

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-(α -)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.

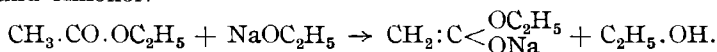
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus-Liebig-Gesellschaft sind wir für Mittel, die zur Durchführung der Arbeit benötigt wurden, zu Dank verpflichtet.

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.

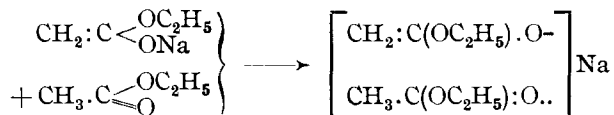
[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(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 bilden¹⁾. Mit Natriumäthylat geben diese Ester unter milden Reaktions-Bedingungen, nämlich bei Verwendung von Äther als Verdünnungsmittel und bei niedriger Temperatur, bevor sie Kondensationen zu β -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-essigester und Alkohol:



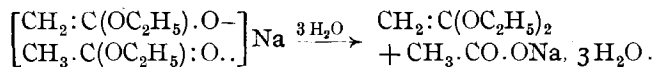
An das „Ester-Enolat“ lagert sich sofort ein nicht enolisiertes Essigester-Molekül an:



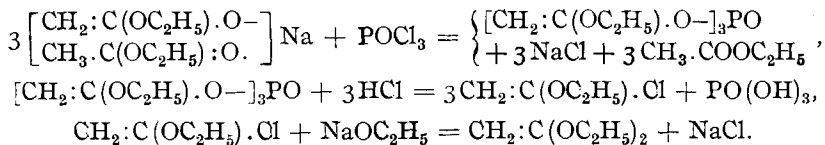
¹⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, B. 55, 792 [1922]; H. Scheibler u. E. Marhenkel, A. 458, 1 [1927]; H. Scheibler, E. Marhenkel u. R. Nikolić, A. 458, 21 [1927].

Aus dieser Anlagerungs-Verbindung entsteht das Keten-acetal:

1. Durch Spaltung mit Wasser. Durch das Neutralisations-Bestreben des Natriums wird eine intramolekulare Verschiebung herbeigeführt, die einen Platzwechsel der einen C_2H_5O -Gruppe mit der NaO -Gruppe zur Folge hat:

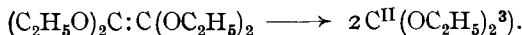


2. Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Phosphoroxchlorid, Chlorwasserstoff und Natriumäthylat:

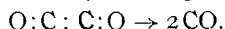


In gleicher Weise lassen sich aus allen enolisierbaren Carbonsäure-estern die Homologen des Keten-acetals darstellen, und zwar nicht nur solche, die an Stelle der Äthoxygruppen andere Alkyloxygruppen enthalten, sondern auch solche, bei denen die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome des Keten-diäthylacetals durch beliebige indifferente Gruppen ersetzt sind. So wurde auch aus Äthoxy-essigsäure-äthylester, $(H_5C_2O)CH_2.COOC_2H_5$, Äthoxy-keten-diäthylacetal, $(H_5C_2O)CH:C(OC_2H_5)_2$, dargestellt²⁾.

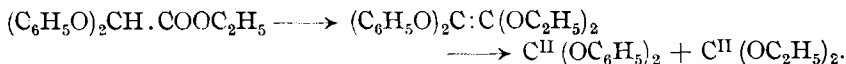
Als aber versucht wurde, Diäthoxy-essigester, $(H_5C_2O)_2CH.COOC_2H_5$, in analoger Weise in Diäthoxy-keten-diäthylacetal überzuführen, zeigte es sich, daß die Reaktion in gleicher Weise erfolgt, auch hatte das Reaktionsprodukt die analytische Zusammensetzung, sonst aber ganz andere Eigenschaften als sie für das Keten-acetal zu erwarten waren. Während Äthoxy-keten-diäthylacetal bei $163-165^0$ siedet, ging der neue Körper unter Atmosphären-Druck bereits bei 77^0 über. Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von A. W. v. Hofmann ergab, daß der Verbindung nur das halbe Molekulargewicht des Diäthoxy-keten-diäthylacetals zukam. Es ist also offenbar eine Spaltung eingetreten, bei der das Diäthoxy-keten-diäthylacetal, das man auch als Tetraäthoxy-äthylen bezeichnen kann, unter Bildung von Kohlenoxyd-diäthylacetal oder Diäthoxymethylen zerfällt:



