkung von Wasser auf die primären Reaktionsprodukte der Ester mit Alkalialkylen. — Vergl. H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 792 [1922], sowie eine demnächst erscheinende Abhandlung über Keten-acetale.

der Kondensation zweier Moleküle Phenyl-essigester zwei Atome Kalium verbraucht.

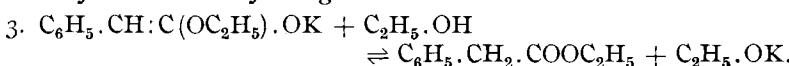
Bei der Umsetzung von Kalium mit einer ätherischen Lösung von Phenyl-essigester spielen sich also gleichzeitig zwei Reaktionen ab, die zur Bildung von Kalium-Phenyl-essigester (1), sowie von Kalium- α,γ -Diphenyl-acetessigester (2) führen:



Da aber die Reaktionsgeschwindigkeit im ersten Falle viel größer als im letzteren ist — nach der Menge der erhaltenen Reaktionsprodukte verhalten sich beide schätzungsweise wie 7:1 —, so überwiegt die Bildung von Kalium-Phenyl-essigester, wenn dafür Sorge getragen wird, daß während der Auflösung des Kaliums und nach Beendigung derselben nie ein Überschuß an Phenyl-essigester vorhanden ist. Daher empfiehlt es sich, wenn man Kalium-Phenyl-essigester darstellen will, etwas mehr Kalium (0.1 Mol.) anzuwenden, als nach der Reaktionsgleichung erforderlich ist. Ferner muß die Umsetzung möglichst schnell vorgenommen werden; deshalb hält man den das Kaliumpulver bedeckenden Äther im Sieden, während man den Ester zutropfen läßt. Das unter Äther befindliche Reaktionsprodukt wird dann am besten sofort weiter verarbeitet.

Setzt man nachträglich selbst einen geringen Überschuß an Phenyl-essigester (0.15 Mol.) zu, so geht der in Äther schwer lösliche Kalium-Phenyl-essigester allmählich in Lösung und wandelt sich hierbei in Kalium- α,γ -Diphenyl-acetessigester um. Dies beruht darauf, daß, nachdem alles Kalium verbraucht ist, nur noch Reaktion zwischen freiem Phenyl-essigester und Kalium-Phenyl-essigester eintreten kann (2).

Hierbei wird 1 Mol. Alkohol abgespalten, der nun nicht mehr von Kalium gebunden wird, sondern auf Kalium-Phenyl-essigester unter Bildung von Kaliummäthylat und Phenyl-essigester einwirkt:



Es entstehen somit weitere Mengen von freiem Phenyl-essigester, was eine vermehrte Bildung von Kalium- α,γ -Diphenyl-acetessigester auf Kosten von Kalium-Phenyl-essigester zur Folge hat. Da letzterer immer wieder von neuem gebildet wird, solange noch Kaliummäthylat vorhanden ist, wird schließlich fast die Gesamtmenge des Phenyl-essigesters in Kalium- α,γ -Diphenyl-acetessigester umgewandelt.

Im Grunde genommen, beruht die Erscheinung, daß man mit annähernd 1 Atom Kalium 1 Mol. Phenyl-essigester fast vollständig in α,γ -Diphenyl-acetessigester überführen kann, im Gegensatz zu der Acetessigester-Kondensation, die einen großen Überschuß an Essigester erfordert, auf der erheblich größeren Acidität⁷⁾ des in diesem Falle entstehenden, 2 Phenylgruppen enthaltenden Kondensationsproduktes gegenüber dem aus einem rein aliphatischen Ester gebildeten.

