

2.9609 g Ca-Salz, mit der Kupferzahl 11, wurden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 10 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und, unter Ersatz der abdestillierenden Flüssigkeit mit Wasser, 200 ccm in  $n_{10}$ -Jodlösung überdestilliert. Nach dieser Menge Destillat waren 113.68 ccm  $n_{10}$ -Jod verbraucht. Dies entspricht 0.364 g  $\text{SO}_2$  oder 0.182 g S bzw. 6.14 % S. Die Abspaltung war also noch nicht vollkommen. Die zurückbleibende Lösung zeigte eine erhöhte Reduktionskraft: auf die Einwage umgerechnet, betrug die Kupferzahl nunmehr 41.

0.3 g Ba-Salz wurden mit 50 ccm Wasser und 50 ccm 37-proz. Salzsäure 11 Stdn. am Rückflußkühler gekocht<sup>13)</sup>. Es schieden sich Huminstoffe ab. Die Lösung wurde filtriert, ausgeäthert, der Äther mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und dann abgedampft. Die in geringer Menge zurückbleibende, dunkle Flüssigkeit wurde einige Zeit bei 60° im Trockenschrank aufbewahrt, um etwas Ameisensäure zu vertreiben. Als dann mit wäßriger Natronlauge und etwas Jod versetzt wurde, trat reichlich Jodoform-Ausscheidung ein. Dies deutet auf Laevulinsäure hin, die ja auch bei der sauren Zersetzung von Hexosen entsteht.

Ein Versuch, die freie Säure mit Brom zu oxydieren<sup>14)</sup>, wurde folgendermaßen durchgeführt:

8.96 g Ca-Salz wurden mit Oxalsäure umgesetzt, die freie Säure mit Äther behandelt und dann, in 50 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, in der Kälte langsam mit 4 g Brom versetzt. Die Mischung blieb über Nacht stehen, dann wurde das überschüssige Brom durch Erwärmen entfernt und die Lösung mit Bleicarbonat unter Erwärmen neutralisiert. Nach dem Erkalten wurde filtriert und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach erneuter Filtration wurde im Vakuum bei 50° eingedampft. Der resultierende Sirup wurde mit Brucin, wie früher, umgesetzt. Es bildeten sich große Mengen eines Brucin-Salzes, das sich nach der Reinigung als das Brucin-Salz der Fructose-sulfonsäure herausstellte. Schmp. 246.5°. Trioxy-buttersaures Brucin konnte nicht isoliert werden. Durch die Brom-Behandlung hatte sich also die freie Säure nicht verändert.

Versuch 3 und Versuch 4 wurden in derselben Weise wie Versuch 2 aufgearbeitet und lieferten die gleichen Ergebnisse.

Åbo, Institut für Holzchemie der Akademie.

### 325. Fritz Wrede und Erich Strack: Zur Synthese des Pyocyanins und einiger seiner Homologen.

[Aus d. Physiol. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 22. Juni 1929.)

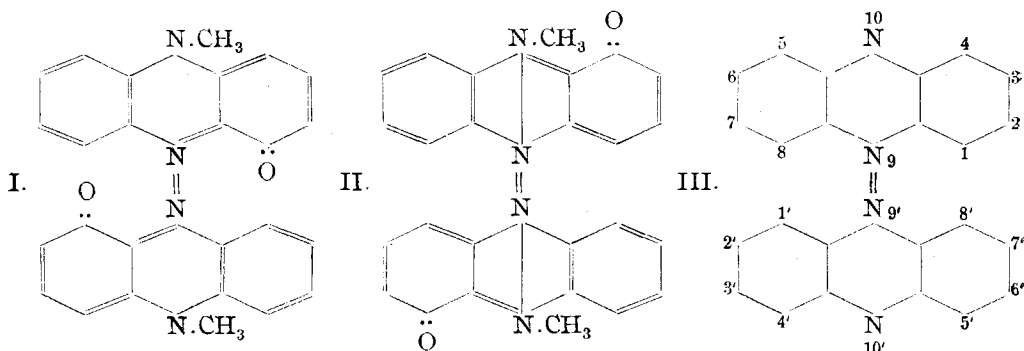
Der Bacillus Pyocyaneus ist ein häufiger Schmarotzer der menschlichen Haut. Besonders oft findet er sich an schweißreichen Orten, z. B. in der Achselhöhle, wo er dann Blaufärbung des Schweißes bewirken kann. Siedelt er sich auf Wunden an, so entsteht der bekannte blaugrüne Eiter. Der Bacillus läßt sich leicht auf geeignetem Nährboden züchten. In früheren Veröffentlichungen zeigten wir<sup>1)</sup>, daß der Farbstoff durch die Lebens-Tätigkeit seines Erzeugers zu einer Leukoverbindung reduziert wird. Beim Schütteln mit Luft werden die Kulturen durch Oxydation der Leukoverbindung blau. Der blaue Farbstoff, das Pyocyanin, läßt sich mit Chloroform ausschütteln; aus 10 l Kulturflüssigkeit werden etwa 100 mg gewonnen.

