

Daraus geht hervor, daß eine Ausarbeitung dieser Einwirkung zur quantitativen Bestimmung von Alkoxygruppen unmöglich und auch unnötig erscheint, da wir in der Methode von Zeisel eine Bestimmung von organischen Gruppen besitzen, die an Einfachheit und Eleganz kaum von einer anderen übertroffen wird.

Wien, I. Chem. Institut der Universität.

**11. Emil Fischer und Hermann O. L. Fischer:
Über Carbomethoxy-Derivate der Oxysäuren. II.: Derivate der
Glykolsäure und Milchsäure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. Februar 1914.)

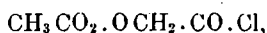
In der ersten Mitteilung¹⁾ ist bereits erwähnt, daß die Glykolsäure sich auf ähnliche Art, wie die Mandelsäure carbomethoxylieren läßt. Wir haben seitdem die Reaktion genauer studiert und ein Verfahren ermittelt, welches Carbomethoxy-glykolsäure in leidlicher Ausbeute und in reinem Zustande liefert. Es beruht auf der Wechselwirkung zwischen Säure, Chlorkohlensäure-methylester und Dimethylanilin, von denen die beiden letzteren in erheblichem Überschuß angewendet werden. Das Reaktionsprodukt ist ein dickes Öl, das kaum Säure enthält, denn es löst sich weder in Wasser, noch in verdünntem Alkalibicarbonat. Wir sind der Ansicht, daß es zum erheblichen Teil aus Säureanhydriden besteht, wahrscheinlich aus einem gemischten Anhydrid der Carbomethoxy-glykolsäure und der Methylkohlensäure, da es in andren Fällen gelungen ist, solche Anhydride in reinem Zustande zu isolieren²⁾. Wir haben im vorliegenden Falle auf ihre Isolierung keinen Wert gelegt, weil das Öl keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

¹⁾ B. 46, 2659 [1913].

²⁾ Vergl. E. Fischer und H. Strauss, B. 47, 319 [1914], ferner D. R.-P. 117267 von Knoll & Co. [1899], sowie A. Einhorn und R. Seuffert, B. 43, 2988 [1910].

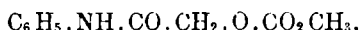
In der Mitteilung von Fischer und Strauss wird von dem schön krystallisierten Anhydrid der Tricarbomethoxy-phloroglucincarbonsäure und der Methylkohlensäure gesagt, daß es das erste derartige gemischte Säureanhydrid zu sein scheine. Da in dem Satz durch ein Versehen das Wort »krystallisiert« ausgelassen wurde, so kann er zu der irrümlichen Auffassung führen, daß allgemein die Existenz von Anhydriden der Alkylkohlensäure noch unsicher sei. Demgegenüber betone ich ausdrücklich, daß in dem eben erwähnten Patent

Glücklicherweise bietet nun die Verwandlung dieses Produktes in Carbomethoxy-glykolsäure keine Schwierigkeiten, denn es genügt, das Öl in Aceton zu lösen und mit einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbicarbonat zu schütteln, bis die Kohlensäure-Entwicklung beendet ist, um nach Entfernung der nicht sauren Produkte durch Ausäthern die Carbomethoxy-glykolsäure als Salz in der wäßrigen Flüssigkeit zu erhalten. Nach dem Ansäuern läßt sie sich ausäthern und durch Destillation im Hochvakuum völlig reinigen. Da die Ausbeute 40% der Theorie beträgt und die Operationen rasch vonstatten gehen, so ist die Verbindung verhältnismäßig leicht zugänglich. Abgesehen von der großen Löslichkeit in Wasser, gleicht sie sehr der Carbomethoxy-mandelsäure. Ebenso wie diese wird sie leicht in das zugehörige Chlorid,

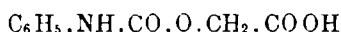


verwandelt, das sich durch Destillation unter geringem Druck bequem reinigen läßt. Wir haben es für folgende Synthesen benutzt:

1. Mit Anilin in ätherischer Lösung erzeugt es sofort das schön krystallisierende Anilid:



Dieses zeigt ein merkwürdiges Verhalten gegen verdünntes, wäßriges Alkali. Beim Schütteln wird es dadurch schon in der Kälte rasch gelöst, ohne daß Kohlensäure abgespalten wird, und beim Ansäuern fällt eine krystallinische Säure aus. Diese ist identisch mit dem Phenylurethan der Glykolsäure, dem nach seiner Entstehungsweise die Struktur



zukommt¹⁾.