Dieser Zerfall entspricht völlig dem Verhalten des hypothetischen Dikohlenoxyds, $OC:CO$, das wie Staudinger und Anthes⁴⁾, feststellten, jedesmal dort, wo seine Entstehung zu erwarten war, sofort unter Sprengung der Äthylen-Bindung in Kohlenoxyd übergeht:



Es war nun zu erwarten, daß Diphenoxy-essigsäure-äthylester, $(C_6H_5O)_2CH.COOC_2H_5$, unter Zerfall des zunächst gebildeten Diphenoxyketen-diäthylacetals dessen Spaltprodukte: Kohlenoxyd-diphenylacetal und Kohlenoxyd-diäthylacetal liefern würde:



²⁾ A. 458, 36 [1927].

³⁾ H. Scheibler, B. 59, 1022 [1926].

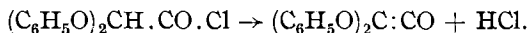
⁴⁾ B. 46, 1426 [1913].

Das feste Reaktionsprodukt von Diphenoxy-essigester mit Natriumäthylat wurde in Petroläther suspendiert und entweder nach der ersten Methode mit kaltem Wasser zerlegt oder nach der zweiten Methode mit Phosphoroxychlorid umgesetzt, alsdann trockner Chlorwasserstoff eingeleitet und zu der erkalteten Lösung überschüssiges Natriumäthylat gegeben. Neben erheblichen Mengen von Diphenoxy-essigsäure, die als Natriumsalz vorlag, wurde als neutrales Reaktionsprodukt eine farblose, salben-artige Substanz erhalten (etwa $\frac{1}{10}$ des angewandten Esters). Zur Verseifung geringer noch vorhandener Ester Mengen wurde mit methylalkoholischer Kalilauge 1 Tag bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen. Das so gereinigte Produkt wurde der Destillation im Hochvakuum unterworfen. Es ging unter 0.8 mm bei 140—145° als klares, schwach gelblich gefärbtes Öl über. Nach der Analyse handelt es sich nicht um Kohlenoxyd-diphenylacetal, sondern um Diphenoxy-keten-diäthylacetal, $(C_6H_5O)_2C:C(OC_2H_5)_2$.

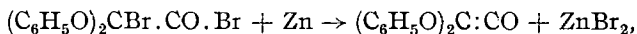
Bewiesen wurde diese Formel durch die Überführung in Diphenoxy-essigsäure. Die Äthoxygruppen wurden nämlich leichter angegriffen als die Phenoxygruppen. Beim Schütteln mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure bei Zimmer-Temperatur entstand zunächst Diphenoxy-essigester, der mit methylalkoholischer Kalilauge zu diphenoxy-essigsäurem Kalium verseift wurde.

Im Diphenoxy-keten-diäthylacetal oder α, α -Diäthoxy- β, β -diphenoxy-äthylen liegt ein beständiges Derivat des Di-kohlenoxyds vor, das man also auch als Di-kohlenoxyd-diäthyl-diphenyl-acetal bezeichnen kann. Selbst bei 200°, der Temperatur des Ölbadens bei der Vakuum-Destillation, erfährt es keine Spaltung in die Kohlenoxyd-acetale⁵⁾.

