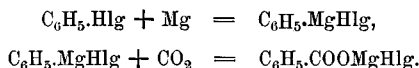


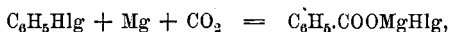
Zur Kenntniss der Grignard'schen Reaction¹⁾;von *Richard Meyer* und *Karl Tögel*.**I. Die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid.**

Die Grignard'sche Reaction ist fast gleichzeitig von J. Houben und L. Kesselkaul²⁾ und von N. Zelinsky³⁾ zur Synthese der Benzoësäure benutzt worden. Die ersteren liessen Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid einwirken und erhielten 42,5 pC. der theoretischen Ausbeute; letzterer verwendete Phenylmagnesiumjodid und erzielte eine Ausbeute von 60 pC.

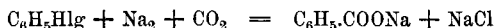
Die Umsetzung erfolgt vom Halogenbenzol aus im Sinne der Gleichung:



Fasst man beide Vorgänge mit Uebergang des Zwischenproductes in eine Gleichung zusammen, so erhält man einen Ausdruck



welcher mit der Kekulé'schen Synthese aromatischer Carbonsäuren⁴⁾



im Endergebnisse zusammenfällt.

Um mit dieser neuen Form einer alten Methode durch eigene Erfahrung bekannt zu werden, liessen wir im hiesigen

¹⁾ K. Tögel, Dissert. Braunschweig 1905.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2519 (1902).

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35**, 2692 (1902).

⁴⁾ Diese Annalen **137**, 180 (1866). Die Methode Kekulé's diente unter anderem dem Schreiber dieses zur Synthese der Cuminsäure und der i-Cuminsäure, wodurch die Constitution dieser Verbindungen bestimmt wurde: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 496, 698, 1903 (1882); Journ. f. prakt. Chem. **34**, 91 (1886).

Laboratorium den Versuch von Houben und Kesselkaul wiederholen. Statt der erwarteten Benzoësäure wurde aber im Wesentlichen ein aus Alkohol in harten, farblosen Krystallen anschliessender, bei 159° schmelzender Körper erhalten, daneben ein Oel, aus dem sich nach mehrmonatlichem Stehen eine kleine Menge farbloser, bei 93° schmelzender Nadeln abschieden. Da zur Zeit der Anstellung dieses Versuches in der Literatur kein Hinweis auf die Ursache des unerwarteten Ergebnisses zu finden war⁵⁾, so wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, um darüber Aufschluss zu erhalten.

Nach der Vorschrift von Houben und Kesselkaul wird Brombenzol in ätherischer Lösung mit der erforderlichen Menge Magnesium behandelt und nach erfolgter Auflösung Kohlensäure eingeleitet. Das gebildete Brommagnesiumbenzoat wird dann mit Salzsäure zerlegt, die Benzoësäure in Aether aufgenommen und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Wir verfahren zunächst genau nach dieser Angabe, wobei auf möglichsten Ausschluss jeder Spur von Feuchtigkeit die grösste Sorgfalt verwendet wurde, und erhielten in der That *Benzoësäure*, und zwar in fast theoretischer Ausbeute. Daneben war eine kleine Menge *Biphenyl* und Spuren von *Phenol* entstanden.

Darauf studirten wir den Einfluss der Feuchtigkeit in verschiedenen Phasen der Reaction, sowie denjenigen der Versuchsdauer, der Temperatur und anderer Umstände. In den meisten Fällen wurde zur Beschleunigung der Umsetzung eine Spur Jod hinzugefügt.

Die Bedingungen und Ergebnisse dieser Versuche sind in der beigegebenen Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Zu ihrer Erläuterung seien der Angabe der experimentellen Einheiten die folgenden Bemerkungen vorangeschickt.

Bei den Versuchen Nr. 1—5 waren alle Materialien sorgfältig getrocknet und während der Umsetzung der Zutritt atmo-

⁵⁾ Die Arbeit von G. Schroeter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 3005 (1903) war noch nicht erschienen.

sphärischer Feuchtigkeit ferngehalten. Während des Einleitens der Kohlensäure wurde mit Eis gekühlt. Die Ausbeuten an Benzoësäure lagen zwischen 86,8 und 91,0 pC. der Theorie; die Mengen des Biphenyls zwischen 0,1 und 0,5 pC. derjenigen Menge, welche entstehen sollte, wenn Biphenyl das einzige Reactionsproduct wäre.

Die Versuchsreihe Nr. 6—15 lässt den Einfluss selbst geringer Wassermengen in augenfälliger Weise erkennen. Die Ausbeute an Benzoësäure sinkt auf 24,2 pC., diejenige an Biphenyl steigt bis auf 63,5 pC., so dass dieses zum Hauptproducte wird.

Die Versuche 16—25 und 26—35 wurden gleichfalls unter Mitwirkung von Wasser ausgeführt, aber der Zusatz erfolgte nicht, wie bei 6—15, beim Beginn, sondern auf dem Höhepunkte, bezw. nach Beendigung der Einwirkung des Magnesiums. Das Ergebnis war bei 16—25 ein ähnliches wie bei 6—15, nur trat als drittes Reactionsproduct *Benzol* in steigender Menge auf. Dies machte sich bei den Versuchen 26—35 noch stärker geltend: die Ausbeute an Benzoësäure sank bis auf 19,7 pC., diejenige an Biphenyl hielt sich zwischen 4 und 5 pC., die Menge des Benzols aber stieg von Spuren bis auf 63,9 pC.

Den beiden eingangs erwähnten, bei 159° bezw. 93° schmelzenden Körpern waren wir bis dahin noch nicht wieder begegnet. Die Schmelzpunkte wiesen auf *Triphenylcarbinol*, bezw. *Triphenylmethan*, welche Vermuthung auch durch die bekannten Reactionen bestätigt wurde. Da ihre Bildung durch Feuchtigkeit allein nicht hervorgerufen war, so musste noch eine andere Ursache dafür gesucht werden. Diese wurde durch die letzte Versuchsreihe, Nr. 36—46, in einer erhöhten Temperatur bei Einwirkung der Kohlensäure gefunden. Bei den vorangehenden Versuchen war diese Operation immer unter Eiskühlung vorgenommen worden. Diese wurde nun fortgelassen, wodurch die Temperatur beim Einleiten der Kohlensäure in das erkaltete Reactionsgemisch bis zum Siedepunkte des Aethers stieg. Es wurden so, besonders bei gleichzeitiger Mitwirkung von Wasser

im ersten Theile der Operation, bis zu 43,1 pC. Triphenylcarbinol erhalten. Die Mengen des Triphenylmethans waren geringer und konnten nicht quantitativ bestimmt werden. Uebrigens wurde auch eine kleine Menge eines bei 186° schmelzenden Körpers isolirt, dessen Natur nicht aufgeklärt werden konnte. Ausserdem traten nicht unbeträchtliche Mengen öligter Producte auf. Aus ihnen wurden bei der Vacuumdestillation noch *Biphenyl*, *Benzophenon*, *Triphenylmethan* und *Triphenylcarbinol* gewonnen. Auch bei diesen, wie bei allen übrigen Versuchen wurde durch den Geruch das Auftreten kleiner *Phenol*mengen wahrgenommen.

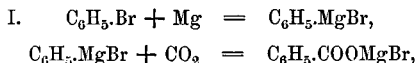
Schroeter erhielt bei seinem Versuche, welcher ebenso wie unsere letzte Versuchsreihe ohne Kühlung beim Einleiten der Kohlensäure angestellt wurde, aus 40 g Brombenzol und 6,2 g Magnesium: 1 g Biphenyl, 2 g Benzoësäure, 2,5 g Benzophenon, 7 g Triphenylcarbinol und 1,5 g eines bei 165° schmelzenden Körpers, in dem er eine Verbindung von Benzophenon und Triphenylcarbinol vermuthet. Dieses Ergebnis stimmt ungefähr mit unseren Versuchen 36—46, bis auf das von uns aufgefundene Benzol und Triphenylmethan, sowie den bei 165° schmelzenden Körper. Mit diesem ist vermuthlich, trotz des abweichenden Schmelzpunktes, unser Product vom Schmelzpt. 186° identisch.

Beim Erscheinen der Schroeter'schen Abhandlung war die ganze Versuchsreihe, über welche hier berichtet wird, bereits abgeschlossen. Nur die nähere Erforschung des bei 186° schmelzenden Körpers stand noch aus; in Folge der Veröffentlichung Schroeter's haben wir aber keine weiteren Versuche in dieser Richtung angestellt.

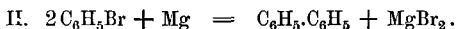
Das praktische Ergebnis unserer Versuche ist, dass aus Brombenzol, Magnesium und Kohlensäure nach dem Verfahren von Houben und Kesselkaul nahezu die theoretische Menge an Benzoësäure gewonnen werden kann. Vorbedingung ist aber peinlichster Ausschluss der Feuchtigkeit in der ersten und Erhaltung einer niederen Temperatur in der zweiten Phase der

Operation. Anderenfalls kann die Ausbeute an Benzoëssäure auf einen geringeren Betrag herabsinken — wir erhielten im Minimum 5,2 pC. — und an ihrer Stelle traten die angeführten Nebenproducte in steigenden Mengen auf.

Neben der Hauptreaction I:



spielen sich daher eine Anzahl von Nebenreactionen ab, welche unter Umständen zu Hauptreactionen werden können. Am leichtesten verständlich ist die Bildung des *Biphenyls*. Sie erfolgt schon beim völligen Ausschlusse des Wassers, offenbar im Sinne von

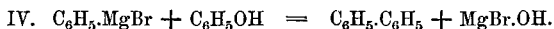


Es scheint aber, dass die Biphenylbildung auch noch in anderer Weise vor sich gehen kann. Wie bemerkt, beobachteten wir stets das Auftreten kleiner Mengen *Phenol*, welche freilich nur durch den Geruch wahrgenommen werden konnten. Schroeter hat ganz die gleiche Beobachtung gemacht.

Offenbar entsteht das Phenol durch Oxydation aus der organischen Magnesiumverbindung⁶⁾:



Es könnte aber dann gleich weiter reagiren im Sinne von



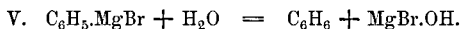
Dadurch würde es verständlich, dass immer nur Spuren von Phenol bemerkbar waren.

Um die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen, liessen wir frisch bereitetes Phenylmagnesiumbromid auf die äquivalente Menge Phenol wirken. Wir erhielten auf zwei Mol. der Magnesiumverbindung mehr als ein Mol. Biphenyl, es musste also in der That bei dessen Bildung das Phenol betheiligt sein. Zur Darstellung von Biphenyl eignet sich der Vorgang aber nicht,

⁶⁾ Vergl. F. Bodroux, Compt. rend. **136**, 158 (1903); L. Bouveault, Bull. Soc. chim. Paris [3] **29**, 1051 (1903).

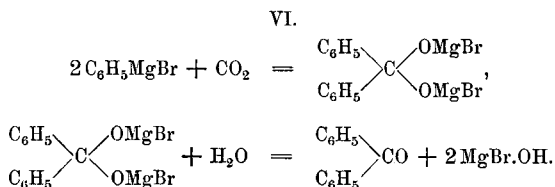
da dasselbe nur durch oftmaliges Umkrystallisiren und daher mit grossen Verlusten rein erhalten werden kann.