<sup>13)</sup> Wehmer u. Tollens, A. **243**, 314 [1888].

<sup>14)</sup> vergl. Ruff, a. a. O.

<sup>1)</sup> Wrede u. Strack, Ztschr. physiol. Chem. **140**, 1 [1924], **142**, 103 [1925], **177**, 177 [1928], **181**, 58 [1928].

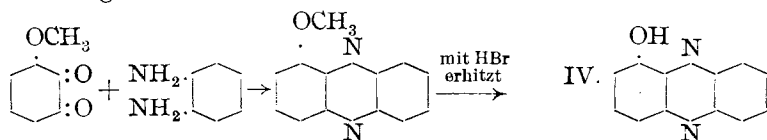
Der Farbstoff hat die Formel  $C_{26}H_{20}N_4O_2$ . Wir stellten für ihn die Konstitution I (oder II) auf:



Danach wäre das Pyocyanin nach der üblichen Nomenklatur (s. Schema III) ein Bis-[methyl-10-oxo-1-tetrahydro-1.9.9.10-phenazindiyl-9.9'] oder ein Bis-[methyl-10-oxo-4-tetrahydro-4.9.9.10-phenazindiyl-9.9']. Nennt man der Einfachheit wegen den vorläufig hypothetischen Stammkörper, der an Stelle der  $2CH_3$ -Gruppen  $2H$ -Atome enthält, Nor-pyocyanin, so wäre das natürliche Pyocyanin somit das Dimethyl-10, 10'-[nor-pyocyanin].

Es gelang uns nun weiterhin<sup>2)</sup>, auf überraschend einfache Weise, den Farbstoff zu synthetisieren: 1-( $\alpha$ -Oxy-phenazin (IV) wird einige Minuten mit Dimethylsulfat auf  $100^\circ$  erhitzt. Das Reaktionsprodukt gibt mit Wasser und Alkali ohne weiteres Pyocyanin. Auf diese Weise gelang es, in den Besitz etwas größerer Mengen des interessanten Farbstoffes zu kommen. Dadurch wurden allerhand Untersuchungen ermöglicht, so die über seine Toxizität gegenüber verschiedenen Lebewesen, die über sein sonstiges pharmakologisches Verhalten und die über seine Oxydations- und Reduktions-Verhältnisse in vivo und in vitro. Zugleich wurde durch die Synthese auch die Möglichkeit zu der einiger Homologen gegeben. Über die Darstellung und die Eigenschaften des Diäthyl-[nor-pyocyanins] und des Dipropyl-[nor-pyocyanins] soll hier berichtet werden.