Der Übergang des Carbomethoxy-glykolsäureanilids in dieses Phenylurethan erscheint auf den ersten Blick als eine sehr sonderbare Reaktion, denn außer der Abspaltung der Methylgruppe müßte eine tiefgreifende intramolekulare Umlagerung stattfinden. Der Vorgang

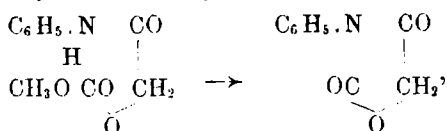
von Knoll & Co. die Darstellung des Salicylsäure-diäthylcarbonats, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O}.\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}.\text{O}.\text{COOC}_2\text{H}_5 \end{cases}$, das allerdings ölig ist, beschrieben wird.

Ferner haben Einhorn und Seuffert die Anhydride der Äthylkohlen-säure mit Acetyl-, Valeryl-, Benzoyl- und Cinnamoyl-salicylsäure dargestellt, von denen die drei ersten ölig sind, während das letzte krystallisiert.

E. Fischer.

¹⁾ E. Lambling, Bl. [3] 19, 773 [1898]; [3] 27, 444 [1902].

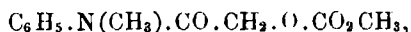
läßt sich aber auch einfacher deuten, wenn man die intermediäre Bildung des Phenyl-diketo-tetrahydro-oxazols



annimmt, das aus dem obigen Anilid durch bloße Abspaltung von Methylalkohol entstehen kann. Dieses Oxazolderivat steht nun, wie die Versuche von Lambling¹⁾ gezeigt haben, in einfachem Verhältnis zu dem Phenylurethan der Glykolsäure. Es ist sein inneres Anhydrid oder Lactam. Es kann ebensowohl aus der Säure entstehen, wie in diese zurückverwandelt werden, und Lambling kommt zu dem Schluß, daß in wäßriger Lösung ein Gleichgewicht besteht. — Etwas gezwungen ist in unserer Erklärung allerdings die Annahme, daß der Übergang des Carbomethoxy-glykolsäure-anilids in Diketo-tetrahydro-oxazol unter Abspaltung von Methylalkohol bei Gegenwart von Alkali erfolgen soll, und wir halten es deshalb für nötig, daß dieser Punkt noch einer experimentellen Prüfung unterzogen wird. Vielleicht wird man dabei auf weitere Zwischenprodukte stoßen.

Von der Anilin-Verbindung der Carbomethoxy-mandelsäure, die nach unseren jetzigen Erfahrungen sicher das Anilid ist, haben wir früher²⁾ schon angegeben, daß sie durch Alkali in eine Säure verwandelt werde. Diese haben wir jetzt als das Phenylurethan der Mandelsäure³⁾ erkannt. Es entsteht aus dem Anilid offenbar auf dieselbe Art, wie das Derivat der Glykolsäure. Daneben wird in kleiner Menge unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlensäure auch das Anilid der Mandelsäure gebildet.

Wie weit sich die neue Methode zur Bereitung von Urethanen bezw. Oxazolderivaten auf aliphatische Amine, Aminosäuren bezw. deren Ester usw. übertragen läßt, können wir noch nicht sagen; wohl aber haben wir festgestellt, daß bei sekundären Basen, wo die Bildung von Oxazolderivaten ausgeschlossen ist, die Reaktion anders verläuft, denn das Carbomethoxy-glykolsäure-methylanilid,



wird durch Alkali in Kohlensäure, Methylalkohol und Glykolsäure-methylanilid, $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_2).\text{CO}.\text{CH}_2.\text{OH}$, gespalten.

2. Das Chlorid der Carbomethoxy-glykolsäure tritt mit Benzol und Aluminiumchlorid schon bei niedriger Temperatur in Reaktion.

1) E. Lambling, Bl. [3] 27, 445 ff [1902].

2) B. 46, 2663 [1913].

3) E. Lambling, Bl. [3] 19, 776 [1898].

Ohne wesentliche Salzsäure-Entwicklung entsteht dabei eine kristallisierte Verbindung, die, außer organischer Substanz, Chlor und Aluminium enthält. Sie wird durch kaltes Wasser oder verdünnte Salzsäure zerstört, und es bildet sich in großer Menge das Carbomethoxyderivat des Benzoyl-carbinols,



welches durch Alkali leicht in Benzoyl-carbinol verwandelt werden kann. Die Reaktion verläuft so glatt, daß das Verfahren gewiß für die Bereitung ähnlicher Stoffe, die nach den alten Methoden schwer zugänglich sind, benutzt werden kann.

R. Anschütz und P. Förster haben einen ähnlichen Versuch bereits mit Acetyl-glykolsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid in gelinder Wärme ausgeführt. Statt des erwarteten Benzoyl-carbinolacetates erhielten sie, allerdings in schlechter Ausbeute, freies Benzoyl-carbinol und außerdem Acetophenon, dessen Entstehung sie durch intermediäre Bildung von Acetylchlorid erklären¹⁾.

In derselben Weise wie die Glykolsäure läßt sich die Milchsäure erst carbomethoxylieren und dann chlorieren.