Das *Benzol* entsteht offenbar durch die Einwirkung des Wassers auf Phenylmagnesiumbromid:



Die Richtigkeit dieser Auffassung wird durch die Versuche 26—35 klar erwiesen. Bei denselben wurde aus reinen und trocknen Materialien Phenylmagnesiumbromid bereitet, dann eine von Fall zu Fall gesteigerte Wassermenge zugefügt und unter Kühlung Kohlensäure eingeleitet. Wie aus der Tabelle ersichtlich, fiel die Ausbeute an Benzoësäure mit steigender Wasserzufuhr, die Biphenylmenge blieb constant und das Benzol, welches anfangs nur in Spuren auftrat, wurde schliesslich auf Kosten der Benzoësäure zum Hauptproduct.

Die Bildung des *Benzophenons* formuliren wir, übereinstimmend mit Schroeter:

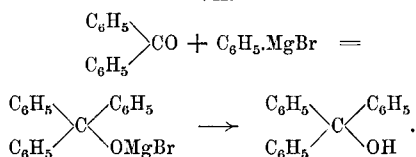


Dem entsprechend erhielt F. Bodroux⁷⁾ bei der Einwirkung von Kohlensäure auf p-Brom-, bzw. Chlorphenylmagnesiumbromid in der Kälte Halogenbenzoësäure, beim Siedepunkte des Aethers aber überwiegend symm. Dibrom-, bzw. Dichlorbenzophenon.

Das *Triphenylcarbinol* lässt Schroeter direct aus Phenylmagnesiumbromid und Kohlensäure entstehen. Es ist aber wohl anzunehmen, dass hierbei das Benzophenon als Zwischenproduct auftritt und dieses dann erst weiter in Triphenylcarbinol umgewandelt wird:

⁷⁾ Compt. rend. **137**, 710 (1903).

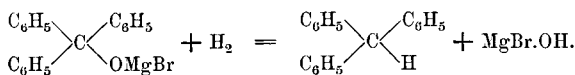
VII.



Grignard hat ja ganz allgemein durch Einwirkung der magnesiumorganischen Verbindungen auf Ketone tertiäre Alkohole dargestellt, so auch aus Acetophenon und Methylmagnesiumjodid Dimethylphenylcarbinol⁸⁾. Ebenso konnten wir aus Benzophenon und Phenylmagnesiumbromid Triphenylcarbinol in guter Ausbeute erhalten.

Wie die Vacuumdestillation bewies, tritt als steter Begleiter des Triphenylcarbinols auch *Triphenylmethan* auf. Seine Entstehung erklärt sich aus dem Umstande, dass in dem Reactionsproducte stets noch Reste metallischen Magnesiums enthalten sind, welche mit der zur Zerlegung der Magnesiumverbindung benutzten Säure nascirenden Wasserstoff geben. Dieser wirkt dann reducirend im Sinne von

VIII.



Specieller Theil.

Die dieser Abhandlung beigefügte Tabelle enthält eine übersichtliche Zusammenstellung unserer Versuche, weshalb wir uns auf die nähere Beschreibung je eines Beispiels aus jeder Versuchsreihe beschränken.

1. Versuche zur Erzielung einer möglichst guten Ausbeute an Benzoëssäure (Nr. 1—5).

Versuch 1. In einem Literkolben wurden 7,7 g Bandmagnesium, das durch Abreiben mit Schmirgelleinen und Filtrir-

⁸⁾ Compt. rend. **130**, 1322 (1900).

papier metallisch blank gemacht und in Stückchen von 1 bis 2 cm Länge geschnitten war, mit einer Auflösung von 50 g vollkommen reinem und trockenem Brombenzol in 150 ccm absolutem Aether übergossen und bis zum Eintritt der Reaction, der sich durch das Auftreten gelblicher Flocken in der bis dahin völlig klaren Lösung zu erkennen giebt, erwärmt, dann die Wärmequelle entfernt und erst wieder in Anwendung gebracht, wenn die Heftigkeit des Siedens erheblich nachgelassen hatte. Der oberen Kühleröffnung war ein Chlorcalciumrohr vorgelegt, um die Feuchtigkeit der Luft abzuhalten. Nach $1\frac{1}{4}$ Stunde war das Magnesium bis auf geringe Reste gelöst. Das grau-grüne Reactionsproduct wurde hierauf in einer Kältemischung (Eis und Kochsalz) gekühlt und eine Stunde lang ein gleichmässiger Strom getrockneter CO_2 eingeleitet. Die Flüssigkeit trennte sich allmählich in zwei Schichten, eine obere, leichtbewegliche, den Aether, und eine harzartige, schlammfarbige Masse, die fest am Boden des Gefässes haftete. Unter fortgesetzter Kühlung wurde die Zerlegung des Reaktionsgemisches mit verdünnter, eiskalter HCl vorgenommen. Der zähe Schlamm löste sich und ging in den Aether über, denselben gelb färbend, und ertheilte ihm eine prachtvolle grüne Fluorescenz. Der ätherischen Lösung wurde die Benzoësäure durch mehrmaliges Ausschütteln mit Sodalösung entzogen, die Lösung des $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ eingeeengt und durch HCl die freie Säure gefällt, die nach einmaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzp. 121° zeigte. Beim Eindampfen der Lösung des Natriumsalzes wurde in diesem wie in allen folgenden Fällen intensiver Phenolgeruch verspürt, auch schwammen braune Oeltröpfchen auf der Oberfläche, die zu isoliren vergeblich versucht wurde. Ausbeute an Benzoësäure 35,1 g = 90,3 pC. der Theorie. Aus der von $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ befreiten Aetherlösung schieden sich beim Abdestilliren des Lösungsmittels kleine, gelbe Krystalle ab, die aus Alkohol leicht rein zu erhalten waren und constant unzersetzt bei $70,5^\circ$ schmolzen; davon wurden 0,22 g erhalten.

Die weiteren mit verschiedenen Brombenzolzmenen, mit der kleinen Abänderung angestellten Versuche, dass der Eintritt der Reaction durch Hinzufügen eines Körnchens Jod beschleunigt wurde, ergaben ähnliche Resultate. Die Ausbeuten an C_6H_5COOH schwankten zwischen 88,52 bis 91,02 pC. Der bei $70,5^{\circ}$ schmelzende Körper wurde stets, aber nur in geringer Menge erhalten. Um ihn näher bestimmen zu können, versuchten wir zunächst mehr davon herzustellen.

2. Versuche zum Studium des Einflusses von Wasser auf die beginnende Reaction (6 bis 15).

Ausgehend von der Vermuthung, es könnte Feuchtigkeit die Bildung des Körpers vom Schmelzp. $70,5^{\circ}$ begünstigen, wurde eine Reihe von Versuchen unternommen, bei welchen am Beginne der Reaction Wasser in geringer, von Fall zu Fall gesteigerter Menge mittelst eines in eine feine Spitze ausgezogenen Glasröhrchens tropfenweise zugefügt wurde. Der mit diesem Röhrchen erzeugte Tropfen wog 0,0625 g. Im übrigen wurde genau wie bei den Versuchen 1 bis 5 verfahren. Die Dauer der Reaction stieg mit der Wassermenge von $1\frac{1}{4}$ Stunde auf 1 Stunde 55 Minuten. Die Ausbeute an Benzoësäure fiel von 82,0 pC. auf 24,2 pC., während die Menge des Nebenproductes von 1,95 pC. auf 63,5 pC. stieg. Die Tabelle enthält unter Nr. 6 bis 15 alle näheren Angaben.

Der Schmelzpunkt des Nebenproductes wies auf *Biphenyl*, was durch die Analyse bestätigt wurde.

0,0989 g der mehrmals aus Alkohol umkrystallisirten und im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0,3397 CO_2 und 0,0580 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{12}H_{10}$	
C	93,44	93,69
H	6,55	6,57

*Condensation von Phenylmagnesiumbromid und Phenol zu
Biphenyl.*

Aus 15,7 g ($\frac{1}{10}$ g-Mol.) C_6H_5Br , 2,4 g Mg und 50 ccm Aether wurde in der vorher beschriebenen Weise Phenylmagnesiumbromid bereitet und dann eine Lösung von 9,4 g ($\frac{1}{10}$ g-Mol.) trockenem Phenol in absolutem Aether allmählich zugefügt. Unter Abscheidung eines weissen Niederschlages trat heftige Reaction ein, nach deren Verlauf die Flüssigkeit noch zwei Stunden im Sieden erhalten wurde. Dann wurde der erkaltete Brei wie beim erstbeschriebenen Versuche mit Salzsäure zerlegt, in Aether aufgenommen und mit Sodalösung ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb eine dunkelbraune, syrupdicke Flüssigkeit zurück, die zunächst mehrmals mit Wasser ausgezogen wurde und nach mehrtägigem Stehen 8,2 g Biphenyl vom Schmelzp. 70° lieferte. Aus der Mutterlauge konnte nichts mehr ausgeschieden werden, da das hartnäckig anhaftende Phenol die Krystallisation ausserordentlich erschwerte.

Der Theorie nach konnten aus 15,7 g Brombenzol 7,7 g Biphenyl gewonnen werden; da die Ausbeute daran 8,2 g betrug, andererseits bei früheren Untersuchungen aus 15,7 g C_6H_5Br allein nur höchstens 4,89 g Biphenyl erhalten wurden, muss das Phenol bei der Bildung von Biphenyl direct theilhaftig sein. Die Ausbeute betrug im vorliegenden Falle 53,3 pC. der Theorie. Bei einem zweiten Versuche war nach dem Phenolzusatz vier Stunden erhitzt worden; die Ausbeute stieg auf 9,9 g = 64,3 pC. der Theorie an Rohproduct.

3. Versuche zum Studium des Einflusses von Wasser auf die im vollen Gange befindliche Reaction (16 bis 25).

15,7 g Brombenzol, 2,4 g Magnesium und 50 ccm absoluter Aether wurden in Reaction gebracht und sobald diese ihre grösste Heftigkeit erreicht hatte, von Versuch zu Versuch zwei Tropfen Wasser mehr zugesetzt, im übrigen aber der bei Versuch 1 beschriebene Gang der Operation eingehalten. Ein Unterschied von einem Tropfen Wasser bewirkte manchmal so

geringe Verschiebungen der Endergebnisse, dass diese öfter durch die Versuchsfehler compensirt wurden. Die Reaction nahm mit dem Wasserzusatz an Heftigkeit zu, ihre Dauer dagegen ab. Die Ausbeute an Benzoësäure wurde herabgesetzt; sie fiel von 81,2 pC. auf 20,2 pC., während die an Biphenyl von 6,6 pC. auf 52,6 pC. stieg. Daneben trat beim Eindampfen des Aethers Benzolgeruch auf und bei den letzten Versuchen dieser Reihe konnte Benzol durch fractionirte Destillation gewonnen werden. Anspruch auf grosse Genauigkeit können diese Zahlen (siehe Benzol in der Tabelle unter Nr. 16 bis 35) bei der Flüchtigkeit des Benzols und den geringen in Betracht kommenden Mengen nicht erheben. Sie sollen lediglich ein Bild der Zersetzungsvorgänge liefern. Die Ausbeute an Benzol stieg von 0 pC. auf 20 pC. Mehr als 1,25 g Wasser (= 20 Tropfen) verursachten keine merkliche Veränderung der Endergebnisse, es schien vielmehr ein Gleichgewichtszustand eingetreten zu sein.