Einige Schwierigkeiten verursachte anfangs die Bereitung des zur Synthese benötigten 1-( $\alpha$ -Oxy-phenazins. Wir hatten vor kurzem eine Darstellungsmethode für diesen bisher unbekanntem Körper angegeben, die uns allerdings in bezug auf Zuverlässigkeit und Ausbeute noch nicht recht befriedigte:

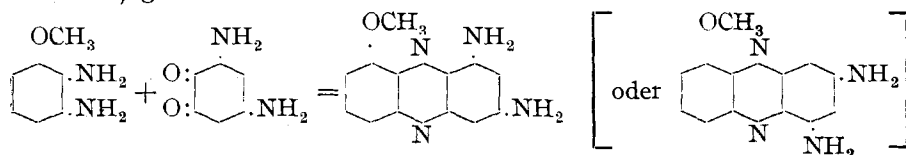


Trotzdem wir uns über die Schwierigkeit der Synthese  $\alpha$ -substituierter Phenazine im klaren waren, versuchten wir neuerdings, durch entsprechende Anwendung der zahlreichen bekannten Phenazin-Synthesen einen besseren

<sup>2)</sup> Wrede u. Strack, Ztschr. physiol. Chem. **181**, 74 [1928].

Weg zu unserem Ziel zu finden; ein brauchbarer wurde aber nicht gefunden. Wir haben dann die oben geschilderte frühere Synthese nochmals durchgearbeitet und in mehreren Punkten abgeändert, so daß sie jetzt die erwähnten Mängel verloren haben dürfte. Die genaue Vorschrift wird im experimentellen Teil gegeben.

Um zwischen den beiden, oben für das Pyocyantin aufgestellten Konstitutionsformeln zu entscheiden, wurden einige synthetische Versuche unternommen. Ein entscheidendes Ergebnis wurde bisher nicht gewonnen. Anlässlich dieser Versuche wurden mehrere Körper neu hergestellt, bzw. ältere Darstellungsmethoden verbessert. Die entsprechenden Beobachtungen mögen hier mitgeteilt werden. Sie betreffen die Darstellung des 1-Methoxy-2,3-dinitro-benzols, des 1-Methoxy-2,3-diamino-benzols, des 1-Methoxy-2-methylamino-3-amino-benzols und des 1,3-Diamino-8(5)-methoxy-phenazins. Das Phenazin-Derivat wurde durch Kondensation von 1-Methoxy-2,3-diamino-benzol mit 3,5-Diamino-*o*-chinon<sup>3)</sup> gewonnen:



Aus dem Körper ließen sich durch Diazotieren und nachträgliches Behandeln mit Alkohol die beiden  $\text{NH}_2$ -Gruppen entfernen. Es entstand — allerdings in geringer Ausbeute — 1-( $\alpha$ -)Methoxy-phenazin, das in 1-( $\alpha$ -)Oxy-phenazin übergeführt wurde. Damit ist eine weitere Synthese des  $\alpha$ -Oxy-phenazins gegeben, die allerdings praktisch kaum eine Bedeutung haben dürfte.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1-( $\alpha$ -)Methoxy-phenazin<sup>4)</sup>.

2,5 g des nach Herzog und Pollack<sup>5)</sup> bereiteten Pyrogallol-1-methyläthers (Schmp. 38°) werden in 750 ccm über Natriumsulfat getrocknetem Benzol gelöst, die Lösung wird mit 50 g gepulvertem und scharf im Exsiccator getrocknetem Bleisuperoxyd 10 Min. geschüttelt. Es wird filtriert, der Rückstand wird nochmals mit 100 ccm Benzol ausgewaschen. Das Filtrat wird nun sofort mit einer Lösung von 1,5 g *o*-Phenylendiamin in 20 ccm Eisessig und 50 ccm Benzol unter Schütteln versetzt. Nach 1-stdg. Stehen wird die Benzol-Lösung 3-mal mit je 50 ccm Wasser, 2-mal mit je 50 ccm 5-proz. Natronlauge und noch 2-mal mit je 50 ccm Wasser im Scheidetrichter gewaschen. Die Benzol-Lösung wird abgetrennt, filtriert und eingedampft, der Rückstand wird aus wenig warmem Alkohol umkrystallisiert. Die alkohol. Mutterlauge wird im Scheidetrichter mit etwas Natriumnitrit und Essigsäure behandelt, wodurch Verunreinigungen zerstört werden. Nach Verdünnen mit Wasser wird mit Äther ausgeschüttelt, der Äther-Rückstand wird wieder aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an reinem 1-( $\alpha$ -)Methoxy-phenazin 1,25 g. Die reine Substanz bildet hellgelbe Nadeln vom

<sup>3)</sup> Kehrman u. Prunier, *Helv. chim. Acta* **7**, 987 [1924].