Unter der ursprünglich gemachten Annahme der Unbeständigkeit von Di-kohlenoxyd-Derivaten sind eine Reihe weiterer Versuche angestellt worden, um Kohlenoxyd-diphenylacetal als Spaltprodukt des Diphenoxyketens, $(C_6H_5O)_2C:CO$, zu erhalten. Es ist jedoch nach keiner der zur Darstellung von Ketenen angegebenen Methoden gelungen, Diphenoxy-keten zu synthetisieren. So versagte die „Tertiärbasen-Reaktion“⁶⁾, die aus Diphenoxy-acetylchlorid unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Diphenoxyketen hätte liefern sollen:



Mit Pyridin und Trimethylamin lieferte das Säure-chlorid im Hochvakuum destillierbare Körper, doch wurden diese durch starke Laugen unter Rückbildung der Tertiärbasen gespalten. Es handelte sich also wohl um „Keteniumbasen“, die auch Wedekind in mehreren analogen Fällen erhielt. Ferner wurde versucht, aus Diphenoxy-brom-acetylbromid mit Hilfe von Zink die Halogenatome abzuspalten, um so zum Keten zu gelangen⁷⁾:



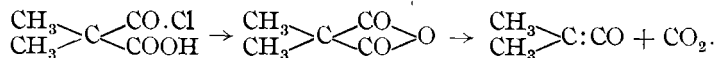
doch erwies sich das Bromsäure-bromid dem Zink gegenüber als indifferent. Schließlich wurde Diphenoxy-malonsäure-halbchlorid $(C_6H_5O)_2C(CO.Cl):COO:H$ dargestellt, in der Hoffnung, daß es sich analog dem Dimethylmalonsäure-halbchlorid verhalten würde. Dieses gibt zunächst unter

⁵⁾ Über Mercaptale des Di-kohlenoxyds vergl. Claesson, Journ. prakt. Chem. [2] 15, 213 [1877]; Fetkenhauer, B. 60, 2535 [1927].

⁶⁾ Wedekind, A. 323, 246 [1902].

⁷⁾ Staudinger, B. 38, 1735 [1905].

HCl-Abspaltung beim Erhitzen Dimethyl-malonsäure-anhydrid und dann unter Verlust von Kohlendioxyd Dimethyl-keten⁸⁾:



Diphenoxy-malonsäure-halbchlorid verliert aber in gleicher Weise wie Diäthyl-malonsäure-halbchlorid zuerst Kohlendioxyd, wobei Diphenoxy-acetylchlorid entsteht.

Beschreibung der Versuche.

Diphenoxy-essigsäure-äthylester (Glyoxylsäure-äthylester-diphenylacetal).

25.8 g (0.2 Mol.) Dichlor-essigsäure wurden in 50 ccm absol. Alkohol gelöst und mit 0.2 Mol. Natriumäthylat (aus 4.6 g Natrium) versetzt. Hierzu wurden 0.4 Mol. Natriumphenolat (aus 9.2 g Natrium, gelöst in 100 ccm Alkohol, und späterem Zusatz von 37.6 g Phenol) gegeben und die Lösung 14 Stdn. am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbade gekocht. Dann wurde der Alkohol im Vakuum abgedampft, Eiswasser zugegeben und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Die ölig ausfallende Säure wurde ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde, ohne von dem beigemengten Phenol zu trennen, verestert.

Die Veresterung erfolgte in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Schwefelsäure. Die Säure wurde 4 Stdn. mit 75 ccm absol. Alkohol und 2 ccm konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde mit Calciumcarbonat neutralisiert, der Alkohol im Vakuum abgedampft, mit Äther aufgenommen, filtriert und im Hochvakuum fraktioniert. Zunächst ging unverändertes Phenol in erheblicher Menge über. Der reine Ester stellte ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl dar, das bei 166—168° unter 0.8 mm Druck siedete. Die Ausbeute betrug 62 g = 61% der Theorie⁹⁾.

Diphenoxy-keten-diäthylacetal.