Carbomethoxy-glykolsäure, $\text{CH}_3\text{O.CO.O.CH}_2\text{.COOH}$.

Für ihre Bereitung würde theoretisch 1 Mol. Chlorkohlensäureester ausreichen, die Ausbeute wird aber erheblich größer, wenn man einen starken Überschuß von Ester anwendet. Dem entspricht folgende Vorschrift:

10 g trockne, feingepulverte Glykolsäure werden in 100 ccm trockenem Chloroform angeschlämmt und unter Kühlung durch Kältemischung mit 16 g Dimethylanilin (1 Mol.) und 12.4 g chlorkohlensaurem Methyl (1 Mol.) versetzt. Beim kräftigen Schütteln geht die Glykolsäure unter geringer Wärmeentwicklung allmählich in Lösung. Gewöhnlich macht sich hierbei schwacher Druck bemerkbar. Nachdem wiederum stark abgekühlt ist, gibt man zur Reaktionsmasse abermals 16 g Dimethylanilin und 12.4 g Chlorkohlensäureester und nach Verlauf von etwa 20 Minuten ein drittes Molekül Base und Chlorid hinzu. Die klare, meist dunkelgrün gefärbte Chloroformlösung bleibt 1—1½ Stunden in Eiswasser stehen, wird dann durch Ausschütteln mit eiskalter, überschüssiger Salzsäure vom Dimethylanilin befreit und nach dem Waschen mit Wasser im Vakuum bei 30—35° eingedampft. Der ölige Rückstand wird in 30 ccm Aceton gelöst und allmählich mit 40 ccm ca. 25-prozentiger wäßriger Kaliumbicarbonat-Lösung versetzt. Beim Schütteln tritt langsam Kohlensäure-Entwicklung ein, die unter Wärmeentwicklung schließlich recht heftig wird und durch Abkühlen gemildert werden muß. Die meist mit Öltröpfchen durchsetzte Bicarbonat-Lösung wird ausgeäthert, dann mit Salzsäure angesäuert und die Carbomethoxy-glykolsäure mehrmals ausgeäthert. Die äthe-

¹⁾ A. 368, 89 [1909].

rische Lösung der Säure wird mit Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert.

Bei ungefähr 112° unter 0.6 mm Druck ging die Hauptmenge des Öls über. Die Temperatur des benutzten Ölbadens war 115—125°. Die Säure erstarrte nach einigem Stehen zu einer festen Krystallmasse, die bei 33—34° schmolz.

0.1607 g Subst. als Öl gewogen: 0.2114 g CO₂, 0.0643 g H₂O.

C₄H₆O₃ (134.05). Ber. C 35.81, H 4.51.

Gef. » 35.88, » 4.48.

Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt im Durchschnitt 7 g oder 40% der Theorie.

Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Aus den letzten beiden Lösungsmitteln wird sie durch Petroläther ölig gefällt, erstarrt aber beim starken Abkühlen und Reiben krystallinisch und bildet farblose, mikroskopische, ziemlich dicke Platten oder flächenreichere Krystalle. In heißem Ligroin ist sie auch etwas löslich und fällt beim Abkühlen ebenfalls zunächst ölig. Die wäßrige Lösung schmeckt stark sauer, bläut Kongopapier und gibt mit wenig Eisenchlorid keine Färbung. Beim Erhitzen auf 200—210° tritt eine ganz langsame Gasentwicklung ein, die sich bei erhöhter Temperatur verstärkt, während gleichzeitig eine farblose Flüssigkeit destilliert.

Ammoniumsalz. Leitet man in die ätherische Lösung der Säure eine zur Neutralisation kaum ausreichende Menge trocknen Ammoniaks ein, so fällt alsbald das Salz als krystallinischer Niederschlag aus. Es wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus 60° warmem absoluten Alkohol umkrystallisiert.

0.1512 g Subst. (im Vakuumexsiccator über P₂O₅ getrocknet): 0.1787 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.1590 g Subst.: 12.55 cem N (16°, 758 mm, 33% KOH).

C₄H₉O₃N (151.08). Ber. C 31.77, H 6.01, N 9.27.

Gef. » 32.23, » 6.14, » 9.20.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und krystallisiert daraus beim Abkühlen in feinen, farblosen Blättchen. Die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit Silbernitrat nach kurzer Zeit eine farblose, lockere Masse, die aus mikroskopischen, äußerst dünnen, verfilzten Nadeln besteht und sich in der Wärme wieder leicht löst.

Die wäßrige Lösung der Säure gibt mit zweifach basischem Bleiacetat bald einen hübsch krystallisierten Niederschlag, der aus mikroskopischen Täfelchen besteht und sich ebenfalls in der Wärme leicht wieder löst.

Carbomethoxy-glykolychlorid, CH₃O.CO.O.CH₂.CO.Cl.