4. Versuche zum Studium des Einflusses von Wasser auf fertig gebildetes Phenylmagnesiumbromid (26—35).

Um die Bildung des Benzols auf Kosten der Ausbeute an Benzoësäure genauer verfolgen zu können, wurde aus 15,7 g Brombenzol, 2,4 g Magnesium und 50 ccm absolutem Aether Phenylmagnesiumbromid bereitet und mit drei Tropfen = 0,1875 g Wasser versetzt, worauf unter Zischen, Knattern und deutlicher Wärmeentwicklung eine heftige Reaction erfolgte, die häufig noch von dem Auftreten weisser Dämpfe begleitet war. Hierauf wurde unter Kühlung bis zur Trennung in zwei Schichten Kohlensäure eingeleitet und in der üblichen Weise zerlegt. Beim Abdestilliren des Aethers von der benzoësäurefreien, ätherischen Lösung wurde die höher als 40° übergehende Fraction getrennt aufgefangen und daraus das Benzol durch nochmalige Destillation gewonnen. Das zurückbleibende äther- und benzolfreie Oel wurde abgekühlt, mit $C_{12}H_{10}$ -Krystallen geimpft und nach mehrstündigem Stehen das abgeschiedene Biphenyl abfiltrirt.

Die Ausbeute an Benzoësäure fiel mit steigender Wasserzufuhr von 80,5 pC. auf 19,7 pC., die Biphenylmenge blieb constant zwischen 4—5 pC., der Benzolgehalt des Gemisches stieg von Spuren auf 63,9 pC. Bei Versuch 27 bis 35 blieb nach der Entfernung des Aethers, Benzols und Biphenyls ein bei -5° erstarrendes, dickes, braunes Oel zurück, das sich bei Zimmertemperatur aber wieder verflüssigte. Von Versuch zu Versuch wurde die Wassermenge um drei Tropfen $= 0,1875$ g Wasser erhöht. Kleinere Unterschiede brachten nur undeutliche Veränderungen der Endresultate hervor. Die Maximalwassermenge, welche die Ausbeute an Benzoësäure noch herabzudrücken vermochte, betrug 30 Tropfen $= 1,875$ g, also ungefähr $\frac{1}{10}$ g-Mol.

5. Versuche zum Studium des Einflusses erhöhter Temperatur bei der Einwirkung der Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid (36—46).

Den bei 159° schmelzenden Körper hatten wir bei den vorstehenden Versuchen nicht erhalten, obwohl bei diesen die Bedingungen der Einwirkung von Magnesium auf Brombenzol in mannigfacher Weise variirt worden waren. Es erschien daher wahrscheinlich, dass die Bildung des fraglichen Productes in der zweiten Phase des Prozesses vor sich geht. Diese änderten wir nun dadurch ab, dass wir die Kühlung beim Einleiten der Kohlensäure unterliessen. Damit änderte sich das ganze Bild, wie aus dem folgenden Beispiele (Versuch 36) hervorgeht.

7,7 g blankes Bandmagnesium wurden in einem mit Kühler verbundenen Kolben mit 50 g C_6H_5Br , gelöst in 150 ccm absolutem Aether, übergossen, als die Reaction im vollen Gange war 25 Tropfen Wasser durch den Kühler allmählich zugefügt und bis zur völligen Auflösung des Magnesiums erwärmt. Hierauf wurde durch eine zweite Bohrung des Korkes Kohlensäure in das bereits erkaltete, braune, dickflüssige Reaktionsgemisch eine Stunde lang eingeleitet, wodurch der Aether all-

mählich in lebhaftes Sieden gerieth und seine Dämpfe wiederholt dem gutwirkenden Kühler entstiegen. Die Farbe des Reactionsproductes schlug über Weiss und Violettroth in Braungelb um und es schied sich an den Gefässwänden ein gelber, mit Harz vermengter Krystallbrei ab. Nun wurde in der Kälte mit verdünnter Salzsäure zerlegt und die ätherische von der wässrigen Lösung getrennt. Die Aetherlösung zeigte schön grüne Fluorescenz und in derselben waren ausserordentlich kleine Krystalle suspendirt, die durch Filtration gewonnen werden konnten und bei 175° schmolzen. Durch die schon mehrfach beschriebenen Trennungsoperationen konnte aus der ätherischen Lösung noch 20,5 g Benzoësäure, 4,88 g Benzol, 0,45 g Biphenyl, 0,385 g gelbliche, harte, bei 159° schmelzende Krystalle, 0,25 g des mikrokrySTALLINISCHEN Körpers und 6,58 g eines braunen, dem Geruch nach an Benzophenon erinnernden Oeles gewonnen werden.

Um mehr einerseits von dem bei 159° schmelzenden Körper, andererseits von dem mikrokrySTALLINISCHEN zu gewinnen, wurde der Versuch noch mehrmals wiederholt und nur die Wassermengen, die ausser der Wärmewirkung beim Einführen der Kohlensäure als wesentlich für die Entstehung beider Verbindungen betrachtet wurden, mehrfach variiert.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, entstanden bei Versuch 37, 38, 39 nennenswerthe Mengen des bei 159° schmelzenden Körpers nicht, wohl aber bei Versuch 40. Bei diesem waren infolge eines Versehens etwa 2 ccm Wasser in das frisch bereitete Phenylmagnesiumbromid gefallen. Der Aether gerieth ins Sieden und die nachströmende Kohlensäure erhielt ihn länger darin. Bei der in gewöhnlicher Weise vorgenommenen Zerlegung erhielten wir ein überraschendes Ergebnis:

Ausbeute an C_6H_5COOH	2,04 g	=	5,2 pC.
$C_{12}H_{10}$	0,5 g	=	2,0 pC.
C_6H_6	4,1 g	=	16,5 pC.

Krystalle vom Schmelzp. 159° 11,905 g, 0,5 g des mikrokrySTALLINISCHEN Körpers und 3,89 g Oel.

Die Versuche 41 bis 46 hatten den Zweck, uns noch mehr von dem mikrokrySTALLINISCHEN Körper zu liefern.

Nachweis des Triphenylcarbinols.

Der bei 159° schmelzende Körper wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Mehrere unter einander stimmende Analysen stimmten aber nicht auf reines Triphenylcarbinol, sondern auf $(C_6H_5)_3C.OH + \frac{1}{2}H_2O$. Der Körper wurde deshalb einige Male aus Benzol umkrystallisirt und gab nun die richtigen Zahlen.

0,1915 g gaben 0,6145 CO₂ und 0,1050 H₂O.

	Berechnet für (C ₆ H ₅) ₃ C.OH	Gefunden
C	87,63	87,51
H	6,21	6,14

Nachweis des Triphenylmethans.

0,1264 g des bei dem Eingangs erwähnten Fehlversuche entstandenen Körpers vom Schmelzp. 93° gaben 0,4316 CO₂ und 0,0719 H₂O.

	Berechnet für (C ₆ H ₅) ₃ CH	Gefunden
C	93,38	93,12
H	6,61	6,37

Zum weiteren Beweise wurden einige Milligramme des Kohlenwasserstoffes in rauchender HNO₃ gelöst, der entstandene Nitrokörper mit H₂O ausgefällt, filtrirt, gewaschen und in Eisessiglösung mit CrO₃ oxydirt. Auf Wasserzusatz fielen weisse Flocken, die, aus Benzol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt des Trinitrotriphenylcarbinols, 172°, zeigten.

Im weiteren wurden einige Milligramme des Triphenylmethans in rauchender HNO₃ gelöst, mit H₂O gefällt, filtrirt, gewaschen, sodann in Eisessig mit Zinkstaub reducirt, vom überschüssigen Zink abfiltrirt und die aus dem Filtrat mit Ammoniak abgeschiedene Base auf einem Platinbleche mit einigen Tropfen HCl befeuchtet und erhitzt, der Rückstand in Alkohol gelöst. Die so erhaltene Färbung war nur schwach und nicht

die reine Fuchsinfarbe. Zum Vergleiche herangezogenes Kahlbaum'sches Triphenylmethan zeigte bei sonst gleicher Behandlung dasselbe Verhalten.

Ein anderer Weg führte indess in befriedigendster Weise zum Ziele.

Wenige Milligramme des Kohlenwasserstoffes wurden, wie oben beschrieben, in das Nitrocarbinol übergeführt. Ein Theil desselben wurde in sehr verdünnter Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt, das Zink, sobald deutliche Rothfärbung eingetreten war, abfiltrirt, mit einer anderen Probe unter sonst gleichen Bedingungen die Reduction in mit HCl schwach angesäuertem Alkohol vorgenommen. In beiden Fällen wurde prachtvolle, intensive und auch reine Fuchsinfarbe beobachtet. Zu beachten ist dabei nur, dass man zur Auflösung des Trinitrotriphenylcarbinols sehr viel Eisessig anwendet, etwa die fünfzigfache Menge der angewandten Substanz, und die Temperatur bei der Oxydation unter 50° hält⁹⁾.

Nach unseren Erfahrungen eignet sich die vom Trinitrotriphenylcarbinol ausgehende Reaction weit besser zum Nachweis des Triphenylmethans, als die erst versuchte, über Trinitrotriphenylmethan und die Leukobase zum Fuchsin zu gelangen, welch letztere Methode leider auch im Beilstein (II, 287) allein Aufnahme gefunden hat.

Vacuumdestillation der öligen Rückstände.

Um Anhaltspunkte zur Ergründung der Triphenylcarbinolbildung zu gewinnen, wurden die Oelrückstände der Versuche 36 bis 40 im Vacuum der fractionirten Destillation unterworfen. Die bei 150° bis 180° übergehenden Anteile bestanden aus fast reinem Biphenyl. Zwischen 180° bis 210° ging Benzophenon über, welches in der Vorlage zu schwach gelben, bei 50° schmelzenden, breiten Nadeln von charakteristischem Geruch erstarrte. Bei 210° bis 240° gingen beträchtliche Mengen

⁹⁾ Vergl. E. u. O. Fischer, diese Annalen **194**, 273f. (1878).

von Triphenylmethan über, während bei gesteigerter Temperatur nur noch Triphenylcarbinol gewonnen werden konnte. Der weiteren Destillation setzte der äussere Luftdruck durch Deformation des Kolbens ein Ziel.

Condensation von Phenylmagnesiumbromid mit Benzophenon.