Versuch 1: 0.1 Mol. (27.2 g) Diphenoxy-essigester wurden mit 0.2 Mol. (13.6 g) Natriumäthylat in möglichst wenig Äther suspendiert und 15 Stdn. in einer Flasche mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr stehen gelassen. Dann wurde unter Druckverminderung bei 40° Äther und Alkohol abgedampft, mit Äther verrührt und 15 Stdn. aufbewahrt. Danach wurde wieder abgedampft, Äther zugegeben und diese Behandlung so lange wiederholt, bis das Produkt fest geworden war. Schließlich wurde Petroläther eingesaugt, das Produkt zu einem feinen Pulver verrieben und der Petroläther dekantiert (die Menge des in Petroläther gelösten unveränderten Esters war sehr gering). Das feste Produkt wurde in Petroläther suspendiert und mit $\frac{2}{30}$ Mol. (10.2 g) Phosphoroxychlorid unter Rühren und guter Kühlung behandelt. Hierauf wurde während 15 Min. trockner Chlorwasserstoff eingeleitet und dann die Flasche mit einem Druckverschluß fest verschlossen. Nach 15-stdg. Stehen wurde geöffnet (geringer Druck) und unter guter Kühlung Natriumäthylat bis zur alkalischen Reaktion zugegeben. Dann wurde nach weiterem 15-stdg. Stehen auf einer Nutsche mit poröser

⁸⁾ Staudinger und E. Ott, B. **41**, 2208 [1908].

⁹⁾ Eine ähnliche Darstellung aus Dichlor-essigsäure-äthylester s. Auwers u. Haymann, B. **27**, 2795 [1894].

Tonplatte filtriert und die Lösung mit überschüssigem gepulvertem Chlorcalcium 8 Stdn. auf der Maschine geschüttelt. Die filtrierte und eingeeigte Lösung wurde über Natrium-Scheiben destilliert. Hierbei trat lebhafte Wasserstoff-Entwicklung und Abscheidung eines weißen, in Petroläther unlöslichen Pulvers ein, das man als Phenolat erkannte.

Versuch 2: 0.1 Mol. (27.2 g) Ester wurden wie in Versuch 1 mit 0.2 Mol. (13.6 g) Äthylat behandelt. Umgesetzt wurde in petrolätherischer Suspension mit 10.3 g Phosphoroxychlorid und dann 5.2 g mit Chlorwasserstoff gesättigtes Phosphoroxychlorid zugegeben. Nach der Umsetzung mit Äthylat und Behandlung mit Chlorcalcium wurde nicht über Natrium destilliert, da hierdurch Zersetzung eingetreten war (s. Versuch 1). Es blieb ein salben-artiger Rückstand (0.5 g), der in Petroläther leicht löslich war.

Versuch 3: 27,2 g (0.2 Mol.) Diphenoxy-essigester werden mit 3.4 g (0.05 Mol.) alkohol-freiem Äthylat in 50 ccm Äther suspendiert und in einer Flasche mit aufgesetztem Chlorcalcium-Rohr 15 Stdn. stehen gelassen. Danach wurde Äther und Alkohol im Vakuum bei 50° abgedampft, etwas Äther eingesaugt und 0.05 Mol. Natriumäthylat zugegeben. Nach weiteren 15 Stdn. wurde wieder im Vakuum bei 50° Äther und Alkohol verdampft und die Behandlung mit Äther so lange fortgesetzt, bis das Äthylat vollständig in Lösung gegangen war. Das erhaltene Produkt zersetzte man unter Äther mit 20 g Eis, ließ 1 Stde. stehen und extrahierte mehrfach mit Äther. (Aus der wäßrigen Lösung ließ sich durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther Diphenoxy-essigsäure in erheblicher Menge zurückgewinnen.) Die ätherischen Auszüge wurden mit Natriumsulfat getrocknet und hinterließen beim Verdampfen des Äthers einen gelben Rückstand (2 g). Eine kleine Menge (0.24 g) konnte schließlich noch durch 8-stdg. Behandlung mit Äther im Extraktionsapparat gewonnen werden. Zur Verseifung von noch vorhandenem Ester ließ man die vereinigten Rückstände mit methylalkoholischer Kalilauge 15 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen. Nach dem Abdampfen des Methylalkohols unter vermindertem Druck wurde mit Wasser aufgenommen, mit Äther extrahiert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen hinterblieb ein gelblicher, salben-artiger Rückstand (0.8 g), der im Hochvakuum destilliert wurde. Nach der Analyse handelte es sich um Diphenoxy-keten-diäthylacetal, das bei 140–145° unter 0.8 mm Druck als klares, schwach gelblich gefärbtes Öl überging.