Es wurde auch versucht, Kalium durch Natrium zu ersetzen, doch unterscheiden sich in diesem Falle die Metallverbindungen des Phenyl-

⁷⁾ vergl. W. Dieckmann, B. 33, 2676 [1900].

essigesters und des α, γ -Diphenyl-acetessigesters nicht so sehr in ihrer Löslichkeit, wie bei Verwendung von Kalium. Daher geht auch die anfänglich gebildete Metallverbindung, wenn ein Ester-Überschuß vorhanden ist, nicht vollständig in die ätherische Lösung über. Die Untersuchung des ätherlöslichen und -unlöslichen Anteils ergab, daß ersterer in der Hauptsache aus der Natriumverbindung des α, γ -Diphenyl-acetessigesters, letzterer zum größten Teil aus Natrium-Phenyl-essigester bestand.

Beschreibung der Versuche.

α, γ -Diphenyl-acetessiger, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH(C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$.

In einem $1\frac{1}{2} l$ fassenden Rundkolben wurden 3.9 g Kalium (1 Mol.) unter Petroleum fein gepulvert und nach Entfernung des letzteren mit 80 ccm absol. Äther überschichtet. Dann wurden bei Zimmer-Temperatur am Rückflußkühler 19 g Phenyl-essigester (1.15 Mol.) in kleinen Portionen und im Laufe von $\frac{3}{4}$ Stdn. unter zeitweiligem Schütteln hinzugesetzt, und zwar mit der Vorsicht, daß sich das Reaktionsgemisch nicht zu stark erwärme. Nachdem alles eingetragen war und die Reaktion ruhig verlief, wurde auf dem Wasserbade 5 Stdn. zum Sieden erhitzt und dann über Nacht mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr stehen gelassen.

Als nun am nächsten Tage die Reaktionsmasse noch 1 Stde. erwärmt wurde, bemerkte man, daß fast die ganze Menge des ursprünglich gebildeten, körnigen Kalium-Phenyl-essigesters in Lösung gegangen war. Nur am Boden des Kolbens blieb eine geringe Menge eines feinen Pulvers ungelöst zurück. Nach dem Erkalten wurde unter kräftigem Schütteln mit einer Lösung von 7 g Eisessig in 70 g Wasser zersetzt, wobei die Farbe heller wurde. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und unter verminderterem Druck eingeengt.

Hierbei schied sich eine große Menge von α, γ -Diphenyl-acetessiger in farblosen Nadeln ab. Nach 1-stdg. Aufbewahren wurde mit Petroläther verrieben und die Krystalle abfiltriert; sie wogen nach dem Trocknen 5.3 g.

Die Mutterlauge enthielt noch erhebliche Mengen dieses Esters; sie wurde unter verminderterem Druck völlig vom Petroläther befreit. Das zurückgebliebene hellgelbe Öl enthielt nur Spuren von Phenyl-essigsäure, denn es reagierte nicht mit Soda-Lösung unter Kohlensäure-Entwicklung, und beim Ansäuern der Soda-Lösung trat nur eine geringe Trübung ein. Als mit einem Krystall von α, γ -Diphenyl-acetessiger geimpft wurde, erstarrte das Öl völlig im Laufe von $\frac{1}{4}$ Stde. Die Krystallmasse wurde zerkleinert, mit Petroläther verrieben und abgesaugt (7.2 g).

Aus den letzten Mutterlaugen konnte noch nach Entfernung der Essigsäure mit Soda-Lösung 0.5 g α, γ -Diphenyl-acetessiger gewonnen werden. Es waren also im ganzen 13 g oder 92 % der theoretischen Ausbeute, bezogen auf Kalium-Phenyl-essigester, gebildet worden. Der Schmelzpunkt des Diphenyl-acetessigesters wurde in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur bei 78–79° gefunden.

Kalium- α, γ -Diphenyl-acetessiger,
 $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C(O\bar{K})\cdot C(C_6H_5)\cdot COOC_2H_5$.