16 g Carbomethoxy-glykolsäure werden mit 24 g Thionylchlorid (1.8 Mol.) 15 Minuten auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht, wobei reichlich Sekwefeldioxyd und Salzsäure entweichen. Man verjagt dann bei 10—15 mm aus einem Bade von 50—60° das überschüssige Thionyl-

chlorid möglichst vollständig und destilliert den wasserhellen Rückstand im Hochvakuum aus einem Bade von 60–70°. Der Siedepunkt liegt unter 0.75 mm bei ca. 47°. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 15 g oder 83% der Theorie.

0.1840 g Sbst.: 0.2132 g CO₂, 0.0540 g H₂O. — 0.2431 g Sbst.: 0.2276 g AgCl (nach Carius).

C₄H₅O₄Cl (152.50). Ber. C 31.48, H 3.31, Cl 23.25.
Gef. » 31.60, » 3.28, » 23.16.

Das Chlorid ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit, leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, schwerer löslich in Petroläther. Sein Geruch erinnert an Acetylchlorid, ist aber schwächer. Es ist schwerer als Wasser, löst sich nur wenig darin und wird in der Kälte auch nur langsam davon angegriffen. Mit wäßriger Silbernitrat-Lösung gibt es beim Schütteln sehr rasch Chlor-silber.

Bringt man das Chlorid mit trockenem Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur zusammen, so erwärmt sich das Gemisch und färbt sich rot bis braun. Mit Chinolin ist die Erwärmung viel geringer, und das Gemisch färbt sich nur hellrot. Nach einigen Stunden ist es zähflüssig, und beim Verreiben mit Wasser bleibt eine rötlich-gelbe feste Masse.

Monomethylanilid der Carbomethoxy-glykolsäure.

C₆H₅.N(CH₃).CO.CH₂.O.CO₂CH₃

In eine Lösung von 4.2 g (3 Mol.) Monomethylanilin »Kahlbaum« in ca. 70 ccm Äther wird unter Kühlung eine Lösung von 2 g (1 Mol.) Carbomethoxy-glykolychlorid in 15 ccm Äther eingetropft. Unter Zischen fällt ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abfiltriert, mit reichlich Wasser gewaschen und aus warmem Äther umkrystallisiert. Die so entstehenden kurzen, derben Prismen oder Platten schmelzen nach geringem Sintern bei 82–83°.

0.1380 g Sbst. (bei 50° und 1 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.2998 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.1485 g Sbst.: 8.1 ccm N (14°, 762 mm, 33% KOH).

C₁₁H₁₃O₄N (223.11). Ber. C 59.16, H 5.87, N 6.28.
Gef. » 59.25, » 5.94, » 6.45.

Eine weitere Menge der Substanz läßt sich durch Eindampfen des Äthers gewinnen, nachdem dieser vorher durch Ausschütteln mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure vom Methylanilin befreit ist. Gesamtausbeute 2.6 g oder 90% der Theorie. Sie löst sich in heißem Wasser in ziemlich erheblicher Menge, fällt beim Erkalten erst ölig aus, krystallisiert aber bald, meist in mikroskopischen Prismen oder Stäbchen. In Äther ziemlich schwer löslich. In Alkohol besonders in der Wärme recht leicht löslich, krystallisiert daraus beim Abkühlen in Säulen oder Tafeln. Aus Äther krystallisiert sie in Tafeln, manch-

mal auch in dicken, flächenreicheren Formen. Sie ist leicht löslich in Benzol und wird durch Petroläther daraus gefällt.

Glykolsäure-methylanilid, $C_6H_5.N(CH_3).CO.CH_2.OH$.

2 g Carbomethoxy-Verbindung werden in 10 ccm Aceton gelöst und mit 18 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) versetzt, wobei man durch Kühlung dafür sorgt, daß die Temperatur der Mischung 20° nicht übersteigt. Die klare Lösung wird 15 Minuten bei 20° aufbewahrt, wobei eine leichte Trübung eintritt. Beim Übersättigen mit verdünnter Salzsäure entweicht viel Kohlensäure. Wird die Flüssigkeit jetzt ausgeäthert und der Äther im Vakuum verdampft, so bleibt ein schwachgelber, krystallinischer Rückstand. Ausbeute 1.3 g oder 88% der Theorie.

Zur Analyse wurde zweimal in Äther gelöst und mit Petroläther gefällt.

0.1500 g Sbst. (bei 20° und 1 mm über P_2O_5 getrocknet): 0.3612 g CO_2 , 0.0900 g H_2O . — 0.1009 g Sbst.: 7.45 ccm N über 33-proz. KOH (16°, 763 mm).

$C_9H_{11}O_2N$ (165.10). Ber. C 65.41, H 6.72, N 8.49.

Gef. » 65.67, » 6.71, » 8.66.