<sup>4)</sup> Wrede u. Strack, *Ztschr. physiol. Chem.* **177**, 184 [1928].

<sup>5)</sup> *Monatsh. Chem.* **25**, 811 [1904].

Schmp. 169<sup>0</sup> (unkorr.); sie wird durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure in 1-( $\alpha$ -)Oxy-phenazin übergeführt.

Zur Synthese des Pyocyansins werden 1 g trocknes 1-( $\alpha$ -)Oxy-phenazin mit 5 g frisch destilliertem Dimethylsulfat 15 Min. auf 100<sup>0</sup> erhitzt. Die weitere Aufarbeitung ist so wie früher angegeben<sup>6)</sup>. Ausbeute an Pyocyanin 0.65 g, d. i. ca. 60% d. Th.

#### Diäthyl-10.10'-[nor-pyocyanin].

1 g ganz trocknes 1-( $\alpha$ -)Oxy-phenazin wird mit etwa der 5-fachen Menge Diäthylsulfat im zugeschmolzenen Röhrchen 10 Min. auf ca. 140<sup>0</sup> erhitzt. In dem Rohr haben sich dann Krystalle abgesetzt, deren Menge durch Zusatz von viel trockenem Äther vermehrt wird. Die Krystalle werden in ca. 200 ccm Wasser gelöst. Auf Zusatz von etwas Natronlauge entsteht eine intensiv blaugefärbte Verbindung, die beim Schütteln mit Chloroform in dieses übergeht. Zur Reinigung wird das Diäthyl-[nor-pyocyanin] mit schwach salzsäurehaltigem Wasser dem Chloroform entzogen, dann mit frischem Chloroform aus der wieder alkalisch gemachten Lösung extrahiert. Das Chloroform-Extrakt wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der blaue Rückstand wird in wenig heißem Wasser gelöst. Aus der heiß filtrierten Lösung scheiden sich beim Abkühlen auf 0<sup>0</sup> schöne, fächerförmig gruppierte Krystallnadeln ab. Sie werden im Vakuum bei 70<sup>0</sup> getrocknet.

16.680 mg Sbst. braucht. 20.86 ccm  $n_{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub> für C + 9.17 ccm für H<sup>7)</sup>.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (448.2). Ber. C 74.97, H 5.40. Gef. C 75.03, H 5.54.

Der Körper schmilzt bei 173<sup>0</sup> (unkorr.). Er ähnelt in seinem Verhalten und seiner Färbung sehr dem Pyocyanin. Die Löslichkeit in Wasser ist jedoch etwas größer. Ein wesentlicher Unterschied liegt in der Widerstandsfähigkeit gegenüber verd. Alkali: Während das Pyocyanin in alkalischer Lösung durch Luft-Sauerstoff in wenigen Stunden zu 1-( $\alpha$ -)Oxy-phenazin und Ameisensäure oxydiert wird, ist das Diäthyl-[nor-pyocyanin] gegen Alkalien und Luft-Sauerstoff beständig. Eine Entfärbung der alkalischen Lösung erfolgt dagegen schnell nach Zusatz von Wasserstoffsperoxyd. Gegen Reduktionsmittel verhält sich die Substanz genau wie das Pyocyanin; auch seine Salze zeigen fast gleiche Eigenschaften.

Chloroplatinat: Aus der stark verdünnten, salzsauren Lösung des Farbstoffes werden auf Zusatz von Platinchlorid hübsche, braunrote Nadeln gefällt.

29.063 mg Sbst. braucht. 16.06 ccm  $n_{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub> für C + 8.98 ccm  $n_{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub> für H. — 5.843 mg Sbst.: 1.316 mg Pt.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (858.2). Ber. C 39.16, H 3.05, Pt 22.74. Gef. C 39.35, H 3.12, Pt 22.52.