Der zuvor beschriebene Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, daß nicht mit Essigsäure zersetzt, sondern das Reaktionsprodukt als solches

isoliert wurde. Zu diesem Zweck wurde der Inhalt des Kolbens in einen leeren Vakuum-Exsiccator gebracht und der Äther unter verminderter Druck vollkommen abgedampft. Dann ließ man getrocknete Luft einströmen und übergoß den trocken gewordenen Rückstand mit Petroläther. Da er sehr hygroskopisch war, wurde er unter Petroläther gepulvert und abgenutscht. Beim Nachwaschen blieb die Metallverbindung dauernd mit Petroläther bedeckt. Man brachte alsdann die Nutsche samt Inhalt in einen Vakuum-Exsiccator, wo die Kohlenwasserstoff-Dämpfe durch Paraffin absorbiert wurden.

Die erhaltene Kaliumverbindung des α, γ -Diphenyl-acetessigesters war nicht völlig rein, doch zeigte die Analyse, daß sie nur eine geringe Beimengung an Kaliumalkoholat enthielt. Diese bot insofern Schwierigkeiten, als die Substanz sehr hygroskopisch war. Bestimmt wurden die Mengen des bei der Zersetzung mit Salzsäure entstehenden Alkalis und des abgeschiedenen α, γ -Diphenyl-acetessigesters: 4.4 g Kalium-Verbindung (die bereits etwas Wasser angezogen hatte) wurde in 100 ccm $1/10\text{-}n$. Salzsäure eingetragen, und mit 33.8 ccm $1/10\text{-}n$. Natronlauge zurücktitriert. Die aus der Metallverbindung gebildete Kalilauge verbrauchte also 66.2 ccm $n/10$ -Salzsäure. Die Menge des abgeschiedenen α, γ -Diphenyl-acetessigesters betrug 1.694 g. Hierfür berechnen sich 60.0 ccm $n/10$ -Salzsäure.

Kalium-Phenyl-essigester, $C_6H_5\cdot CH:C(OC_2H_5)\cdot OK$.

Es wurden 3.9 g Kalium mit 14.7 g Phenyl-essigester (0.9 Mol., also 0.1 g Mol. zu wenig) sonst genau wie bei den vorausgehenden Versuchen umgesetzt. Es zeigte sich, daß in diesem Falle die Metallverbindung auch beim längeren Stehen nicht vom Äther gelöst wurde und die körnige Form beibehielt.

Vor der Umsetzung mit verd. Essigsäure wurde das überschüssige Kalium durch Zusatz von einigen ccm absolv. Alkohol unschädlich gemacht. Dann wurde die ätherische Lösung mit Soda-Lösung ausgeschüttelt, die hierbei braun gefärbt wurde. Die beim Ansäuern erhaltenen sauren Produkte, die größtenteils aus Phenyl-essigsäure bestanden, wogen 2.2 g. Die ätherische Lösung wurde im Vakuum stark eingeengt und der dabei abgeschiedene α, γ -Diphenyl-acetessigerester nach dem Verreiben mit Petroläther abfiltriert; erhalten wurden 2.7 g.

Die Mutterlauge gab nach dem Abdampfen des Petroläthers 7.1 g Phenyl-essigester. Die erhaltene Metallverbindung war also auch hier kein reiner Kalium-Phenyl-essigester, sondern enthielt noch Kalium- α, γ -Diphenyl-acetessigerester. Ersterer lieferte bei der Zersetzung mit Säure Phenyl-essigester + Phenyl-essigsäure, letzterer freien α, γ -Diphenyl-acetessigerester.

Aus den erhaltenen Mengen dieser Produkte konnte man annähernd berechnen, wie sich die Reaktionsgeschwindigkeiten des Phenyl-essigesters einerseits gegenüber metallischem Kalium, andererseits gegenüber Kalium-Phenyl-essigester verhalten.

Während sich 11.32 g Phenyl-essigester mit Kalium unter Bildung von Kalium-Phenyl-essigester umgesetzt haben, sind nur 1.57 g Ester mit Kalium-Phenyl-essigester unter Bildung von Kalium- α, γ -Diphenyl-acetessigerester in Reaktion getreten. Die Reaktionsgeschwindigkeiten verhalten sich also etwa wie 7:1.