5.330 mg Subst.: 13.995 mg CO₂, 3.270 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O₄ (300.16). Ber. C 71.96, H 6.72. Gef. C 71.61, H 6.87.

Verseifung des Diphenoxy-keten-diäthylacetals.

Zur Umwandlung des Keten-acetals in Diphenoxy-essigsäure wurde es zunächst in saurer Lösung unter vorsichtigen Bedingungen in den Ester übergeführt und dieser dann in alkalischer Lösung verseift. 0.5 g Keten-acetal wurden mit 10 ccm 5-n. Schwefelsäure und 5 ccm absol. Alkohol 8 Stdn. bei Zimmer-Temperatur geschüttelt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Äther extrahiert, dieser verdampft und der Rückstand mit methylalkoholischer Kalilauge 15 Stdn. stehen gelassen. Der Methylalkohol wurde im Vakuum abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt, ausgeäthert, die wäßrige Lösung angesäuert und mit Äther extrahiert. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende ölige, nach Phenol riechende Rückstand

wurde mit wäßrigem Ammoniak versetzt und zur Entfernung des Phenols mehrfach ausgeäthert. Die ammoniakalische Lösung wurde angesäuert, mit Äther extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der krystalline Rückstand wurde durch den Schmelzpunkt als Diphenoxy-essigsäure charakterisiert.

Diphenoxy-essigsäure.

Zur Darstellung dieser Säure ist es nicht erforderlich, den reinen Ester mit Alkali zu verseifen¹⁰⁾, man kann auch das obenbeschriebene, aus Dichlor-essigsäure erhaltene Rohprodukt benutzen. Hierzu neutralisiert man mit wäßrigem Ammoniak und entfernt das Phenol durch mehrfache Extraktion mit Äther.

Die Abtrennung des Phenols durch Wasserdampf-Destillation ist nicht ratsam, da hierbei hydrolytische Spaltung in Phenol und Glyoxylsäure eintritt. Bei der bekannten Probe auf Phenol mit Bromwasser gab das Destillat zunächst eine charakteristische Blaufärbung, die beim Stehen in violett überging. Diese Farbreaktion gibt auch reine Glyoxylsäure mit Phenol und Bromwasser, wie in einem besonderen Versuche festgestellt wurde.

Die wäßrige Lösung des Ammoniumsalzes der Säure wurde unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure versetzt. Die Säure fiel zwar zunächst wieder ölig aus, wurde jedoch beim Reiben rasch krystallin, war aber krystallwasser-haltig. Nach dem Lösen in Chloroform und Trocknen mit Chlorcalcium fiel auf Zusatz von Ligroin die krystallwasser-freie Säure in seidenglänzenden Nadeln aus. Diese schmolzen übereinstimmend mit den Angaben der Literatur bei 91°. Die Ausbeute aus 38.7 g Dichlor-essigsäure betrug 45.1 g Diphenoxy-essigsäure = 61.5% d. Th. Die Säure ist selbst im Hochvakuum nicht destillierbar, da sie bereits bei etwa 100° Zersetzung unter Abspaltung von Phenol erleidet.

Diphenoxy-acetylchlorid.

6.5 g (0.025 Mol.) reine Diphenoxy-essigsäure wurden mit etwa 7 g (0.05 Mol.) Thionylchlorid langsam versetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Darauf wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum abgedampft, der Rückstand in Petroläther gelöst (die unveränderte Säure blieb dann zurück) und das Chlorid im Hochvakuum destilliert. Es siedete bei 148—150° unter 0.7 mm Druck. Die Ausbeute betrug 5.7 g = 80% der Theorie.

0.3860 g Sbst.: 0.2030 g AgCl.

$C_{14}H_{11}O_2Cl$ (262.55). Ber. Cl 13.51. Gef. Cl 13.01.

Einwirkung von Tertiärbasen auf Diphenoxy-acetylchlorid.