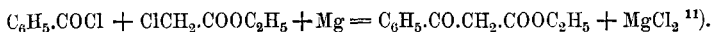
Wie schon im theoretischen Theile erörtert wurde, waren wir nach mehreren negativ verlaufenen Versuchen zu der Annahme gekommen, dass das Triphenylcarbinol durch Wechselwirkung des thatsächlich in den Oelrückständen nachweisbaren Benzophenons mit Phenylmagnesiumbromid entstand. Der Beweis gelang durch folgenden Versuch. Das aus 5,2 g Brombenzol, 0,8 g Magnesium und 15 ccm absolutem Aether bereitete Phenylmagnesiumbromid wurde mit einer ätherischen Lösung von 6 g Benzophenon versetzt und da in der Kälte eine Einwirkung nicht wahrnehmbar war, längere Zeit erwärmt. Im siedenden Aether vollzog sich die Reaction glatt und es konnte nach der Zersetzung mit verdünnter HCl 5,84 g reines Triphenylcarbinol und 2,2 g Oel aus der ätherischen Lösung erhalten werden. Aus 5,2 g Brombenzol allein hätten ideal 2,88 g, aus 5,2 g C_6H_5Br und 6 g Benzophenon 8,672 g des Carbinols entstehen können. Die thatsächliche Ausbeute von 5,84 g betrug mithin 68 pC. der Theorie an reinem Triphenylcarbinol.

Bemerkt sei noch dabei, dass wir bei der Ausführung dieses Controlversuches keine Spur des bei 186° schmelzenden Körpers erhielten.

Laufende Nummer	Angewandte Mengen							Reaktionsdauer		CO ₂ -Einführung			Endproducte bezw. Ausbeuten											Bemerkungen	
	C ₆ H ₅ Br	Mg	Aether	Jod	Wasser (Tropfen)					mit Kühlung	ohne Kühlung	Dauer	C ₆ H ₅ COOH		C ₁₂ H ₁₀		C ₆ H ₆		(C ₆ H ₅) ₃ COH		Unbekannter Körper Schmp. 186°	Oel			
					bei Beginn	auf dem Höhepunkt	nach Beendigung						g	pC.	g	pC.	g	pC.	g	pC.					
								Std.	Min.			Min.											g		pC.
1	50,0	7,7	150	—	—	—	—	1	15	Eisküh- lung	—	60	35,1	90,3	0,22	0,896	—	—	—	—	—	—	—	Gelbe ätherische Lös. des Endprod. zeigt stark grüne Fluorescenz.	
2	15,7	2,4	50	1 Körnchen	—	—	—	—	45	"	—	30	11,11	91,02	0,08	1,04	—	—	—	—	—	—	—	Wässrige Lösung des C ₆ H ₅ COONa zeigt Phenolgeruch.	
3	31,4	4,8	100	"	—	—	—	—	50	"	—	45	21,9	89,71	0,175	1,14	—	—	—	—	—	—	—		
4	100,0	15,4	300	"	—	—	—	2	10	"	—	90	67,5	86,82	0,57	1,16	—	—	—	—	—	—	—		
5	15,7	2,4	50	—	—	—	—	1	—	"	—	30	10,8	88,48	0,092	1,19	—	—	—	—	—	—	—	Reaction verläuft träge.	
6	15,7	2,4	50	1 Körnchen	1 Tropfen = 0,0625 g	—	—	1	15	"	—	30	10,01	82,00	0,15	1,95	—	—	—	—	—	—	—	Auf grösseren Wasserzusatz Gleich- gewichtszustand.	
7	15,7	2,4	50	"	2	—	—	1	20	"	—	30	9,24	75,7	0,71	9,2	—	—	—	—	—	—	—		
8	15,7	2,4	50	"	3	—	—	1	25	"	—	30	8,52	69,8	1,16	15,0	—	—	—	—	—	—	—		
9	15,7	2,4	50	"	4	—	—	1	30	"	—	30	7,43	60,9	1,41	18,3	—	—	—	—	—	—	—		
10	15,7	2,4	50	"	5	—	—	1	35	"	—	30	6,18	50,6	2,04	26,5	—	—	—	—	—	—	—		
11	15,7	2,4	50	"	6	—	—	1	40	"	—	30	5,36	43,9	2,74	35,6	—	—	—	—	—	—	—		
12	15,7	2,4	50	"	7	—	—	1	42	"	—	30	4,91	40,2	3,28	42,6	—	—	—	—	—	—	—		
13	15,7	2,4	50	"	8	—	—	1	48	"	—	30	4,11	33,7	3,76	48,8	—	—	—	—	—	—	—		
14	15,7	2,4	50	"	9	—	—	1	50	"	—	30	3,45	28,3	4,37	56,7	—	—	—	—	—	—	—		
15	15,7	2,4	50	"	10	—	—	1	55	"	—	30	2,95	24,2	4,89	63,5	—	—	—	—	—	—	—		
16	15,7	2,4	50	"	—	2	—	—	45	"	—	30	9,91	81,2	0,51	6,6	Benzol- geruch beim Abdestilli- ren des Aethers Benzol- tröpfchen		—	—	—	—	—		
17	15,7	2,4	50	"	—	4	—	—	45	"	—	30	9,05	74,1	0,97	12,6			—	—	—	—	—		
18	15,7	2,4	50	"	—	6	—	—	45	"	—	30	8,2	67,2	1,35	17,5			—	—	—	—	—		
19	15,7	2,4	50	"	—	8	—	—	45	"	—	30	7,37	60,4	1,81	23,5			—	—	—	—	—		
20	15,7	2,4	50	"	—	10	—	—	45	"	—	30	6,56	53,7	2,24	29,1			—	—	—	—	—		
21	15,7	2,4	50	"	—	12	—	—	45	"	—	30	5,77	47,3	2,65	34,4	Benzol- tröpfchen		—	—	—	—	—		
22	15,7	2,4	50	"	—	14	—	—	40	"	—	30	4,99	40,9	3,05	39,6			—	—	—	—	—		
23	15,7	2,4	50	"	—	16	—	—	40	"	—	30	4,23	34,7	3,43	44,5			1,19	15,2	—	—	—		
24	15,7	2,4	50	"	—	18	—	—	35	"	—	30	3,35	27,4	3,83	49,7			1,43	18,3	—	—	—		0,2
25	15,7	2,4	50	"	—	20	—	—	35	"	—	30	2,46	20,2	4,05	52,6			1,56	20,0	—	—	—		0,5
26	15,7	2,4	50	"	—	—	3	—	45	"	—	30	9,82	80,5	0,32	4,2	Benzol- spuren		—	—	—	—	—	10 Tropfen Wasser in der erforder- lichen Menge Aether gelöst. 0,5 g weisse Krystalle, Schmelzp. > 250°.	
27	15,7	2,4	50	"	—	—	6	—	45	"	—	30	9,02	73,9	0,35	4,5			—	—	—	—	—		0,24
28	15,7	2,4	50	"	—	—	9	—	45	"	—	30	8,2	67,2	0,36	4,7			1,2	15,4	—	—	—		0,41
29	15,7	2,4	50	"	—	—	12	—	45	"	—	30	7,41	60,7	0,34	4,4			1,51	19,3	—	—	—		0,59
30	15,7	2,4	50	"	—	—	15	—	45	"	—	30	6,66	54,6	0,37	4,8			1,7	21,8	—	—	—		0,72
31	15,7	2,4	50	1 Blättchen	—	—	18	—	45	"	—	30	5,98	49,0	0,35	4,5	Benzol- spuren		2,15	27,5	—	—	—		0,94
32	15,7	2,4	50	"	—	—	21	—	45	"	—	30	5,22	42,8	0,38	4,9			2,84	36,4	—	—	—		1,02
33	15,7	2,4	50	"	—	—	24	—	45	"	—	30	4,81	39,4	0,32	4,2			3,5	44,8	—	—	—		1,25
34	15,7	2,4	50	"	—	—	27	—	45	"	—	30	4,11	33,7	0,4	5,2			4,14	53,0	—	—	—		1,32
35	15,7	2,4	50	"	—	—	30	—	45	"	—	30	2,4	19,7	0,38	4,9			4,99	63,9	—	—	—		1,67
36	50,0	7,7	150	"	—	25	—	1	15	—	o. Eis	60	20,5	52,7	0,45	1,8	4,88	19,6	0,385	1,4	0,25	6,58	10 Tropfen Wasser in der erforder- lichen Menge Aether gelöst. 0,5 g weisse Krystalle, Schmelzp. > 250°.		
37	50,0	7,7	150	"	—	12 ccm	—	1	15	—	o. Eis	60	4,0	10,3	0,61	2,5	7,12	28,7	—	—	0,5	10,64			
38	50,0	7,7	150	"	—	25	—	1	15	—	"	60	20,15	51,8	0,47	1,9	3,94	15,9	—	—	0,46	6,2			
39	50,0	7,7	150	"	—	—	10 Tr. m. CO ₂ gleich- zeitig	1	15	—	"	60	28,0	72,0	0,525	2,1	—	—	0,115	0,4	0,5	6,68			
40	50,0	7,7	150	"	—	—	2 ccm	1	15	—	"	60	2,04	5,2	0,5	2,0	4,1	16,5	11,905	43,1	0,5	3,89			
41	50,0	7,7	150	"	—	—	25 Tr.	1	15	—	"	60	3,1	8,0	2,45	10,0	3,7	14,9	5,7	20,6	2,5	10,5			
42	50,0	7,7	150	"	—	—	20 "	1	15	—	"	60	6,0	15,4	2,9	11,8	4,6	18,5	2,885	10,4	0,68	9,0			
43	50,0	7,7	150	"	—	—	m. etw. Alkohol	1	15	—	"	60	12,36	31,8	0,6	2,4	—	—	4,47	16,2	0,445	11,1			
44	50,0	7,7	150	"	—	—	—	1	15	—	"	60	19,14	49,2	0,56	2,3	—	—	5,24	19,0	—	8,86			
45	50,0	7,7	150	"	—	—	—	1	15	—	"	60	4,55	11,7	0,93	3,8	—	—	9,55	34,6	0,59	10,9			
46	50,0	7,7	150	—	—	—	—	1	15	—	"	60	2,98	7,7	0,88	3,60	—	—	9,19	33,3	0,57	12,3			

II. Synthesen von Ketonsäureestern.

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden unternommen, um einen synthetischen Gedanken zur Ausführung zu bringen, dessen Verwirklichung schon einmal vor langer Zeit vergeblich angestrebt wurde¹⁰⁾. Wir hofften durch Einwirkung von Magnesium auf ein äquimolekulares Gemisch eines Säurechlorids und eines halogenirten Esters Ketonsäureester zu erhalten, z. B.:



Aber Magnesium erwies sich gegenüber dem in der vorstehenden Gleichung aufgeführten Verbindungsgemisch völlig wirkungslos, was sich auch nicht änderte, als wir die Chlorverbindungen durch die entsprechenden Bromverbindungen ersetzten. Ebenso negativ verlief ein Versuch, aus Benzoylchlorid und Chlorkohlensäureester durch Magnesium den Ester der Phenylglyoxylsäure zu gewinnen.

Da auch der sonst so wirksame Zusatz eines Körnchens Jod die gewünschten Reactionen nicht herbeiführte, so versuchten wir verschiedene Mittel, das Magnesium zu activiren¹²⁾, aber auch damit gelangten wir zu keinem besseren Ergebnisse. Selbst ein „Metallpaar“ Magnesium-Gold, welches aus den Endgliedern der von B. Neumann¹³⁾ ermittelten Spannungsreihe bestand, war ebenso unwirksam wie das Magnesium allein. Mit durch Quecksilber activirtem Aluminium gelang es zwar, eine Reaction zwischen Benzoylchlorid und Chloressigester her-

¹⁰⁾ R. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **5**, 1073 (1872).