Einwirkung von Natrium auf Phenyl-essigester.

6.9 g Natrium (1 Atom) in Pulverform wurden mit 150 g absol. Äther überschichtet und mit 51 g Phenyl-essigester (0.04 Mol. Überschuß) unter Erwärmung auf dem Wasserbade umgesetzt (Reaktionsdauer etwa $2\frac{1}{2}$ Std.). Nach dem Erkalten wurde die ätherische Lösung von der ungelösten Natriumverbindung vorsichtig abdekantiert. Der Rückstand wurde noch 2-mal mit Äther ausgewaschen und die Auszüge mit der ätherischen Lösung (1) vereinigt. Diese und der Rückstand (2) wurden dann getrennt weiter untersucht.

Die ätherische Lösung (1) wurde mit Wasser versetzt. Hierbei gingen die sauren Produkte als Natriumsalz in die wäßrige Lösung (a). Die neutralen Produkte blieben dagegen in der ätherischen Lösung (b) zurück.

a) Die wäßrige Lösung wurde mit verd. Essigsäure angesäuert und die dabei abgeschiedenen sauren Produkte mit Äther aufgenommen. Ein Teil derselben ließ sich mit Soda-Lösung extrahieren; nach dem Ansäuern mit Essigsäure: 4.5 g, hauptsächlich aus Phenyl-essigsäure bestehend. Der in der ätherischen Lösung zurückgebliebene, durch Soda nicht neutralisierbare Anteil, ein dickes, braunes Öl, wog 4.1 g.

b) Die ätherische Lösung wurde eingesengt und der Rückstand mit Petroläther verrieben. Hierbei schieden sich 16 g eines festen, krys allisierten Produktes ab, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol als α , γ -Diphenyl-acetessigester identifiziert wurde. Die Petroläther-Lösung hinterließ nach Entfernung des Lösungsmittels 4.3 g unveränderten Phenyl-essigester.

Der Rückstand (2) wurde ebenfalls mit Wasser zersetzt und in der gleichen Weise wie die in Äther löslichen Anteile weiter verarbeitet. Es wurden erhalten: 4.7 g Phenyl-essigsäure, 5.5 g Phenyl-essigester und nur 1.1 g α , γ -Diphenyl-acetessigester.

101. A. Simon: Über einen neuen, einfachen, automatischen Kryostaten. (Mitbearbeitet von O. Fischer, R. Glauner und L. Ehling.)

[Aus d. Laborat. für anorgan. Chemie u. anorgan.-chem. Technologie d. Techn. Hochschule Stuttgart.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1926.)

Bei einigen Arbeiten über Komplexsalze, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, hatte es sich als notwendig erwiesen, Temperaturen zwischen 0° und ca. -100° beliebig einzustellen, steigern, senken und bei beliebigen Graden gewünscht lange konstant halten zu können. Eine Durchsicht der Literatur zeigte, daß für das Temperatur-Intervall von 0° bis -200° nur wenige dieser Forderung genügende, in Konstruktion und Handhabung sehr komplizierte Apparate bestehen, so daß der Chemiker in diesem Falle fast ausschließlich auf flüssige Luft, Kältemischungen oder Kryohydrate angewiesen ist. Abgesehen davon, daß man auch dann noch dieses Intervall nur sprunghweise beherrscht, teilen Kältemischungen und Kryohydrate die Nachteile einer verhältnismäßig nur kurzen Möglichkeit, die Temperatur konstant zu halten, mit den sehr komplizierten, schon vorhandenen Kryostaten und erfordern dauernde Wartung, da ja bei jeder Temperatur-Änderung eine andere Kältemischung bzw. ein anderes Kryohydrat hergestellt und verwandt werden muß.