

## Pinakolyl-phthalamidsäure.

Die Phthalamidverbindung löst sich beim Umschütteln in gelinde erwärmter, etwas verdünnter Kalilauge leicht zu einer blaßgelben Lösung. Beim Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure verschwindet die Farbe und es entsteht eine bald erstarrende Emulsion.

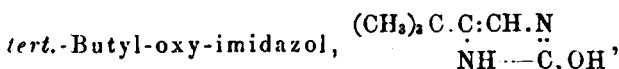
Die Säure löst sich in kaltem Methylalkohol, Aceton, Eisessig, siedendem Benzol und kochendem Wasser leicht, in Äther ziemlich leicht und in Petroleumäther sehr schwer. Aus Äther krystallisiert sie in wohl ausgebildeten, vier- oder sechsseitigen Tafeln oder Prismen, die bei 132° schmelzen.

0.1843 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{14}H_{17}O_4N$ . Ber. N 5.30. Gef. N 5.50.

Pinakolyl-amin,  $(CH_3)_2C.CO.CH_2NH_2$ ,

wird als Hydrochlorid erhalten, wenn man die Phthalamidsäure mit Salzsäure eindampft und die aus konzentrierten Lösungen abgeschiedene Phthalsäure mehrmals entfernt. Das Salz stellt eine zerfließliche Masse dar. Um die Base zu charakterisieren, führten wir sie in das



über und zwar durch Erwärmen von einer wäßrigen Lösung äquivalenter Mengen des Salzes und Kaliumcyanat. Dabei scheidet sich die Verbindung in Nadeln ab, die unter starkem Sublimieren bei 277—278° schmelzen. Der Körper löst sich träge in Kalilauge auf und fällt beim Ansäuern mit Essigsäure wieder aus.

0.1726 g Sbst.: 0.3802 g  $CO_2$ , 0.1392 g  $H_2O$ .

$C_7H_{12}ON_2$ . Ber. C 60.00, H 8.60.

Gef. » 60.10, » 9.00.

Upsala, Universitätslaboratorium.

## 271. Erik Wahlberg: Über tert.-Valeryl-essigsäureester.

(Eingegangen am 30. Juni 1911.)

In jüngerer Zeit ist eine große Zahl von aliphatischen  $\beta$ -Keton-säureestern dargestellt und studiert worden. Besonders haben Moureu und Delange<sup>1)</sup> viele solche Verbindungen erhalten, und zwar durch eine Modifikation der bekannten von Baeyerschen Methode<sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> C. r. 132, 1121 [1901]; 136, 753 [1903].

<sup>2)</sup> B. 15, 2705 [1882]; 16, 2128 [1883].

indem sie an die sogenannten Tetrolsäuren durch Behandeln mit alkoholischer Kalilauge statt mit Schwefelsäure Wasser anlagerten. Der tertiäre Valeryl-essigsäureester,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , welcher zufolge seiner nahen Verwandtschaft mit dem Acetessigester ein besonderes Interesse darbietet, ist aber noch unbekannt. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. O. Widman habe ich diese Verbindung und gewisse unten zu beschreibende Derivate dargestellt.

Den Ester erhält man leicht aus dem in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Hydrochlorid des *tert.*-Valeryl-acetiminooäthers. Schon bevor diese Untersuchung ausgeführt worden war, hatte ich verschiedene Versuche, auf anderen Wegen das Ziel zu erreichen, angestellt. Ich suchte teils durch Behandlung von Tertiärbutyl-magnesiumjodid mit Cyanessigester nach Blaise<sup>1)</sup>, teils durch Kondensation zwischen Pinakolin und Kohlensäurediäthylester sowohl mittels Natriumalkoholat<sup>2)</sup> als Natriumamid<sup>3)</sup> die Verbindung darzustellen, nur im letzten Falle aber wurde eine geringe Ausbeute an sehr unreiner Substanz erhalten.