In eine stark gekühlte, ätherische Lösung von 11.2 g destilliertem Diphenoxy-acetylchlorid wurde, im trocknen Stickstoffstrom, 2.95 g über Ätzkali getrocknetes Trimethylamin eingeleitet. Nach einiger Zeit schied sich aus der ätherischen Lösung Trimethylamin-Chlorhydrat ab. Hiervon wurde abfiltriert, der Äther verdampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 160—180° ging ein gelbes Öl über. Beim Versetzen mit konz. Kalilauge trat unter Erwärmung Geruch nach Trimethylamin auf. Nach kurzem Stehen wurde das nicht angegriffene Produkt ausgeäthert und die wäßrige Lösung angesäuert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat hinterblieb nur sehr wenig Rückstand. Die wäßrige Lösung enthielt reichliche Mengen Diphenoxy-essigsäure.

Eine Wiederholung des Versuches mit Pyridin lieferte das gleiche Ergebnis.

¹⁰⁾ Auwers u. Haymann, a. a. O.

Einwirkung von Brom auf Diphenoxy-acetylchlorid.

3.6 g Diphenoxy-essigsäure wurden in das Chlorid übergeführt, dieses in Chloroform gelöst, allmählich mit 12 g Brom versetzt und 15 Stdn. stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde kurze Zeit erwärmt, um überschüssiges Brom und gebildeten Chlorwasserstoff zu vertreiben. Das zurückbleibende Öl erstarrte in der Kälte sofort zu farblosen Nadeln und hatte nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin und Petroläther den Schmp. 63°. Nach der Analyse handelte es sich um Bis-[brom-phenoxy]-brom-acetylbromid, (Br. C₆H₄O)₂CBr.CO. Br.

0.1270 g Sbst.: 0.1745 g AgBr.

C₁₄H₈O₃Br₄ (543.74). Ber. Br 58.80. Gef. Br 58.47.

5.7 g reines Diphenoxy-acetylchlorid wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, eine Spur Phosphorpentabromid zugegeben, mit 3.5 g Brom (gelöst in 31.5 g Tetrachlorkohlenstoff) langsam versetzt und solange am Rückflußkühler erwärmt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung beendet war. Dann wurde im Vakuum eingedampft. Da mit Zinkwolle in ätherischer Lösung keinerlei Reaktion eintrat, wurde versucht, die Diphenoxy-brom-essigsäure darzustellen. Doch bei dem Versuche Diphenoxy-brom-acetylbromid in der Kälte mit Natriumbicarbonat-Lösung zu verseifen, trat Phenol-Abspaltung ein.

Di-*p*-kresoxy-essigsäure-äthylester (Glyoxylsäure-äthylester-di-*p*-tolylacetal).

Die Herstellung der Säure erfolgte nach der gleichen Methode, wie bei Diphenoxy-essigsäure-äthylester angegeben, aus Dichlor-essigsäure und *p*-Kresol. Die Veresterung wurde mit Alkohol in Gegenwart von Schwefelsäure vorgenommen. Der Ester stellt ein rotgelbes Öl dar, das bei 186—187° unter 6 mm Druck siedet. Die Ausbeute betrug nur 27% der Theorie, da erheblich mehr Verharzungsprodukte entstehen, als beim Diphenoxy-essigester.

5.150 mg Sbst.: 13.470 mg CO₂, 2.950 mg H₂O.

C₁₈H₂₀O₄ (300.16). Ber. C 71.96, H 6.72. Gef. C 71.33, H 6.41.

Di-*p*-kresoxy-malonsäure (Mesoxalsäure-di-*p*-tolylacetal).

47.7 g (0.15 Mol.) Dibrom-malonsäure-diäthylester wurden mit 0.3 Mol. *p*-Kresol-Natrium (aus 32.4 g *p*-Kresol und 6.9 g Natrium, letzteres gelöst in 50 ccm absol. Alkohol) 5 Stdn. auf dem Wasserbade rückfließend gekocht. Dann wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, mit Chlorcalcium getrocknet und im Hochvakuum destilliert. Der Ester ging bei 203—205° unter 0.8 mm Druck als hellgelbes Öl über, das beim Reiben krystallin wurde. Er krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen Tafeln und zeigt den Schmp. 62—63°. Die Ausbeute betrug 20 g oder 36% d. Th.