¹¹⁾ Die hier gebrauchte Formulirung der Ketonsäureester und ihrer Metallverbindungen soll die Frage der Keto- oder Enolform dieser Körper unberührt lassen.

¹²⁾ H. Wislicenus, Journ. f. pract. Chem. **54**, 18 (1896). Das von Baeyer kürzlich (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**, 2759 [1905]) angegebene Mittel konnte bei unseren Versuchen noch nicht in Betracht gezogen werden.

¹³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 193 (1894).

beizuführen, aber es entstand ein schwarzes, theeriges Product, aus dem sich nichts isoliren liess.

Weitere Versuche mit dem amalgamirten Aluminium haben gezeigt, dass dieses Metallpaar für die uns interessirenden Reactionen eine gewisse diagnostische Bedeutung hat. Löst man die zur Grignard'schen Reaction zu verwendende halogensubstituirte organische Verbindung in viel Aether auf, so tritt oft mit Magnesium gar keine Reaction ein. Das Maximum der zulässigen Aetherconcentration ist bei verschiedenen Verbindungen verschieden. Ebenso können geringe Verunreinigungen die Reaction ganz verhindern. Wir machten die Beobachtung, dass Al(Hg) gegen diese schädlichen Einflüsse weit weniger empfindlich ist, als Magnesium. Reagirte eine halogensubstituirte organische Verbindung mit Al(Hg) , dann liess sie sich auch bei richtiger Wahl der Aetherconcentration mit Magnesium in Reaction bringen. Diese Erfahrung fanden wir in allen von uns erprobten Fällen bestätigt.

Die Indifferenz des Magnesiums bei den vorstehenden Versuchen überraschte um so mehr, als nach früherer Beobachtung α -Brompropionsäureester mit Magnesium wohl in Reaction gebracht werden kann¹⁴⁾. Wir erhielten denn auch aus Bromessigester eine Magnesiumverbindung, welche sich mit Benzoylbromid umsetzt, und nach der Zerlegung des Reactionsproductes wurde *Benzoylessigester* in guter Ausbeute erhalten:



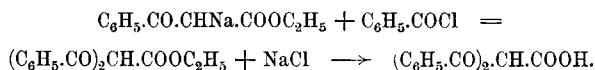
Eine Abscheidung von Magnesiumbromid trat allerdings beim Versetzen des Magnesiumbromessigesters mit Benzoylbromid nicht ein. Vermuthlich bildet sich eine complexe Verbindung, welche erst durch Wasser in Benzoylessigester und Magnesiumbromid zerlegt wird.

Die Darstellung des Benzoylessigesters gelang nun auch aus Magnesiumchloroessigester und Benzoylchlorid, aber mit geringerer Ausbeute.

¹⁴⁾ Vgl. die folgende Abhandlung über i-Bernsteinsäure.

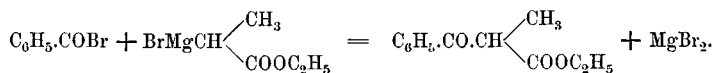
Demnach ist es ein wesentlicher Unterschied, ob man Magnesium auf das Gemisch der Halogenverbindungen wirken lässt, oder ob man erst den Magnesiumhalogenester darstellt und diesen dann mit dem Säurechlorid in Reaction treten lässt. Während im ersten Falle jede Wirkung ausbleibt, führte der zweite Weg zu der erwarteten Synthese.

Um den Benzoylessigester bestimmt als solchen zu identificiren, wurde er, nach vorangegangener Reinigung durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung, in *Dibenzoylessigsäure* übergeführt¹⁵⁾:



Die Verseifung des Benzoylessigesters wurde nach der schönen, von M. Ceresole¹⁶⁾ für die Verseifung des Acetessigesters angegebenen Vorschrift ausgeführt und die Säure durch den Schmelzpunkt, die FeCl_3 -Reaction, sowie durch die Analyse ihres Silbersalzes charakterisirt.

Weiter haben wir dann aus α -Brompropionsäureester die Magnesiumverbindung dargestellt, und aus dieser durch Umsetzung mit Benzoylbromid den α -Benzoylpropionsäureester¹⁷⁾:



Wir versuchten den sehr leicht zersetzlichen Ester in eine voraussichtlich beständigere α -Dibenzoylpropionsäure überzuführen und ihn durch deren Analyse zu charakterisiren. Aber obwohl wir genau so verfahren wie bei der Darstellung der Dibenzoylessigsäure, erhielten wir jedesmal nur Benzoësäure, etwas unveränderten α -Benzoylpropionsäureester und ein Oel,

¹⁵⁾ A. v. Baeyer u. W. H. Perkin jun., Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2128 (1883).

¹⁶⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1871 (1882).

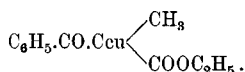
¹⁷⁾ Bereits von W. H. Perkin jun. und H. Colman aus Natriumbenzoylessigester und Jodmethyl dargestellt und als Methylbenzoylessigester bezeichnet; Journ. chem. Soc. London **49**, 156.

welches mit Natriumbisulfit eine feste Verbindung gab und wahrscheinlich Aethylphenylketon war.

Der Grund für diese Spaltung konnte in einem sterischen Widerstande beruhen, welcher den Eintritt einer zweiten Benzoylgruppe in den α -Benzoylpropionsäureester verhindert. Wenn dies richtig war, so mussten sich dieselben Widerstände der Einführung einer dritten Benzoylgruppe in den Dibenzoylessigester entgegenstellen. Wir liessen deshalb auf die Natriumverbindung dieses Esters Benzoylchlorid einwirken und verseiften das Reactionsproduct mit alkoholischem Kali. Darauf konnten Benzoësäure und Dibenzoylessigsäure isolirt werden, eine Tribenzoylessigsäure war dagegen nicht nachweisbar¹⁸⁾.

Nun versuchten wir den α -Benzoylpropionsäureester zu verseifen, um die Säure, wie die Benzoylessigsäure, in Form des Silbersalzes zu analysiren. Die nach Ceresole ausgeführte Verseifung ergab aber nur Benzoësäure und Propionsäure, neben etwas unverändertem Benzoylpropionsäureester.

Schliesslich gelang es doch, den Ester zu charakterisiren, und zwar durch die Darstellung eines Kupfersalzes. Wir erhielten dasselbe, entsprechend der Kupferverbindung des Acetessigesters¹⁹⁾, durch Fällung mit Kupferacetat in alkoholischer Lösung. Die Analyse stimmte auf das normale Salz²⁰⁾

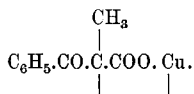


In einem anderen Falle hatte die sehr verdünnte alkoholische Lösung des Kupfersalzes längere Zeit gestanden ehe etwas ausfiel. Die Analyse führte nun zu der Formel

¹⁸⁾ A. Bernhard erhielt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Kupferbenzoylessigester neben anderen Producten eine Verbindung von der Zusammensetzung des Tribenzoylessigesters, dem er aber eine andere Constitution zuschreibt; diese *Annalen* **282**, 158 (1894).

¹⁹⁾ C. Duisberg, *Ber. d. deutsch. chem. Ges.* **16**, 297 (1883), Anmerkung.

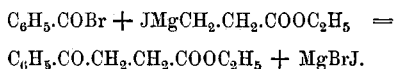
²⁰⁾ $\text{cu} = \frac{1}{2} \text{Cu}$.



Der normale Kupfer- α -benzoylpropionsäureester war also zu einem basischen Kupfersalz verseift worden.

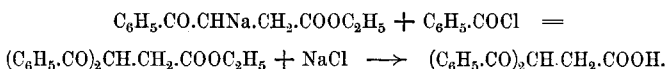
Wir versuchten noch durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die normale Kupferverbindung des α -Benzoylpropionsäureesters eine zweite Benzoylgruppe einzuführen, erreichten dies aber ebensowenig wie mit der Natriumverbindung.

Ferner versuchten wir noch die Darstellung einer β -Benzoylpropionsäure. Zu diesem Zwecke wurde aus β -Jodpropionsäureester die Magnesiumverbindung hergestellt und mit Benzoylbromid gekuppelt. Auch hier scheint die intermediäre Bildung einer complexen Verbindung vor sich zu gehen. Es entstand β -Benzoylpropionsäureester im Sinne der Gleichung



Nach der Verseifung liess sich ein schön krystallisirendes Baryumsalz $(\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.CH}_2\text{.CH}_2\text{.COO})_2\text{Ba}$ erhalten.

Einen Theil des β -Benzoylpropionsäureesters verarbeiteten wir in derselben Weise, wie wir beim Benzoylessigester verfahren, auf β -Dibenzoylpropionsäure:

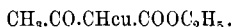


Wir erhielten eine in farblosen, verfilzten Nadeln krystallisirende Masse, deren Menge leider zur Analyse nicht ausreichte; ihre Eigenschaften lassen aber kaum einen Zweifel, dass die bis dahin noch unbekannte β -Dibenzoylpropionsäure vorlag. (Vergl. den speciellen Theil dieser Abhandlung.)

Die Ergebnisse der mitgetheilten Versuche veranlassten uns, die studirte Reaction auch auf die Synthese des *Acetessigesters* anzuwenden. Zu diesem Zwecke condensirten wir Magnesiumbromessigester mit Acetylchlorid:



Hierbei schied sich, abweichend von den früheren Synthesen, das Magnesiumsalz sofort auf Zusatz des Acetylchlorids als weisser Krystallbrei ab. — Nach Zerlegung des Reaktionsgemisches durch verdünnte Schwefelsäure wurde Acetessigester in ziemlich befriedigender Ausbeute gewonnen. Seine Identificirung geschah durch Analyse des schön krystallisirenden Kupfersalzes:



Schliesslich hofften wir noch die Benzoylbenzoësäuren durch analoge Synthesen darstellen zu können, zumal diese Verbindungen viel beständiger sind, als die leicht zersetzbaren β -Ketonensäuren. Aber o-, m- und p-Brombenzoësäureester waren in keiner Weise mit Magnesium in Reaction zu bringen; auch auf activirtes Aluminium (Al,Hg) wirkten sie ebenso wenig ein, wie der gleichfalls gegen Magnesium indifferente Chlorkohlensäureester. Diese chemische Trägheit erscheint schwer verständlich, wenn man damit die Leichtigkeit vergleicht, mit welcher Magnesium auf Brombenzol einwirkt. Man sollte eher erwarten, dass durch die Anwesenheit der immerhin noch negativen Carbäthoxylgruppe eine auflockernde Wirkung auf das Brom ausgeübt wird, während thatsächlich das Gegentheil stattzufinden scheint.

Specieller Theil.