Ich versuchte dann die zuerst von W. Wislicenus<sup>4)</sup> zur Darstellung von Benzoylessigester benutzte Methode (Abspaltung von Kohlenoxyd aus Benzoyl-brenztraubensäureester) anzuwenden, und stellte darum Trimethylacetyl-brenztraubensäureester dar, hauptsächlich in der Weise, die neuerdings von F. Couturier<sup>5)</sup> beschrieben worden ist. Indessen zeigte es sich, daß Trimethylacetyl-brenztraubensäureester nur mit Schwierigkeit Kohlenoxyd abgibt, und zwar unter tiefgreifenden Veränderungen.

#### *tert.*-Valeryl-essigsäure-äthylester

wurde durch Erwärmung einer wäßrigen Lösung des salzsauren *tert.*-Valerylacetiminooäthyläther<sup>6)</sup> auf 50—60° erhalten. Dabei scheidet sich der Säureester als eine farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit aus, die im Vakuum rektifiziert werden konnte.

Sdp<sub>15</sub>. 96—97°, spez. Gew. 18°/4° 0.967.

0.1053 g Sbst.: 0.2508 g CO<sub>2</sub>, 0.0918 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 62.7, H 9.4.

Gef. » 62.6, » 9.2.

Von Eisenchlorid wird der Ester intensiv violett gefärbt. In Alkalien löst er sich schnell auf.

<sup>1)</sup> C. r. **132**, 38, 478, 978 [1901].    <sup>2)</sup> Claisen, B. **20**, 656 [1887].

<sup>3)</sup> Freund und Speyer, B. **35**, 2321 [1902].

<sup>4)</sup> B. **28**, 812 [1895].

<sup>5)</sup> C. r. **150**, 928 [1910].

<sup>6)</sup> S. vorherst. Mitteilung.

*tert.*-Valeryl-essigsäure,  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ .

Zur Darstellung der Säure wurde ein Mol.-Gew. Äthylester in 1.5 Mol.-Gew. 30-prozentiger Kalilauge aufgelöst. Nachdem die Lösung zwei Tage in der Kälte gestanden hatte, wurde mit Schwefelsäure sauer gemacht und mit Äther ausgeschüttelt.

Die Ätherlösung ließ nach dem Abdampfen eine dicke Flüssigkeit zurück, die im Vakuumexsiccator langsam krystallisierte. Bei längerer Aufbewahrung wird sie wieder flüssig. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin schmilzt die Substanz bei 47—49° ohne sichtbare Kohlendioxydabspaltung. Die Schmelze zerfällt aber doch gegen 100° in Pinakolin und Kohlendioxyd.

Das Auflösen der Säure in Wasser verläuft sehr langsam, doch ist sie in Wasser und besonders in Benzol leicht löslich, und von Äther sind nur Dämpfe nötig, um sie zu verflüssigen. Von Eisenchlorid werden ihre Lösungen violett gefärbt. Bei Titration mit Phenolphthalein als Indicator verhielt sie sich wie eine einwertige Säure.

0.2368 g Sbst.: 0.5050 g  $\text{CO}_2$ , 0.1827 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$ . Ber. C 58.3, H 8.4.

Gef. » 58.2, » 8.6.

*tert.*-Valeryl-methyl-essigsäure-äthylester.

*tert.*-Valerylessigsäureester wurde mit einer gekühlten Lösung von der berechneten Menge Natrium in 10 Tln. Alkohol versetzt. Zur Hälfte dieser Lösung wurde am Rückflußkühler etwas mehr als ein Mol.-Gew. Methyljodid zugegeben und gekocht. Die übrige Lösung wurde dann allmählich zugesetzt. Wenn die Masse nach 2—3 Stunden nicht mehr alkalisch reagiert, wird Alkohol und Methyljodid abdestilliert und das Jodnatrium mit Wasser weggeschafft. Das so erhaltene Öl wird im Vakuum destilliert.

Sdp<sub>15</sub>. 93—94°, spez. Gew. 18°/4° 0.955.

0.1180 g Sbst.: 0.2782 g  $\text{CO}_2$ , 0.1050 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ . Ber. C 64.5, H 9.7.

Gef. » 64.3, » 9.9.

*tert.*-Valeryl-methyl-essigsäure.