Die Krystalle zeigen einen Schmp. von 225—228<sup>0</sup> (unkorr.). Sie sind fast unlöslich in verd. Salzsäure, löslich mit veilchenblauer Farbe in Alkohol.

Chloroaurat: Die Darstellung ist analog wie die des Chloroplatinats.

5.507 mg Sbst.: 1.922 mg Au.

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·2HAuCl<sub>4</sub> (1128.3). Ber. Au 34.96. Gef. Au 34.91.

Die braunen Krystallnadeln zeigen einen Schmp. von 177<sup>0</sup> (unkorr.). Sie haben eine ähnliche Löslichkeit wie das Chloroplatinat.

<sup>6)</sup> Wrede u. Strack, Ztschr. physiol. Chem. **181**, 74 [1929].

<sup>7)</sup> Analyse nach Lindner, Ztschr. analyt. Chem. **66**, 305 [1925]. Die C- und H-Analysen wurden von Hrn. Dr. W. Zimmermann im hiesigen Institut ausgeführt.

Perchlorat: In der verdünnten essigsäuren Lösung der Base entstehen durch Zusatz von Perchlorsäure braune Nadeln.

4.281 mg Subst.: 0.303 ccm N (14°, 768 mm).

$C_{28}H_{34}N_4O_2, 2HClO_4$  (649.2). Ber. N 8.63. Gef. N 8.51.

Die Krystalle sintern bei 265°, schmelzen bei 277° (unkorr.); sie lösen sich mit violetter Farbe in Alkohol.

Pikrat: Auf Zusatz von wäßriger Pikrinsäure-Lösung zu der essigsäuren Lösung der Base entstehen braune Nadelchen.

3.195 mg Subst.: 0.420 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{28}H_{24}N_4O_2, (C_6H_3N_3O_7)_2$  (916.4). Ber. N 15.29. Gef. N 15.28.

### Di-*n*-propyl-10.10'-[*nor*-pyocyanin].

1-( $\alpha$ -)Oxy-phenazin wird mit der etwa 10-fachen Menge Di-*n*-propylsulfat im geschlossenen Röhrchen 3 Stdn. auf 100° erhitzt. Die Aufarbeitung ist ganz analog wie die des Äthyl-Derivates; die Ausbeute ist aber weniger gut. Die aus Wasser in derben, dunkelblauen Nadeln krystallisierende Verbindung wird im Vakuum bei 70° getrocknet.

2.376 mg Subst.: 0.241 ccm N (16°, 762 mm).

$C_{30}H_{28}N_4O_2$  (476.2). Ber. N 11.76. Gef. N 12.01.

Die Substanz schmilzt bei 168° (unkorr.); sie verhält sich ganz ähnlich wie das Äthyl-Derivat. Auch sie ist gegen Alkali und Luft-Sauerstoff sehr beständig.

Chloroplatinat: Die Darstellung ist analog der des Äthyl-Derivats.

12.234 mg Subst. braucht. 8.22 ccm  $n_{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub> für C + 3.95  $n_{10}$ -Ba(OH)<sub>2</sub> für H und geben 2.723 mg Pt.

$C_{30}H_{28}N_4O_2, H_2PtCl_6$  (886.4). Ber. C 40.61, H 3.56, Pt 22.02. Gef. C 40.31, H 3.26, Pt 22.26.

Die Krystalle zeigen einen Schmp. von 228° (unkorr.), wobei Aufschäumen erfolgt; ihre Löslichkeit ist ähnlich wie die der Homologen.

Chloroaurat: Krystalle vom Schmp. 177° (unkorr.).

4.750 mg Subst.: 1.655 mg Au.

$C_{30}H_{28}N_4O_2, (HAuCl_4)_2$  (1155.1). Ber. Au 34.13. Gef. Au 34.84.

Perchlorat: Derbe Krystalle vom Schmp. 272° (unkorr.).

3.685 mg Subst.: 0.267 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{30}H_{28}N_4O_2, (HClO_4)_2$  (677.3). Ber. N 8.27. Gef. N 8.56.