Die Substanz schmilzt bei 52.5—53° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt. Sie ist leicht löslich in Wasser, Aceton, Alkohol, Äther und heißem Ligroin, ziemlich schwer löslich in Petroläther und kaltem Ligroin. Beim Erkalten krystallisiert sie daraus in mikroskopischen, farblosen, derben Formen. Die gleiche Krystallform zeigt sie, wenn sie aus Äther mit Petroläther gefällt wird.

Anilid der Carbomethoxy-glykolsäure,

$C_6H_5.NH.CO.CH_2.O.CO_2.CH_3$.

4 g Carbomethoxy-glykolychlorid, verdünnt mit 20 ccm absolutem Äther, werden unter Kühlung in eine Lösung von 10 g Anilin in 70 ccm Äther eingetropf. Unter heftiger Reaktion fällt eine weiße krystallinische Masse an, die abfiltriert, zuerst mit Äther und dann mit Wasser gewaschen wird. Hierbei geht das Anilin-chlorhydrat in Lösung und es bleiben etwa 2 g krystallisiertes Anilid zurück. Weitere 2.5 g des Körpers lassen sich aus der ätherischen Mutterlauge gewinnen, indem man diese durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure vom Anilin befreit und eindampft. Die Gesamtausbeute beträgt somit 4.5 g oder 82% der Theorie. Aus Essigester und Ligroin umkrystallisiert, schmilzt die Substanz bei 101—102°.

0.1506 g Sbst. (im Vakuumexsiccator über P_2O_5 getrocknet): 0.3177 g CO_2 , 0.0728 g H_2O . — 0.1432 g Sbst.: 8.3 ccm N über 33-prozentiger KOH (19°, 760 mm).

$C_{10}H_{11}O_4N$ (209.10). Ber. C 57.39, H 5.30, N 6.70.

Gef. » 57.54, » 5.41, » 6.69.

Das Anilid löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem. Beim Erkalten fällt es erst als Öl, erstarrt aber bald zu Nadeln oder langen, sehr dünnen Säulen. Schöner krystallisiert es aus warmem Alkohol, worin es sehr leicht löslich ist, bei starkem Abkühlen. Leicht löslich in kaltem Aceton, warmem Essigäther, schwerer in Äther, sehr schwer in Petroläther, verhältnismäßig leicht in heißem Ligroin.

Verwandlung von Carbomethoxy-glykolsäure-anilid in
Glykolsäure-phenylurethan.

Carbomethoxy-glykolsäure-anilid wird unter Schütteln in der für 1 Mol. berechneten Menge *n*.-Natronlauge gelöst und 10 Minuten bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Säuert man nun mit Salzsäure an, so tritt keine Kohlensäure-Entwicklung ein, sondern es fällt in fast quantitativer Ausbeute Glykolsäure-phenylurethan krystallinisch aus.

Für die Analyse wurde aus ätherischer Lösung durch Petroläther gefällt.

0.1514 g Sbst. (bei 78° und 1 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.3081 g CO₂,
0.0632 g H₂O.

C₉H₉O₄N (195.08). Ber. C 55.36, H 4.65.
Gef. » 55.50, » 4.67.

Unser Präparat schmolz gegen 142° (korr. 143°) unter Gasentwicklung und zeigte auch in seinen übrigen Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit den Angaben von Lambling über Glykolsäure-phenylurethan¹⁾. Zur weiteren Charakterisierung haben wir den noch unbekanntesten

Methylester

dargestellt.

Zu dem Zweck wurden 0.5 g trockne Substanz mit einer ätherischen Lösung von Diazomethan (aus 2 ccm Nitrosomethyl-urethan) übergossen, wobei sie sofort unter Stickstoff-Entwicklung in Lösung ging. Der beim Verdunsten des Äthers bleibende Rückstand ließ sich leicht aus Äther-Petroläther krystallisieren.

0.1608 g Sbst. (bei 20° und 1 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.3385 g CO₂,
0.0774 g H₂O.

C₁₀H₁₁O₄N (209.10). Ber. C 57.39, H 5.30.
Gef. » 57.41, » 5.39.

Der Ester schmilzt bei 73.5—74° und gleicht im allgemeinen dem von Lambling beschriebenen, aber niedriger schmelzenden Äthylester. Aus Methylalkohol krystallisiert er in farblosen, dünnen, manchmal büschelförmig verwachsenen Säulen. In kaltem Wasser ist er sehr schwer löslich, beim Erwärmen damit schmilzt er und löst sich in der Siedehitze in ziemlich erheb-

¹⁾ Bl. [3] 19, 773 [1898]; [3] 27, 444 [1902].

licher Menge. Beim Erkalten fällt er erst als Öl, das nach einiger Zeit zu Nadeln oder dünnen Säulen erstarrt. In Methyl-, Äthylalkohol und Äther ist er schon in der Kälte leicht löslich und unterscheidet sich dadurch, sowie durch den niedrigeren Schmelzpunkt von dem isomeren Anilid (der Carbomethoxy-glykolsäure (Schmp. 101—102°). In kalter Natronlauge löst er sich beim Schütteln ziemlich rasch, und beim Übersättigen mit Salzsäure fällt eine krystallinische Säure, welche die Eigenschaften des Glykolsäure-phenylurethans zeigt.