4.930 mg Sbst.: 12.29 mg CO₂, 2.992 mg H₂O.

C₂₁H₂₄O₆ (372.19). Ber. C 67.71, H 6.50. Gef. C 67.99, H 6.79.

Zur Darstellung der Säure wurde der Ester durch mehrstündiges Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge verseift. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wurde noch 3 Stdn. mit Wasser gekocht, die Säure unter guter Kühlung mit verd. Salzsäure in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb Di-*p*-kresoxy-malonsäure in farblosen

Krystallen zurück. Sie ist schwer löslich in Petroläther, Ligroin, Toluol, dagegen leicht löslich in Methylalkohol, Chloroform, Aceton. Beim Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther wurden feine, farblose Nadeln vom Schmp. 160° (unter Kohlensäure-Abspaltung) erhalten.

3.910 mg Sbst.: 9.240 mg CO₂, 1.925 mg H₂O.

C₁₇H₁₆O₆ (316.13). Ber. C 64.53, H 5.10. Gef. C 64.45, H 5.50.

Bei dem Versuch, das zugehörige Malonsäure-anhydrid über das Halbchlorid darzustellen, zeigte es sich, daß letzteres primär unter Abspaltung von Kohlensäure in Di-*p*-kresoxy-malonsäure in 10 ccm Äther gelöst und mit 1.3 g Thionylchlorid am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Salzsäure-Entwicklung erwärmt. Überschüssiges Thionylchlorid und Äther wurde im Vakuum abgedampft und das Produkt im Hochvakuum auf 120° erhitzt. Hierbei erfolgte Zersetzung unter Abspaltung eines Gases. Die Zersetzung ging nach Beginn der Reaktion auch bei 70° weiter. Nach Verlauf von 6 Stdn. war langsam ein rotgelbes Öl überdestilliert. Dieses wurde mit methylalkoholischer Kalilauge 15 Stdn. stehen gelassen, der Methylalkohol im Vakuum verdampft, in Wasser gelöst und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft; es hinterblieb kein Rückstand. Die wäßrige Lösung wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, ausgeäthert und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb Di-*p*-kresoxy-essigsäure.

3. Di- α -naphthoxy-essigsäure-äthylester (Glyoxylsäure-äthylester-di- α -naphthylacetal).

Die Darstellung erfolgte nach der gleichen Methode wie beim Diphenoxy-essigester angegeben. Ausgegangen wurde von 0.1 Mol. (12.9 g) Dichlor-essigsäure und 0.2 Mol. (28.8 g) α -Naphthol. Die Säure wurde zunächst in stark verharztem Zustande gewonnen. Durch Digerieren mit Benzol erhielt man ein sandiges Pulver, das aus siedendem Eisessig umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute betrug 5 g = 14.5% d. Th. Der Schmp betrug, in Übereinstimmung mit der Literatur¹¹⁾, 174°.

Die gereinigte Säure wurde mit alkohol. Salzsäure verestert. Um Reste von unveresteter Säure zu entfernen, wurde die ätherische Lösung mehrfach mit verd. Natronlauge ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verdampfen des Äthers hinterbleibt der Ester als farbloses, krystallinisches Pulver. Er ist leicht löslich in Äther, Essigester, Aceton, Alkohol, Benzol und schwer löslich in Petroläther. Umkrystallisiert wurde aus Äther und Petroläther, sowie aus warmem Ligroin. Besonders das erstere Lösungsmittel-Gemisch lieferte sehr schöne, sternförmig gruppierte, farblose Nadeln vom Schmelzp. 73°. Die Ausbeute betrug 3.3 g = 54% d. Th.

4.885 mg Sbst.: 13.885 mg CO₂, 2.305 mg H₂O.

C₂₄H₂₀O₄ (372.16). Ber. C 77.39, H 5.42. Gef. C 77.52, H 5.28.

4. Bis-phenylmercapto-essigsäure (Glyoxylsäure-diphenylmercaptal).

Dieser Körper ließ sich, entgegen den Literatur-Angaben¹²⁾, ebenfalls aus Dichlor-essigsäure darstellen. Ausgegangen wurde von 0.05 Mol.