Der Ester löst sich sehr langsam in Alkalien. Zum Auflösen in 1.5 Mol. 30-prozentiger Kalilauge war 10-stündiges Schütteln erforderlich. Kühlt man nach einigen Stunden die Lösung stark ab und übersättigt sie mit Schwefelsäure, so krystallisiert die Säure in glänzenden kleinen Schuppen aus.

Sie schmilzt bei 100—101° unter Zersetzung in Kohlendioxyd und *tert.*-Butyl-äthylketon, ist in Alkohol, Äther und warmem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwer und in Ligroin nicht löslich. Die alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt.

0.2419 g Sbst.: 0.5386 g CO<sub>2</sub>, 0.1979 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 60.7, H 8.9.

Gef. » 60.7, » 9.2.

### 1-Phenyl-3-tertiärbutyl-5-pyrazolon.

Diese und die folgenden Pyrazolone wurden in der analogen Weise wie die von Knorr<sup>1)</sup> aus Acetessigester dargestellten erhalten. Molare Mengen *tert.*-Valerylessigester und Phenylhydrazin wurden vermischt und einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Erst in der Wärme scheidet sich hierbei Wasser ab. Die Mischung erstarrte bei Zimmertemperatur nach einiger Zeit zu einem rotbraunen Krystallkuchen. Die Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt. Sie krystallisiert aus Benzol in farblosen, ziemlich großen Blättern, aus Methylalkohol in kleinen Krystallklumpen. Schmp. 110.5—111.5°. Sie ist in Alkalien und allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Die Alkalilösung gibt mit Kupfersalz einen käsigen Niederschlag.

0.2187 g Sbst.: 0.5796 g CO<sub>2</sub>, 0.1530 g H<sub>2</sub>O. — 0.2575 g Sbst.: 29.3 ccm N (18°, 748 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O N<sub>2</sub>. Ber. C 72.2, H 7.5, N 13.0.

Gef. » 72.3, » 7.8, » 13.1.

Vom Phenylbutyl-pyrazolon aus versuchte ich durch Erhitzen mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung Trimethyl-antipyrin darzustellen. Außer einer kleinen Menge von Harzen erhielt ich aber den größten Teil Phenylbutyl-pyrazolon unverändert zurück.

### Bis-[phenyl-tertiärbutyl-pyrazolon]

wurde durch gelinde Oxydation von Phenylbutyl-pyrazolon gewonnen. Eine alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade mit Eisenchlorid erwärmt. Es schied sich dabei ein weißer Niederschlag ab, der durch Kochen mit Alkohol und Waschen mit Salzsäure und dann Wasser gereinigt wurde. Der Schmelzpunkt liegt über 290°. Die Substanz ist in Alkalien löslich. Wird die mit Natriumnitrit versetzte, alkalische Lösung in verdünnte Schwefelsäure eingetropf, so entsteht ein blaugrüner Niederschlag, welcher wahrscheinlich die dem Pyrazolblau<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> B. 16, 2597 [1883]; 17, 2050 [1884]; A. 238, 165 [1887].

<sup>2)</sup> Knorr, A. 238, 171.

entsprechende Verbindung ist. In Äther, worin sie sehr leicht löslich ist, trat schnell Zersetzung ein.

0.2828 g Sbst.: 0.7551 g CO<sub>2</sub>, 0.1826 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 72.5, H 7.0.  
 Gef. » 72.8, » 7.2.

#### 1-Phenyl-3-tertiärbutyl-4-methyl-5-pyrazolon.

*tert.*-Valeryl-methyl-essigsäure-ester wurde mit einem Mol. Phenylhydrazin zuerst 3 Stunden auf dem Wasserbade, wobei sich Wassertropfen in der Flüssigkeit bildeten, und dann 6 Stunden im Metallbade bis zu ca. 140° erwärmt. Nach dem Erkalten erstarrte die Mischung beim Reiben mit einem Glasstäbe. Die Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol gereinigt.

Schmp. 114.5—115.5°.

0.2957 g Sbst.: 0.7936 g CO<sub>2</sub>, 0.2113 g H<sub>2</sub>O. — 0.2136 g Sbst.: 22.7 ccm N (17.5°, 757 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 73.0, H 7.9, N 12.2.  
 Gef. » 73.3, » 8.0, » 12.4.