Pikrat: Braune Krystalle ohne scharfen Schmelzpunkt, die bei 180° anfangen, sich unter Abscheidung von Pikrinsäure zu zersetzen.

2.636 mg Subst.: 0.339 ccm N (20°, 772 mm).

$C_{30}H_{28}N_4O_2, (C_6H_3N_3O_7)_2$  (934.6). Ber. N 14.99. Gef. N 15.22.

### 1-Methoxy-2,3-dinitro-benzol.

Das von uns für synthetische Versuche benötigte Material versuchten wir anfangs nach der Vorschrift von Holleman<sup>8)</sup> herzustellen. Die dort angegebene Trennung der Isomeren durch fraktionierte Krystallisation glückte uns aber nur unvollkommen. Folgende Darstellung ließ sich ohne Schwierigkeiten durchführen: 30 ccm Salpetersäure vom spezif. Gew. 1.48 werden auf 0° abgekühlt und mit 10 g *m*-Nitranisol versetzt. Dieses löst

<sup>8)</sup> Holleman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **22**, 271 [1903].

sich allmählich auf, nach kurzer Zeit beginnen die Krystalle des Dinitro-körpers sich abzuscheiden. Nach 24-stdg. Stehen bei 0° werden sie abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 118° (unkorr.). Ausbeute 4.5 g.

#### Chlorhydrat des 1-Methoxy-2,3-diamino-benzols.

5 g des Dinitro-Körpers werden in 100 ccm heißem Alkohol gelöst, portionsweise mit 40 ccm konz. Salzsäure und 30 g Zinnchlorür versetzt und noch kurze Zeit erwärmt. Nach Zusatz von etwa 300 ccm Wasser wird das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit heißem Alkohol aufgenommen, durch Zusatz von trockenem Äther wird das Chlorhydrat krystallinisch gefällt. Die Krystalle werden im Vakuum getrocknet.

3.177 mg Sbst.: 0.334 ccm N (15°, 765 mm).

$C_7H_{10}N_2O \cdot 2HCl$  (211.0). Ber. N 13.27. Gef. N 13.29.

Die weißen Krystalle lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol. Sie schmelzen bei 250° zu einer grünen Flüssigkeit.

#### Chlorhydrat des 1-Methoxy-2-methylamino-3-amino-benzols.

Das nach Blanksma<sup>9)</sup> dargestellte 1-Methoxy-2-methylamino-3-nitro-benzol vom Schmp. 58° wird, wie oben geschildert, in alkohol. Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert; das Zinn wird mit Schwefelwasserstoff entfernt, das salzsaure Salz aus Alkohol mit Äther krystallinisch abgeschieden.

3.006 mg Sbst.: 0.309 ccm N (19°, 764 mm).

$C_8H_{12}N_2O \cdot 2HCl$  (225). Ber. N 12.45. Gef. N 12.28.

Die weißen Krystalle zeigen einen Schmp. von 250° (unkorr.) (unter Dunkelfärbung). Sie lösen sich leicht in Wasser und in Alkohol. Versuche, den Körper zu Phenazin-Derivaten zu kondensieren (z. B. mit 2-Oxy-1,4-benzochinon<sup>10)</sup>), schlugen fehl.

#### Perchlorat des 1,3-Diamino-8(5)-methoxy-phenazins.

10.55 g 1-Methoxy-2,3-diamino-benzol-Chlorhydrat werden in 100 ccm Eisessig unter Zusatz von möglichst wenig Wasser unter Erwärmen gelöst, dazu werden 7.0 g 3,5-Diamino-*o*-benzochinon gegeben. Nach mehrstdg. Stehen wird mit viel Wasser verdünnt. Die stark gefärbte Lösung wird mit Perchlorsäure versetzt (ein größerer Überschuß ist wegen der Bildung des leicht löslichen 2-säurigen Salzes zu vermeiden!). Der nach einigen Stunden entstandene Niederschlag wird aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Perchlorsäure umgelöst. Die Krystalle werden im Vakuum bei 70° getrocknet.