¹¹⁾ s. Auwers und Haymann, a. a. O.

¹²⁾ s. Auwers u. Haymann, a. a. O.

(6.5 g) der Säure und 0.1 Mol. (11 g) Thio-phenol und diese auf die mehrfach erwähnte Weise umgesetzt. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure wurde, um unverändertes Thio-phenol und durch Oxydation entstandenes Diphenyldisulfid zu entfernen, mit Natriumcarbonat aufgenommen und mit Äther mehrfach ausgeschüttelt. Dann wurde in die wäßrige Lösung gasförmige Salzsäure bis zur sauren Reaktion eingeleitet, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb die Bis-phenylmercapto-essigsäure krystallin zurück. Beim Umkrystallisieren aus Ligroin wurden hellgelbe Nadeln vom Schmp. 104° ¹³⁾ erhalten. Die Ausbeute betrug $2\text{ g} = 30\%$ der Theorie. Mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Substanz in der Kälte langsam grün, beim Erwärmen wird die Schwefelsäure tief dunkelblau gefärbt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

**327. Lothar Birckenbach und Karl Huttner,
gemeinsam mit Walter Stein: Über Pseudohalogene, IV.: Die
Hydrolysen-Konstanten des Brom-tricyanmethyls und des Chlor-,
Brom- und Jod-trinitromethyls.**

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 12. Juli 1929.)

Vor einiger Zeit beschrieben wir das Brom-tricyanmethyl, $\text{Br}\cdot\text{C}(\text{CN})_3$. Dort¹⁾ wurde dargetan, daß in ihm die Reste der starken Säuren Bromwasserstoff und Tricyanmethylwasserstoff verbunden sind zu einem Molekül, welches Ähnlichkeit mit den Halogenen und in seinen chemischen Reaktionen Übereinstimmung mit den gemischten Halogenen, wie Chlorjod, zeigt, mit welchen es den Aufbau aus zwei verschieden stark, aber eindeutig elektro-negativen Resten gemeinsam hat. Den Vergleich auf das Verhalten gegenüber Wasser, mit dem die Halogene charakteristische Hydrolysen-Gleichgewichte unter Bildung von Halogenwasserstoff und Hypohalogenit liefern, auszudehnen, den Grad der Hydrolyse quantitativ zu bestimmen und ihre Konstante zu erfassen, war die Aufgabe dieser Arbeit, in die mit gleicher Absicht die Halogen-Derivate der dem Tricyanmethylwasserstoff entsprechenden Nitroverbindung, $\text{H}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_3$, hereinbezogen wurden. Hantzsch und Rinckenberger²⁾, bzw. Hantzsch und Osswald³⁾ betonten zuerst die auffällige chemische Ähnlichkeit des dreifach cyan-substituierten mit dem dreifach nitro-substituierten Methan und zeigten, daß die wäßrigen Lösungen der Verbindungen $\text{H}\cdot\text{C}(\text{CN})_3$ und $\text{H}\cdot\text{C}(\text{NO}_2)_3$ etwa ebenso starke Säuren sind wie die gleichkonzentrierten der Halogenwasserstoffe. Wie bei dem Rest Tricyanmethyl $\text{C}(\text{CN})_3$, so handelt es sich auch bei dem Rest $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ um ein Pseudohalogen in unserem Sinne⁴⁾, und, wenn dort Gründe für dessen Bezeichnung als Tricyanmethyl

¹³⁾ vergl. R. Otto u. J. Tröger, B. **25**, 3426 [1892].

¹⁾ L. Birckenbach und K. Huttner, B. **62**, 153 [1929].

²⁾ B. **32**, 628 [1899].

³⁾ B. **32**, 641 [1899].

⁴⁾ L. Birckenbach und K. Kellermann, B. **58**, 786, 2377 [1925]. Die Summe der Valenz-Elektronen der am Aufbau des Restes $\text{C}(\text{NO}_2)_3$ beteiligten Atome C, N, O beträgt 55, aus denen sich 6 Oktette bilden können, während die restlichen sieben den Elektronen-Typus der Halogene nachahmen.