#### Pentamethyl-acetessigester

wurde durch Behandlung von Tertiärvaleryl-methyl-essigsäureester mit Methyljodid und Natriumalkoholat in genau derselben Weise, wie vorher dieser, gewonnen. Indessen waren hier ebenso viele Tage wie vorher Stunden erforderlich, um die Reaktion zum Schluß zu bringen, was wahrscheinlich auf sterischer Hinderung beruhte. Das sehr unreine Reaktionsprodukt wurde vor der Destillation mit schwefliger Säure und dann mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt.

Sdp<sub>15</sub>. 98.5—99°.

0.2286 g Sbst.: 0.5484 g CO<sub>2</sub>, 0.2038 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 65.9, H 10.1.  
 Gef. » 65.4, » 10.0.

Durch Ketonspaltung des Pentamethylacetessigesters sollte das erst von Nef<sup>1)</sup> und neuerdings von Haller<sup>2)</sup> hergestellte Pentamethylacetone entstehen. Darum wurde der Ester (ca. 10 g) mit  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  seines Gewichts verdünnter Schwefelsäure 6 Tage am Rückflußkühler gekocht. Das Öl wurde mehrmals mit Äther aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und von Pentamethylacetone durch Destillation im Metallbade von 130—140° befreit. Das Destillat (ca. 2 g) wurde trotz mehrmaliger Destillationen nicht völlig rein. Sdp. 126—129°.

<sup>1)</sup> A. 310, 323 [1900].

<sup>2)</sup> C. r. 150, 582 [1910].

Der Brechungsexponent für Natriumlicht bei 20° war 1.4026 und das spez. Gew. bei 20° 0.8180 und bei 25° 0.8135: die Molekularrefraktion folglich 38.2. Haller erhielt den Sdp. 133—134°, spez. Gew. bei 25° 0.80536, Br.-Ind. für Natriumlicht bei 25° 1.40513 und also die Molekularrefraktion 38.96. Der berechnete Wert ist 39.1. Meine Werte stimmen also, wie zu erwarten war, nicht gut.

Von Pentamethylacetessigester versuchte ich, in derselben Weise wie früher Phenyl-tertiärbutyl-methyl-pyrazolon, Phenyl-tertiärbutyl-dimethylpyrazolon darzustellen. Nach achtstündiger Erhitzung in Metallbade konnte ich nur mit Schwierigkeit das Reaktionsprodukt durch Reiben in feste Form bringen. Ausbeute weniger als 20% der berechneten. Die Substanz, leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, wurde bei Umkrystallisation aus verdünntem Methylalkohol teilweise verharzt und darum nie analysenrein. Schmp. 107—108°. Sie ist in Alkali unlöslich.

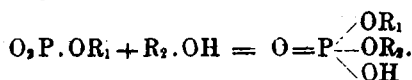
Upsala, Universitätslaboratorium.

## 272. K. Langheld: Über Ester und Amide der Phosphorsäuren II. Über Versuche zur Darstellung den Lecithinen verwandter Körper.

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Breslau und Würzburg.]

(Eingegangen am 8. Juni 1911.)

Vor einiger Zeit habe ich kurz berichtet<sup>1)</sup>, daß Metaphosphorsäure-Äthylester Alkohole und Amine wahrscheinlich unter Aufbau von Abkömmlingen der Orthophosphorsäure addiert. Die weiteren Untersuchungen haben meine Annahme bestätigt. Metaphosphorsäure und ihre Ester scheinen ganz allgemein die Fähigkeit zu besitzen, Alkohole unter Bildung der entsprechenden Phosphorsäuremono- oder -diester anzulagern<sup>2)</sup>. Der Prozeß findet in folgender Formel seinen Ausdruck:



Flüssige Alkohole vereinigen sich quantitativ mit den Metaestern schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man molekulare Mengen der Komponenten 4—5 Tage aufeinander einwirken läßt. Die An-

<sup>1)</sup> B. 43, 1857 [1910].

<sup>2)</sup> Vergl. von Richter, Organische Chemie, 10. Aufl., B. I, S. 558 [1903].