Für die endgültige Identifizierung haben wir denselben Ester aus Glykolsäure-methylester und Phenylisocyanat nach der allgemeinen Vorschrift von Lambling¹⁾ bereitet.

5 g glykolsaures Methyl und 6.5 g Phenylisocyanat wurden 20 Minuten auf 130—140° erhitzt. Beim Erkalten krystallisierte die Masse. Sie wurde erst aus Äther-Petroläther und zur völligen Reinigung aus wenig warmem Methylalkohol umkrystallisiert.

0.1400 g Sbst. (bei 56° und 1 mm über P₂O₅ getrocknet): 0.2942 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1549 g Sbst.: 9.2 ccm N über 33-prozentiger KOH (16°, 758 mm).

C₁₀H₁₁O₄N (209.10). Ber. C 57.39, H 5.30, N 6.70.

Gef. » 57.31, » 5.21, » 6.92.

Das Präparat schmolz bei 72.5—73° und zeigte ganz die Eigenschaften des vorherigen Methylesters. Ein Gemisch aus gleichen Teilen beider Präparate schmolz auch bei 72.5—73°. Wir zweifeln deshalb nicht an ihrer Identität.

Carbomethoxy-benzoylcarbinol, C₆H₅.CO.CH₂.O.CO₂.CH₃.

8 g Carbomethoxy-glykolychlorid werden in 40 ccm Benzol (thio-phenfrei) gelöst und die Lösung zum Gefrieren abgekühlt. Hierzu gibt man in kleinen Portionen 14 g (2 Mol.) feingepulvertes, trocknes Aluminiumchlorid (eisenfrei, aus reinem Aluminiumgries im Chlorwasserstoffstrom dargestellt). Das Aluminiumchlorid reagiert unter Wärmeentwicklung und bildet einen zähen Schleim, der allmählich, während sich die Mischung auf Zimmertemperatur erwärmt, in Lösung geht. Salzsäure-Entwicklung tritt zunächst nicht ein. Erst beim Zugeben der letzten 1.5 g Aluminiumchlorid entweicht eine kleine Menge Salzsäuregas, und die Lösung färbt sich schwach gelb. Kühlt man jetzt mit Eiswasser ab, so erstarrt die vorher klare Lösung zu einem dicken Brei von rhombenartigen Plättchen. Diese lassen sich aus warmem Benzol umkrystallisieren und enthalten Aluminium, Chlor und organische Substanz. An der Luft verlieren sie leicht Salzsäure. Von Wasser werden sie momentan unter Wärmeentwicklung und Bildung des gesuchten Ketons zersetzt.

¹⁾ Bl. [3] 19, 771 [1898].

Zur Darstellung des letzteren braucht man das Additionsprodukt nicht zu isolieren, sondern nach halbständigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die ganze Masse mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zersetzt und ausgeäthert. Die Äther-Benzol-Schicht wird mit Bicarbonatlösung und Wasser gewaschen und im Vakuum zur Trockne verdampft. Der rein weiße, schön krystallisierte Rückstand betrug nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator 8 g oder 78.5% der Theorie.

Zur Analyse wurde in Benzol gelöst, durch Petroläther abgeschieden und im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1523 g Sbst.: 0.3455 g CO₂, 0.0688 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₄ (194.08). Ber. C 61.83, H 5.19.

Gef. » 61.87, » 5.06.

Die Substanz schmilzt bei 48—49°. Sie ist selbst in heißem Wasser schwer löslich und fällt beim Erkalten zunächst als Öl. In Chloroform und Benzol ist sie leicht löslich, auch in Äther und Alkohol, besonders bei gelindem Erwärmen. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sie sich beim starken Abkühlen rasch in derben, wenig charakteristischen Krystallen ab. In Petroläther sehr wenig löslich. Wird von heißem Ligroin in verhältnismäßig großer Menge aufgenommen, fällt beim Erkalten erst ölig, krystallisiert aber bald, jedoch ebenfalls in wenig charakteristischen Formen.

Zur Überführung in das freie Benzoyl-carbinol¹⁾ wurden 2 g Carbomethoxy-Verbindung in 10 ccm Aceton gelöst und mit 20.6 ccm *n*-Natronlauge (2 Mol.) versetzt. Nachdem die Flüssigkeit 15 Min. bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde mit Salzsäure übersättigt, wobei reichlich Kohlensäure entwich und ausgeäthert. Der Ätherrückstand (1.4 g) krystallisierte sofort. Da das Präparat noch schwach gelb gefärbt war, so haben wir es wieder in Äther gelöst, mit trockner Tierkohle gekocht, das Filtrat verdampft und den Rückstand bei 56° und 1 mm Druck sublimiert.