16.133 mg Sbst. braucht. 12.33 ccm  $n_{10}Ba(OH)_2$  für C + 6.13 ccm  $n_{10}Ba(OH)_2$  für H. — 2.895 mg Sbst.: 0.393 ccm N (15°, 773 mm).

$C_{13}H_{12}N_4O \cdot HClO_4$  (340.6). Ber. C 45.80, H 3.85, N 16.45. Gef. C 45.85, H 3.83, N 16.36.

Die schwarzgrünen Kryställchen zeigen einen Schmp. von 171—173° (unkorr.). Sie sind fast unlöslich in verd. Perchlorsäure. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit violetter Farbe. Beim Verdünnen dieser Lösung

<sup>9)</sup> Blanksma, Chem. Weekbl. 5, 789 [1908]; C. 1908, II 1826.

<sup>10)</sup> Willstätter und Müller, B. 44, 2180 [1911].

mit Wasser wird die Farbe rot, bei weiterem Verdünnen grün. Durch überschüssige Natronlauge wird offenbar die freie Base in roten Flocken ausgeschieden.

Wie auf S. 2053 erwähnt, läßt sich aus dieser Verbindung 1-( $\alpha$ -)Methoxyphenazin darstellen: 3.4 g des Perchlorats werden in 100 ccm Schwefelsäure (spezif. Gew. 1.68) gelöst; dann wird unter Eiskühlung portionsweise mit 1.5 g fein gepulvertem Natriumnitrit versetzt. Die anfangs rote Lösung wird braungelb und erstarrt zu einem Krystallbrei. Nach 3 Stdn. wird mit 300 ccm kaltem Alkohol verrührt, das Gemisch wird dann 2 Stdn. gekocht, wobei viel Acetaldehyd entweicht. Die Flüssigkeit wird mit 20-proz. Natronlauge neutralisiert, dann mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem zuvor mit verd. Natronlauge gründlich gewaschenen Äther läßt sich mit wenig 25-proz. Salzsäure das Methoxyphenazin herausholen, die saure Lösung wird dann wieder neutralisiert, das Methoxyphenazin in frischem Äther aufgenommen und der beim Eindampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand in üblicher Weise gereinigt.

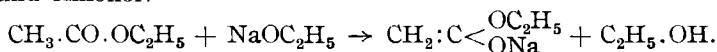
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus-Liebig-Gesellschaft sind wir für Mittel, die zur Durchführung der Arbeit benötigt wurden, zu Dank verpflichtet.

### 326. Helmuth Scheibler und Erwin Baumann: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, III.: Über Acetale des Di-kohlenoxyds und ihren Zerfall in Kohlenoxyd-acetale.

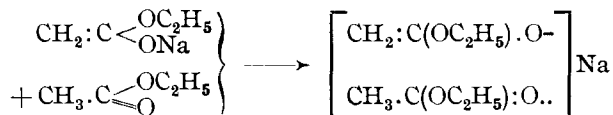
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juni 1929)

Die Keten-acetale lassen sich nach zwei Methoden aus solchen Carbonsäure-estern darstellen, die mindestens ein Wasserstoffatom in direkter Bindung mit dem der Estergruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthalten, die also befähigt sind, Metallverbindungen ihrer Enolformen (Ester-Enolate) zu bilden<sup>1)</sup>. Mit Natriumäthylat geben diese Ester unter milden Reaktions-Bedingungen, nämlich bei Verwendung von Äther als Verdünnungsmittel und bei niedriger Temperatur, bevor sie Kondensationen zu  $\beta$ -Keton-säure-estern eingehen, zunächst Anlagerungs-Verbindungen, die aus einem Mol. Ester-Enolat und einem Mol. nicht enolisiertem Ester zusammengesetzt sind. So entstehen aus Essigester mit Natriumäthylat Natrium-essig-ester und Alkohol:



An das „Ester-Enolat“ lagert sich sofort ein nicht enolisiertes Essig-ester-Molekül an:



<sup>1)</sup> H. Scheibler u. H. Ziegner, B. 55, 792 [1922]; H. Scheibler u. E. Marhenkel, A. 458, 1 [1927]; H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nikolić, A. 458, 21 [1927].