1. Darstellung von Benzoylessigester.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben wurden 2,4 g ($\frac{1}{10}$ g-At.) blankes Bandmagnesium mit einer Auflösung von 16,7 g ($\frac{1}{10}$ g-Mol.) Bromessigester in 15 ccm absolutem Aether übergossen und ein Körnchen Jod zugefügt. Nach wenigen Minuten zeigte eine Trübung und das Verschwinden der Jodfärbung den Eintritt der Reaction an. Der Aether gerieth ins Sieden und wurde, nachdem die Reaction mässiger geworden, durch Anwendung eines Wasserbades darin erhalten, bis

das Magnesium mit Ausnahme kleiner Flitterchen verschwunden war. Das dunkelgelbe, dickflüssige Reaktionsgemisch trennte sich deutlich von dem darüber stehenden farblosen Aether. Hierauf wurde durch den Kühler 18,5 g ($\frac{1}{10}$ g-Mol) Benzoylbromid in kleinen Portionen hinzugefügt und weiter erhitzt, bis der Geruch danach verschwunden war.

Die ursprünglich gelbe Farbe war einer dunkelbraunen gewichen; das Reaktionsgemisch zeigte Syrupconsistenz. Zuletzt wurde der Aether verjagt, um die letzten, etwa noch darin gelösten Spuren des Benzoylbromids mit dem Magnesiumbromessigester in innigere Berührung zu bringen. Das erkaltete Reaktionsproduct wurde darauf bei 0° mit verdünnter Salzsäure zerlegt, ausgeäthert, die ätherische von der wässrigen Schicht abgehoben und, nachdem sie einige Minuten über entwässerter Pottasche gestanden hatte, filtrirt. Auf dem Filter blieb ein gelbes, halbfestes Oel in Form kleiner Klümpchen zurück, das weder in Säuren noch Alkalien löslich war und nicht näher untersucht wurde. Aus dem Filtrate wurde hierauf der Aether unter sorgfältiger Vermeidung einer Ueberhitzung abdestillirt. Der ölige Rückstand wurde sodann mit sehr verdünnter Natronlauge von 0° mehrmals ausgeschüttelt, mittelst Filtration durch ein nasses Filter von dem dabei entstandenen Benzoëssäureester und geringen Mengen unveränderten Bromessigesters getrennt. Die gelbe Lösung des Natriumbenzoylessigesters wurde nun rasch (sie färbt sich an der Luft bald dunkel) mit Eis gekühlt, mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mehrmals ausgeäthert. Nachdem die Hauptmenge des Aethers abdestillirt war, wurde der Rest im Vacuum verdunstet. Es blieben 12,3 g einer röthlichen Flüssigkeit zurück, deren Geruch sehr deutlich an den des Acetessigesters erinnerte. Eine Probe davon gab mit Alkohol verdünnt auf Zusatz eines Tropfens FeCl_3 -Lösung eine intensive violettrothe Färbung. Der Ester trübte sich bei längerem Stehen unter Ausscheidung kleiner Krystalle, die durch Schmelzpunktbestimmung (121°) als Benzoëssäure erkannt wurden. Hierauf wurde der Ester fil-

trirt. und der Vacuumdestillation unterworfen. Unter einem Drucke von 12 mm destillirte die Hauptmenge zwischen 148° bis 149° unzersetzt über und condensirte sich in der Vorlage zu einer wasserhellen Flüssigkeit.

Ausbeute an Rohester 12,3 g, an gereinigtem Ester 6 g = 31,2 pC. der Theorie. Bei der Reinigung muss also mit einem Verluste von 50 pC., auf angewandtes Rohproduct bezogen, gerechnet werden.

Wir versuchten die Identificirung durch Verseifung des Esters nach der von A. v. Baeyer und Perkin angegebenen Vorschrift. 6 g Ester wurden in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und 24 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, hierauf filtrirt, auf 0° abgekühlt, mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, der Aether abdestillirt und der Rückstand über concentrirter Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Hierbei trat jedoch rasche Zersetzung in Benzoësäure, Essigsäure, Kohlensäure und Acetophenon ein, so dass nicht einmal der Schmelzpunkt bestimmt werden konnte.

Darstellung von Dibenzoylessigsäure.

In gleicher Weise dargestellter Benzoylessigester wurde in Dibenzoylessigsäure nach der Vorschrift von A. v. Baeyer und Perkin übergeführt. Zu diesem Zwecke wurden 4,84 g des gereinigten Esters unter Abkühlung mit der berechneten Menge Natriumäthylat (dargestellt aus 0,58 g Natrium und absolutem Alkohol) versetzt. Nach wenigen Minuten schied sich die Natriumverbindung des Benzoylessigesters ab. Dieselbe wurde in absolutem Aether suspendirt, 3,5 g Benzoylchlorid zugefügt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine herausgenommene Probe nicht mehr alkalisch reagirte. Auf Zusatz des Benzoylchlorids fiel fast augenblicklich Chlornatrium als feines, weisses Pulver aus. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Aether vorsichtig abdestillirt. Es blieb ein dunkelgefärbtes, sehr dickes Oel zurück. Eine Probe davon gab in verdünnter alkoholischer Lösung eine rothe FeCl_3 -Reaction.

Zur Verseifung wurde das inzwischen erstarrte Oel in wenig Alkohol gelöst, mit concentrirtem alkoholischem Kali versetzt und so lange sich selbst überlassen, bis eine entnommene Probe beim Verdünnen mit Wasser nur noch wenig getrübt wurde. Die Verseifung war nach 50 Stunden beendet. Behufs Gewinnung der freien Säure wurde unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Es blieb ein braunes Oel zurück, in dem sich bald kleine Krystalle in bedeutender Menge abschieden. Das Oel erwies sich als Acetophenon (Geruch, Bisulfitreaction). Die durch Abpressen auf einem Thonteller daraus gewonnenen Krystalle liessen sich aus siedendem Alkohol leicht umkrystallisiren und schmolzen unzersetzt bei 109° . Das bewaffnete Auge konnte sie deutlich als feine verfilzte Nadeln erkennen. Eine Probe des Körpers wurde in concentrirter alkoholischer Lösung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung roth gefärbt.

0,1368 g der im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz gaben 0,3602 g CO_2 und 0,0555 g H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CHCOOH}$	
C	71,61	71,80
H	4,52	4,54

Darstellung der Benzoylessigsäure aus dem Ester.

(Nach Ceresole's Vorschrift für die Verseifung des Acetessigesters.)

5 g Benzoylessigester wurden in $2\frac{1}{2}$ procentiger Kalilauge unter Schütteln gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur 36 Stunden sich selbst überlassen. Die stark nach Acetophenon riechende Lösung wurde sodann auf Eistemperatur abgekühlt, mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und der Aether unter Anwendung eines Luftstromes verdunstet. Um den noch unveränderten Ester und das Acetophenon zu entfernen, wurde der Rückstand mit Wasser und Baryumcarbonat verrieben und die wässrige Lösung des Baryumsalzes

wiederholt mit Aether gewaschen. Dann wurde die Baryumlösung unter sorgfältiger Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, der Aether durch einen Luftstrom rasch verdunstet. Es blieben schwach gelbe, harte Krystalle zurück, die bei $100\text{--}101^{\circ}$ unter Gasentwicklung schmolzen. Eine Probe des Körpers färbte sich in sehr verdünnter alkoholischer Lösung auf Zusatz von FeCl_3 -Lösung prächtig violett. Die Säure wurde darauf durch eine concentrirte Lösung chlorfreier Soda genau neutralisirt und mit Silbernitrat versetzt. Es fielen weisse Flocken aus, die abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen, auf dem Thonteller abgesaugt und im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure bei Lichtabschluss getrocknet wurden.

0,2183 g gaben und 0,0856 Ag.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOAg}$	
Ag	39,82	39,21

Darstellung von Benzoylessigester aus Chloressigester und Benzoylchlorid.

Es war uns zuerst nicht gelungen, Chloressigester mit Magnesium in Reaction zu bringen. Da er aber mit $\text{Al}(\text{Hg})$ schon in der Kälte sehr heftig reagirt, versuchten wir die Herstellung eines Magnesiumchloressigesters nochmals²¹⁾. 2,4 g sorgfältig gereinigtes Bandmagnesium wurden mit einer Mischung von ($\frac{1}{10}$ g-Mol.) 12,2 g Chloressigester und 3 ccm absolutem Aether übergossen und erwärmt. Nach einiger Zeit trat eine

²¹⁾ Bei den ersten Versuchen gelang das Herbeiführen der Reaction lediglich darum nicht, weil eine zu grosse Aethermenge (50 ccm) zur Anwendung gekommen war. Gerade bei den halogensubstituirten Estern ist die Anwendung der richtigen Aethermenge von höchster Wichtigkeit, da der Aether in diesen Fällen die Reaction sehr verzögern und, wenn in ausreichender Menge vorhanden, gänzlich verhindern kann. Man beginne daher die Reaction mit 2 bis 5 ccm Aether auf $\frac{1}{10}$ g-Mol. und setze in dem Maasse, als es die langsamer werdende Einwirkung verlangt, absoluten Aether in kleinen Quantitäten zu.

heftige Reaction ein, die durch allmählichen Zusatz von absolutem Aether in kleinen Portionen und schliessliches Erwärmen bis zur fast vollständigen Auflösung des Magnesiums geführt werden konnte. Zu dem entstandenen Magnesiumchloressigester wurden darauf unter fortwährendem Umschütteln tropfenweise 14 g Benzoylchlorid zugesetzt, drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, worauf der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, und das syrupdicke Reaktionsgemisch in gleicher Weise weiter verarbeitet, wie das aus Magnesiumbromessigester und Benzoylbromid gewonnene. Es wurden 3,6 g reiner Benzoylessigester erhalten, was einer Ausbeute von 18,7 pC. der Theorie entspricht. Als Nebenproducte traten Benzoësäure und Benzoësäureester auf.

2. Darstellung von α -Benzoylpropionsäureäthylester.

2,4 g blankes Bandmagnesium wurden in einem mit Kühler verbundenen Kolben mit 18,4 g α -Brompropionsäureester (Mol.-Gew. 181,05) und 10 ccm absolutem Aether übergossen. Nach wenigen Minuten trat Trübung ein, der Aether begann zu sieden und nach Verlauf einer Stunde war das Magnesium zum grössten Theile gelöst. Nun wurde noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt; das Magnesium war bis auf geringe Flitterchen verschwunden. Das syrupdicke, schlammgrüne Reactionsproduct lag am Boden des Gefässes, darüber stand der wasserhell gebliebene Aether. Nun wurden 18,0 g Benzoylbromid (Molgew. 185,01) in kleinen Portionen hinzugefügt²²⁾ und so lange erwärmt, bis der Geruch desselben verschwunden war, was nach etwa zwei Stunden eintrat. Das erkaltete, braune, dickflüssige Reactionsproduct wurde in einer Kältemischung mittelst verdünnter Salzsäure unter sorgfältiger

²²⁾ Die angegebenen Mengen weichen ein wenig von den Molekulargewichten ab, da die Ausbeute an α -Benzoylpropionsäureester am grössten war, wenn ein geringer Ueberschuss an Brompropionsäureester angewandt, dagegen ein Ueberschuss an Benzoylbromid vermieden wurde.