0.1303 g Sbst.: 0.3382 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₈H₈O₂ (136.06). Ber. C 70.56, H 5.93.

Gef. » 70.79, » 6.01.

Die Substanz zeigte in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit, Reduktionsvermögen völlige Übereinstimmung mit Benzoylcarbinol, das aus Acetophenon dargestellt war.

Carbomethoxy-milchsäure, CH₃.O.CO.O.CH(CH₃).COOH.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir die käufliche Milchsäure vom spez. Gew. 1.21, die der Vorschrift des Deutschen Arzneibuches (editio V) entspricht. Sie enthält nur etwa 75% Säure und außer-

¹⁾ Zincke, A. 216, 306 [1883].

dem ziemlich viel Milchsäureanhydrid. Zur Reinigung haben wir sie nach der Vorschrift von Krafft¹⁾ im Hochvakuum fraktioniert.

10 g der destillierten Säure werden in 60 ccm trockenem Chloroform gelöst und dreimal unter Kühlung durch Eis-Kochsalz-Gemisch mit je 10.5 g (1 Mol.) chlorkohlensaurem Methyl und 13.4 g (1 Mol.) Dimethylanilin versetzt. Nach Zugabe des dritten Moleküls bleibt die grüngefärbte, klare Lösung 1 Stunde bei 0° stehen. Dann wird mit 60 ccm Chloroform verdünnt, mit überschüssiger verdünnter Salzsäure unter Zugabe von Eis ausgeschüttelt und die filtrierte Chloroformlösung im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand wird in 15 ccm Aceton gelöst und mit 30 ccm 25-prozentiger Kaliumbicarbonatlösung versetzt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Nachdem die nicht sauren Produkte durch Ausäthern entfernt sind, wird die wäßrige Lösung angesäuert, ausgeäthert, der Äther mit Natriumsulfat getrocknet, verdampft und der Rückstand bei 0.1—0.2 mm Druck aus einem Bade von 100—110° destilliert. Die reine Substanz ist ein wasserhelles, dickes Öl und die Ausbeute betrug 6.5 g oder 40% der Theorie.

0.1307 g Sbst.: 0.1950 g CO₂, 0.0647 g H₂O.

C₅H₈O₅ (148.06). Ber. C 40.52, H 5.45.

Gef. » 40.69, » 5.54.

Die Säure ist in Wasser und den gewöhnlichen organischen Solvenzien leicht löslich. Beim längeren Stehen bilden sich blättrige Krystalle, aber die Krystallisation bleibt unvollständig, woraus man schließen kann, daß das Präparat nicht einheitlich ist. Es drehte in wäßriger Lösung stark nach rechts. Wir sind aber überzeugt, daß es auch reichliche Mengen des optischen Antipoden enthielt, denn die käufliche Milchsäure, die wir als Ausgangsmaterial benutzten, war ebenfalls ein optisch-aktives Gemisch der beiden Stereoisomeren²⁾. Wir haben es aber ohne Bedenken benutzt, weil es uns nur darauf ankam, zu zeigen, daß die Carbomethoxylierung bei der Milchsäure ebensogut vonstatten geht, wie bei der Glykolsäure.

Chlorid der Carbomethoxy-milchsäure,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$.

10 g Carbomethoxy-milchsäure werden mit 12 g Thionylchlorid (1.5 Mol.) 15 Minuten auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht und dann der Überschuß an Thionylchlorid bei 15—20 mm Druck aus einem Bade von 40—50° größtenteils abdestilliert. Die Substanz selbst destilliert bei 0.14 mm Druck aus einem Bade von 45—55°. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 9.5 g oder 85% der Theorie.

0.1832 g Sbst.: 0.2421 g CO₂, 0.0698 g H₂O. — 0.2701 g Sbst.: 0.2329 g AgCl (nach Carius).

¹⁾ F. Krafft und W. A. Dyes, B. 28, 2589 [1895].

²⁾ Vergl. Mc. Kenzie, Soc. 87, 1375 [1905]; C. 1905, II, 1527.

$C_5H_7O_4Cl$ (166.51). Ber. C 36.03, H 4.24, Cl 21.30.

Gef. » 36.04, » 4.26, » 21.33.

$d_4^{19} = 1.249$, der Siedepunkt liegt unter 0.2—0.3 mm Druck bei ungefähr 47—48°. Die Substanz ist leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien; gegen Wasser verhält sie sich wie das Chlorid der Carbomethoxy-glykolsäure.

Einwirkung von Alkali auf Carbomethoxy-mandelsäure-anilid.

2 g Carbomethoxy-mandelsäure-anilid, das wir früher¹⁾ als Anilin-Verbindung der Carbomethoxy-mandelsäure beschrieben haben, werden in 25 ccm warmem Methylalkohol gelöst, rasch abgekühlt und mit 2 ccm 10-n. Natronlauge (ca. 3 Mol.) versetzt. Die Mischung erwärmt sich wenig. Verdünnt man nach zwei Minuten mit viel kaltem Wasser, so fällt eine krystallinische Substanz aus (0.4 g), die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol den Schnmp. 151—152° (korr.), sowie die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}O_2N$ hat und auch in Bezug auf Krystallform, Löslichkeit und Mischschmelzpunkt völlige Übereinstimmung mit dem von Bischoff und Walden²⁾ beschriebenen Anilid der Mandelsäure zeigt.

0.1492 g Sbst. (bei 78° und 15 mm Druck über P_2O_5 getrocknet): 0.4038 g CO_2 , 0.0800 g H_2O .

$C_{14}H_{13}O_2N$ (227.11). Ber. C 73.97, H 5.77.

Gef. » 73.81, » 6.00.

Die vom Mandelsäure-anilid abfiltrierte, alkalische Lösung wird zunächst ausgeäthert, um den Rest des Anilids zu entfernen, und dann mit Salzsäure übersättigt. Dabei fällt ein Öl, das sich leicht ausäthern läßt. Beim Verdampfen des Äthers bleibt ein krystallinischer Rückstand (1.1 g). Dieses Produkt ist identisch mit dem von Lambling beschriebenen Mandelsäure-phenylurethan³⁾. Nach dem Umlösen aus Äther-Petroläther, wobei spindelförmige oder rhombenähnliche, mikroskopische Krystalle entstanden, schmolz es bei 147—149° (korr.) unter Gasentwicklung und entsprach auch sonst der Beschreibung von Lambling.

0.1378 g Sbst. (bei 20° und 1 mm Druck über P_2O_5 getrocknet): 0.3353 g CO_2 , 0.0621 g H_2O . — 0.1731 g Sbst.: 7.85 ccm N (18°, 762.5 mm, 33°₆ Kalilauge).

$C_{15}H_{13}O_4N$ (271.11). Ber. C 66.39, H 4.83, N 5.17.

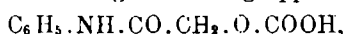
Gef. » 66.36, » 5.04, » 5.27.

¹⁾ B. 46, 2662 [1913].

²⁾ A. 279, 123 [1894].

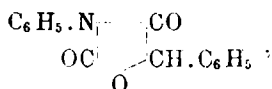
³⁾ Bl. [3] 19, 776 [1898].

Was die gleichzeitige Entstehung des Mandelsäure-anilids bei unserem Versuche betrifft, so würde sie am einfachsten so erfolgen können, daß durch Verseifung der Estergruppe zuerst die Säure,



entsteht, die entweder direkt oder beim Ansäuern Kohlensäure verliert.

Es besteht aber auch die andre Möglichkeit, daß unter dem Einfluß des Alkalis zuerst das Diketo-diphenyl-tetrahydrooxazol,



gebildet und nachträglich der Oxazolring an zwei verschiedenen Stellen durch Addition von Wasser aufgespalten wird, wobei einerseits als Hauptprodukt das Phenylurethan der Mandelsäure, andererseits unter Abspaltung von Kohlensäure des Anilid der Mandelsäure entsteht. Für die letzte Auffassung spricht u. a. die Beobachtung von Jambling, daß bei der Verseifung vom Phenylurethan des Mandelsäure-äthylesters neben dem Phenylurethan der Mandelsäure auch Mandelsäure-anilid gebildet wird¹⁾.

Die beiden isomeren Substanzen, Phenylurethan des Mandelsäureesters und Anilid der Carbalkyloxy-mandelsäure, liefern also bei der Verseifung ganz die gleichen Produkte. Das deutet entschieden auf die Bildung ein und desselben Zwischenproduktes hin.

112. S. Hilpert und Th. Dieckmann: Zur Kenntnis der höheren Manganphosphide. (Nach Versuchen von O. Hanf.)

[Aus dem Anorganischen und dem Eisenhüttenmännischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 18. Februar 1914.)

Im System Mangan-Phosphor treten nach den bisherigen Literaturangaben eine ganze Reihe von Verbindungen auf. Bei denjenigen Darstellungsmethoden, bei denen der Phosphor entweder fest oder in Dampfform bei Atmosphärendruck mit metallischem Mangan in Reaktion gebracht wurde, konnte nur ein der Formel Mn_3P_2 entsprechender Höchstwert erreicht werden. Zu diesem Endzustande gelangten Granger²⁾ und Wedekind³⁾ durch Erhitzen von Manganchlorid, bezw. von gepulvertem Metall mit Phosphor. Dagegen zeigt

¹⁾ Bl. [3] 19, 775 [1898].

²⁾ C. r. 124, 190 [1897]. ³⁾ B. 40, 1268 [1907].