Vermeidung eines Ansteigens der Temperatur über $+3^{\circ}$ zerlegt, ausgeäthert, die Aetherlösung von der wässrigen Schicht abgehoben und einige Minuten über entwässerter Pottasche stehen gelassen, hierauf filtrirt und das Lösungsmittel unter Vermeidung der Ueberhitzung abdestillirt. Das braune Oel wurde darauf mit eiskalter fünfprocentiger Natronlauge ausgeschüttelt und durch ein nasses Filter abfiltrirt. Auf dem Filter blieb Benzoësäureester zurück. Das goldgelbe Filtrat wurde nun mit Eis gekühlt und bei 0° mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, die Hauptmenge des Lösungsmittels vorsichtig abdestillirt und der Rest desselben im Vacuum verdunstet²³⁾. Es blieb ein gelbliches, dünnes Oel zurück, das nach Propionester roch, und bei längerem Stehen Benzoësäure in grossen Krystallen abschied. Eine Probe des Oeles wurde in alkoholischer Lösung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung intensiv roth gefärbt. Um mehr Untersuchungsmaterial zu gewinnen, wiederholten wir den Versuch noch dreimal, filtrirten den Ester von der Benzoësäure ab und reinigten ihn durch Destillation bei vermindertem Druck. Unter einem Druck von 48 mm ging die Hauptmenge des Esters zwischen $100\text{--}102^{\circ}$ über. Es wurden 23,8 g eines farblosen Oeles von angenehmem Geruch gewonnen. Da aus 72,4 g α -Brompropionsäureester 82,4 g α -Benzoylpropionsäureester hätten entstehen können, entspricht die erhaltene Menge 28,9 pC. der theoretischen Ausbeute.

Versuch der Darstellung einer α -Dibenzoylpropionsäure.

6,73 g des reinen α -Benzoylpropionsäureesters wurden unter Abkühlung mit der berechneten Menge Natriumäthylat (erhalten durch Auflösen von 0,75 g Na in der erforderlichen Menge absolutem Alkohol) versetzt. Nach kurzer Zeit schied

²³⁾ Im Interesse einer guten Ausbeute ist es unbedingt nötig, die Synthese des Esters bis zur Isolirung des Rohesters im Laufe eines Tages durchzuführen.

sich die Natriumverbindung des Esters ab. Dieselbe wurde in wasserfreiem Aether suspendirt, 4,57 g Benzoylchlorid zugefügt und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion erwärmt. Auf Zusatz des Benzoylchlorids fiel fast augenblicklich das gebildete Chlornatrium als grob krystallinischer Niederschlag aus. Nun wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, der Aether vorsichtig abdestillirt und das entstandene braune Oel, das stark nach Benzoësäureäthylester roch, aber noch eine rothe FeCl_3 -Reaction gab, mit concentrirtem, alkoholischem Kali verseift. Nach zweitägigem Stehen wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung angesäuert, ausgeäthert und das Lösungsmittel abdestillirt. Es blieb ein dunkelgefärbter Krystallbrei zurück. Durch Absaugen auf einem Thonteller wurden die Krystalle von dem anhaftenden Oele befreit. Sie liessen sich aus Wasser leicht umkrystallisiren und zeigten dann den Schmelzpunkt der Benzoësäure, 121° . Der Thonteller wurde darauf in kleine Stückchen zertrümmert und das aufgesaugte Oel durch mehrmaliges Ausäthern und Abdestilliren des Lösungsmittels gewonnen. Eine Probe desselben wurde in alkoholischer Lösung mit einem Tropfen FeCl_3 -Lösung versetzt; eine schwache Rothfärbung deutete auf noch vorhandene Spuren unveränderten α -Benzoylpropionsäureesters. Mit Natriumbisulfitlösung behandelt, gab das Oel einen krystallinischen Niederschlag und durch Zerlegen desselben mit verdünnter Säure fiel es wieder aus. Sein Geruch ähnelte dem des Acetophenons und wir nehmen an, dass es Aethylphenylketon war. Eine α -Dibenzoylpropionsäure war nicht nachweisbar.

Versuch der Darstellung einer Tribenzoylessigsäure.

7,83 g frischbereiteter, reiner Benzoylessigester wurde mittelst Natriumäthylat (0,93 g Na gelöst in absolutem Alkohol) in die Natriumverbindung übergeführt und mit 5,66 g Benzoylchlorid gekuppelt. Der entstandene Dibenzoylester zeigte rothe FeCl_3 -Reaction und wurde abermals unter Wasserausschluss mit Natriumäthylat (0,79 g Na in absolutem Alkohol gelöst) behandelt.

Das entstandene Natriumsalz wurde hierauf in absolutem Aether suspendirt und 4,81 g Benzoylchlorid zugesetzt, worauf sofort Chlornatrium in grobkörnigen Krystallen ausfiel. Die Lösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert, das Lösungsmittel vorsichtig abdestillirt und das zurückbleibende Oel mit concentrirtem, alkoholischem Kali zur Verseifung angesetzt. Nach 48 Stunden wurde mit verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlung angesäuert, in Aether aufgenommen und der Aether verjagt. Es blieb ein brauner Krystallbrei zurück, der starken Acetophenongeruch zeigte. Verdünnter Alkohol löste die Hauptmenge der Krystalle. Der ungelöste Rückstand liess sich aus heissem Alkohol umkrystallisiren und wurde durch Schmelzpunktbestimmung (109°) und die in alkoholischer Lösung durch FeCl_3 hervorgerufene Rothfärbung als Dibenzoylessigsäure erkannt. Aus dem alkoholischen Auszuge des Reactionsproductes fiel auf Wasserzusatz ein gelbliches Pulver aus, das aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde und durch Bestimmung des Schmelzpunktes (121°) als Benzoësäure charakterisirt wurde.

Die erwartete Tribenzoylessigsäure konnte also ebensowenig wie eine α -Dibenzoylpropionsäure auf diesem Wege erhalten werden. Das leichtere Natriumatom kann noch sowohl in α -Benzoylpropionsäureester als auch in Dibenzoylessigester eintreten; der Einführung der schwereren Benzoylgruppe setzen sich dagegen anscheinend sterische Widerstände entgegen.

Verseifung des α -Benzoylpropionsäureesters.

9,7 g des reinen Esters wurden in 130 ccm $2\frac{1}{2}$ procen-tiger Kalilauge gelöst und nach 36 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, das Lösungsmittel mittelst eines Luftstromes verjagt, der Rückstand mit Wasser und Baryumcarbonat verrieben, die wässrige, gelbe Lösung des Baryumsalzes mehrmals mit Aether gewaschen, dann bei 0° angesäuert, ausgeäthert und das Lösungsmittel im Luftstrome verdunstet. Es

blieben Krystallblättchen zurück, denen ein braunes Oel anhaftete. Propionsäure verriet ihre Anwesenheit durch den bekannten stechenden Geruch. Die Krystalle wurden durch Abpressen auf dem Thonteller von dem anhaftenden Oele befreit, konnten aus Wasser umkrystallisirt werden und erwiesen sich als Benzoësäure. Den Thonscherben wurde das Oel durch wiederholtes Ausäthern entzogen. Es zeigte die charakteristische Eisenchloridreaction des Esters. Die freie α -Benzoylpropionsäure musste sich im Augenblicke ihrer Abscheidung aus dem Barymsalze in Benzoësäure und Propionsäure zersetzt haben. Aus dem Umstande, dass nach dem beschriebenen Operationsgange am Ende noch unveränderter Ester gefunden wurde, geht zweifellos hervor, dass derselbe eine Baryumverbindung eingeht.

Darstellung des α -Kupferbenzoylpropionsäureesters.

Wir gingen nach der von Feist²⁴⁾ zur Herstellung des Kupferbenzoylessigesters verwendeten Methode vor. 6,6 g α -Benzoylpropionsäureester wurden in der dreifachen Menge ihres Volumens Alkohol gelöst und unter Umschütteln tropfenweise mit einer Auflösung von 2,9 g essigsäurem Kupfer in 50 ccm Wasser versetzt, dann die in Freiheit gesetzte Essigsäure durch 31 ccm einer Normalnatronlauge nahezu abgesättigt²⁵⁾.

Es fiel ein grünes Pulver aus, das in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht löslich war. Erhitzt, zersetzt es sich bei 180°, bevor es noch schmilzt.

Es wurde im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,6078 g gaben 0,1005 CuO.

2,460 g „ 0,4056 CuO.

0,5932 g „ 0,0992 CuO.

²⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **23**, 3737 (1890).

²⁵⁾ Ein Ueberschuss an NaOH ist sorgfältig zu vermeiden!

	Berechnet für		Gefunden	
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CO.Ccu} \\ \diagdown \\ \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{array}$		
Cu	13,42		13,21	13,17 13,36

Aus 3,5 g frisch bereitetem α -Benzoylpropionsäureester wurde in der gleichen Weise unter Anwendung von 1,54 g Kupferacetat und 16,0 ccm einer Normalnatronlauge die Kupferverbindung hergestellt. Sie fiel diesmal erst nach zweistündigem Stehen der Lösung aus und war in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol nur sehr schwer löslich.

0,129 g der trocknen Substanz gaben 0,0424 CuO.

	Berechnet für		Gefunden
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COC} - \text{COOCu} \\ \\ \text{---} \end{array}$	
Cu	26,5		26,26

Versuch der Darstellung von α -Dibenzoylpropionsäure aus α -Kupferbenzoylpropionsäureester.

4,6 g des in absolutem Aether suspendirten α -Kupferbenzoylessigesters wurden mit 2,72 g Benzoylchlorid versetzt und erwärmt. Es schied sich sofort Kupferchlorid als gelbes Pulver aus. Hierauf wurde bis zum Verschwinden des Geruches nach Benzoylchlorid erhitzt, mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, der Aether vorsichtig abdestillirt. Ein braunes, nach Benzoësäureester riechendes Oel blieb zurück. Dasselbe wurde mit concentrirtem alkoholischem Kali zur Verseifung angesetzt und nach 48 Stunden mit verdünnter Schwefelsäure bei Eis-temperatur angesäuert, ausgeäthert und das Lösungsmittel vorsichtig abdestillirt. Es blieb ein dunkelgefärbter Krystallbrei zurück. Mittelt eines Thontellers wurde die Trennung der Krystalle von dem anhaftenden Oele vorgenommen. Sie zeigten aus heissem Wasser umkrystallisirt den charakteristischen Schmelzpunkt der Benzoësäure, 121° . Durch Ausäthern der Thonscherben und Abdestilliren des Lösungsmittels wurde ein

braunes Oel gewonnen, das schwache Eisenchloridreaction zeigte. Von Bisulfitlösung wurde das Oel fast völlig unter Bildung gelber Krystalle aufgenommen, die durch Säure zerlegt wieder das ähnlich wie Acetophenon riechende Oel lieferten. Es war aller Wahrscheinlichkeit nach ein Aethylphenylketon. Die Entstehung einer α -Dibenzoylpropionsäure konnte also auch hierbei nicht nachgewiesen werden.

3. Darstellung des β -Benzoylpropionsäureesters.

22,8 g ($\frac{1}{10}$ Molgew.) β -Jodpropionsäureester wurden in 10 ccm wasserfreiem Aether gelöst und mit 2,4 g blankem Bandmagnesium zusammen auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction begann nach einer Viertelstunde und verlief sehr träge. Erst nach etwa 30 stündigem Erhitzen war das Magnesium zum grössten Theile in Lösung gegangen. Das entstandene Reactionsproduct war dunkelbraun, unlöslich in Aether und von Syrupconsistenz.

Hierauf wurden 18,0 g (Molgew. 185,0) Benzoylbromid zugesetzt und bis zum Verschwinden des Geruches desselben erhitzt. Die Lösung färbte sich noch dunkler und wurde dünnflüssig. Sodann wurde das Reactionsproduct bei 0° mit verdünnter Salzsäure zerlegt, ausgeäthert, die ätherische Lösung abgehoben und einige Minuten über entwässerter Pottasche stehen gelassen, hierauf filtrirt und der Aether unter Vermeidung der Ueberhitzung abdestillirt. Das braune Oel wurde darauf mit eiskalter fünfprocentiger Natronlauge geschüttelt und durch ein nasses Filter filtrirt. Auf dem Filter blieb Benzoesäureester und etwas unveränderter β -Jodpropionsäureester zurück. Das rothgelbe Filtrat wurde hierauf bei 0° mit verdünnter Salzsäure angesäuert, ausgeäthert, die Hauptmenge des Aethers abdestillirt und der Rest im Vacuum verdunstet. Es blieben gelbe Krystalle von Acetessigester ähnlichem Geruch zurück. Das ganze Verfahren wurde noch zweimal wiederholt und dann der Rohester im Vacuum destillirt. Der Druck betrug 22 mm. Bei $183-184^{\circ}$ ging der Hauptantheil über und

erstarrte in einer Kältemischung zu kleinen Blättchen, die bei 19° schmolzen. Wenige Milligramm genügten, um in alkoholischer Lösung auf Zusatz eines Tropfens FeCl_3 eine schöne, intensiv violettrothe Färbung zu geben.

Aus den angewandten $3 \times 22,8 = 68,4$ g β -Jodpropionsäureester sollten 61,8 g β -Benzoylpropionsäureester entstehen; es wurden aber nur 9,5 g erhalten. Die Ausbeute betrug somit 15,4 pC. der Theorie.

Darstellung des β -benzoylpropionsauren Baryums und der freien Säure.

5 g des Esters wurden in $2\frac{1}{2}$ procentiger wässriger Kalilauge gelöst und nach 36 stündigem Stehen, auf 0° abgekühlt, mittelst eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, der Aether durch einen Luftstrom verdunstet, der Rückstand mit Wasser und Baryumcarbonat verrieben. Die wässrige Lösung des Baryumsalzes wurde nach mehrmaligem Waschen mit Aether auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Beim Erkalten schieden sich warzenförmige Krystallaggregate aus, die aus einer Unzahl kleiner Nadeln bestanden. Das Salz wurde im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, ein Theil in heissem Wasser gelöst und mit Schwefelsäure gefällt.

0,3508 g gaben 0,1656 BaSO_4 .

Berechnet für		Gefunden
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Ba}$		
Ba	27,95	27,78

Der Rest des Baryumsalzes wurde nun mit verdünnter Salzsäure zersetzt und daraus beim Abkühlen der heissen Lösung weisse, glänzende Nadeln erhalten, die bei 116° unzersetzt schmolzen.

Nach Fittig und Leoni²⁶⁾ schmilzt die β -Benzoylpropionsäure bei 116°. Unsere Säure stimmte in ihren Eigenschaften mit der von den beiden Autoren beschriebenen Ben-

²⁶⁾ Diese Annalen **256**, 81 (1889).

zoylpropionsäure überein. Eine Probe davon färbte sich, über ihren Schmelzpunkt erhitzt, roth und erstarrte beim Abkühlen zu langen Nadeln unter Beibehalten der Färbung. In kaltem Wasser war sie unlöslich, in heissem Wasser wurde sie erst ölig und löste sich dann leicht auf, fiel aber beim Erkalten der Lösung in langen Nadeln wieder aus.

Darstellung der β -Dibenzoylpropionsäure.

Zu dem aus 0,49 g Natrium und der eben erforderlichen Menge absolutem Alkohol bereiteten Natriumäthylat wurden unter Abkühlung 4,4 g des β -Benzoylpropionsäureesters hinzugefügt, die ausgeschiedene Natriumverbindung in Aether suspendirt, mit 2,98 g Benzoylchlorid versetzt und erwärmt, bis eine entnommene Probe nicht mehr alkalisch reagirte. Einige Minuten nach Zusatz des Benzoylchlorids fiel Chlornatrium als äusserst feines Pulver aus. Nun wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und der Aether vorsichtig abdestillirt. Es blieb ein bald krystallinisch erstarrendes Oel zurück, das noch eine rothe Eisenchloridreaction gab.

Zur Verseifung wurde in Alkohol gelöst, mit concentrirtem alkoholischem Kali versetzt und die Lösung sich selbst überlassen, bis eine herausgenommene Probe, mit Wasser verdünnt, nur noch wenig getrübt wurde. Die Verseifung war nach 50 Stunden beendet. Zur Gewinnung der freien Säure wurde unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und der Aether abdestillirt. Es blieb ein braunes Oel zurück, das bald von Krystallen durchsetzt wurde. Durch Absaugen auf Thonscherben wurden diese von dem anhaftenden Oele getrennt und auf einem Filter mit kaltem Alkohol, in welchem sie fast unlöslich waren, mehrmals gewaschen. Der Schmelzpunkt lag bei 189° ; nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol stieg er auf 194° . Die heisse alkoholische Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid roth. Der Körper war löslich in wässrigen Alkalien.

Unter dem Mikroskop erschienen die Krystalle als winzige, verfilzte Nadeln. Da wir nur 0,12 g erhalten hatten, mussten wir auf eine Elementaranalyse verzichten, doch nehmen wir an, da die Eigenschaften der Säure vielfach Aehnlichkeit mit denen der Dibenzoylessigsäure zeigten, dass die vorliegende Verbindung β -Dibenzoylpropionsäure war.

4. Darstellung des Acetessigesters aus Magnesium, Bromessigester und Acetylchlorid.

In einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben wurden 4,8 g blankes Bandmagnesium mit einer Auflösung von 33,4 g ($\frac{2}{10}$ Molgew.) Bromessigester in 25 ccm absolutem Aether übergossen und ein Körnchen Jod zur Beschleunigung des Eintrittes der Reaction hinzugefügt. Nach einigen Minuten trübte und entfärbte sich die Flüssigkeit, der Aether begann zu siedern und nach einer halben Stunde war die Hauptmenge des Magnesiums in Lösung gegangen; der Rest verschwand bis auf einige kleine Flitterchen beim Erhitzen auf dem Wasserbade nach einigen Minuten. Dem erkalteten Reactionsproduct wurden 15,6 g ($\frac{2}{10}$ Molgew.) Acetylchlorid tropfenweise zugefügt und dabei gut durchgeschüttelt. Es trat unter Wärmeentwicklung und Abscheidung eines weissen Niederschlages sofort eine heftige Reaction ein, nach deren Ablauf der Brei mittelst eines Glasstabes gut durcheinander gerührt wurde.

Hierauf wurde mit Eis gekühlt, mit verdünnter Schwefelsäure bei 0° zerlegt, ausgeäthert, die ätherische Lösung, nachdem sie einige Minuten über entwässerter Pottasche gestanden hatte, filtrirt und der Aether vorsichtig abdestillirt. Der gelbe Rückstand wurde darauf mit eiskalter fünfprocentiger Natronlauge mehrmals ausgeschüttelt und durch ein nasses Filter filtrirt. Auf dem Filter blieb Essigester zurück. Das schwach gelb gefärbte Filtrat wurde bei 0° mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert, der Aether vorsichtig abdestillirt, die zurückbleibende röthliche Flüssigkeit der Vacuumdestillation unterworfen. Die Hauptmenge ging unter 15 mm Druck zwi-

schen 74—75° über und wurde gesondert aufgefangen. Es war eine wasserhelle Flüssigkeit von reinem Acetessigestergeruch. Ein Tropfen derselben gab mit 5 ccm Alkohol verdünnt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung eine intensiv violettrothe Färbung.

Die Ausbeute betrug 10,0 g = 38,4 pCt. der Theorie, auf die angewandte Menge Bromessigester bezogen.

Darstellung und Analyse des Kupferacetessigesters.

10 g des Esters wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 7,8 g essigsaurem Kupfer in 120 ccm Wasser tropfenweise und unter fortwährendem Umrühren versetzt. Es schied sich bald die Kupferverbindung des Acetessigesters in Form kleiner, grüner Nadeln ab. Die abfiltrirten Krystalle wurden im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0,1694 g gaben beim Glühen 0,0415 CuO.

0,1055 g „ „ „ 0,0259 CuO.

	Berechnet für	Gefunden
	$(C_6H_5O_2)_2Cu$	
Cu	19,77	19,57 19,61

Versuche zur Herstellung von Benzoylbenzoëssäuren.

11,45 g m-Brombenzoëssäureäthylester (Molgew. 229,05) wurden bei Gegenwart von wenig absolutem Aether mit 1,2 g Magnesium zusammen auf dem Wasserbade erwärmt. Selbst nach achttündigem Erhitzen war das Magnesium noch unverseht. Nach P. Ehrlich und F. Sachs²⁷⁾ empfiehlt es sich in Fällen, in denen das Magnesium nicht reagiren will, eine infolge oberflächlicher Anätzung bedeutend activere Form dadurch herbeizuführen, dass man das mit Aether überschichtete Metall zuerst mit etwas Aethylbromid theilweise in Reaction bringt und nach erfolgtem Eintritt derselben den grössten Theil der Flüssigkeit abgiesst. Wir verwendeten statt Aethyl-

²⁷⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 4296 (1903).

bromid Brombenzol und spülten dann das angegriffene Magnesium mehrmals mit wasserfreiem Aether ab. Auch mittelst des so präparirten Magnesiums gelang es nicht, eine Reaction desselben mit m-Brombenzoësäureester herbeizuführen. Hierauf wurde nach der früher angeführten Methode Al(Hg) bereitet und mit einigen Cubikcentimetern des Esters versetzt. Während die halogensubstituirten Fettsäureester schon in der Kälte sehr heftig mit activirtem Aluminium reagiren, konnte bei Anwendung von m-Brombenzoësäureester selbst bei längerem Erhitzen keinerlei Einwirkung wahrgenommen werden.

Hierauf versuchten wir Kahlbaum'schen p-Brombenzoësäuremethylester. 10 g des festen Esters (Molgew. 215,05) wurden in der eben erforderlichen Menge wasserfreiem Aether gelöst und mit 1,2 g blankem Bandmagnesium erwärmt. Das Metall war nach sechs Stunden noch unversehrt. 2 g des Esters wurden im Reagensglase geschmolzen und frisch bereitetes Al(Hg) hinzugefügt. Es war keinerlei Einwirkung zu bemerken.

Hierauf wurden 5,72 g o-Brombenzoësäureäthylester (Mol.-Gew. 229,05) in 2 ccm absolutem Aether gelöst, 0,6 g sorgfältig geputztes und entfettetes Bandmagnesium zugefügt und bei Gegenwart von etwas Jod erwärmt. Auch dabei blieb trotz zehnstündigen Erhitzens das Magnesium unangegriffen.

Etwa 2 g des Esters wurden sodann im Reagensrohre zusammen mit frisch activirtem Aluminium erhitzt; es trat aber auch hierbei keine Reaction ein.
