

Aus dem dabei erhaltenen Phenyl-acetaldehyd (18 g) wurde das Semi-carbazon hergestellt (Schmp. 156°), das keine Depression mit dem aus einem bekannten Produkt bereiteten zeigte. Aus der wäßrigen Lösung nach der Dampf-Destillation krystallisierte  $\alpha$ -Chlor-zimtsäure (5 g) aus, die bei 137° schmolz.

6. Kondensation von Benzaldehyd-Natrium mit Monochlor-essigsäure-ester in Toluol-Lösung: 12.5 g Natrium wurden in Toluol zerstäubt und nach Abkühlung 53 g frisch destillierter Benzaldehyd zugesetzt. Bis das Natrium in Lösung gegangen war und sich das Benzaldehyd-Natrium gebildet hatte, vergingen 2 Tage. Darauf wurden 36 g Monochlor-essigsäure-äthylester zugesetzt und die Reaktionsmasse wie oben aufgearbeitet. Durch Destillation und weitere Verarbeitung wurden wiederum Benzylalkohol (in gleicher Menge wie oben), Phenyl-acetaldehyd (8 g) und  $\alpha$ -Chlor-zimtsäure (10 g) erhalten.

7. Kondensation von Benzophenon-Natrium mit Monochlor-essigsäure-ester: Die Suspension von 6.2 g Natrium in Äther wurde wie oben bereitet und dann mit 45 g Benzophenon vermischt; nach 12–15 Stdn. war alles Natrium gelöst. Der erhaltenen blauen Lösung wurden unter Kühlung mit Eiswasser tropfenweise 15 g Monochlor-essigsäure-äthylester zugesetzt. Weitere Aufarbeitung wie oben. Die erhaltene Masse lieferte bei der Destillation (25 mm): Fraktion I: Sdp.<sub>25</sub> 175–185° (20 g), die zu hellgelben Krystallen erstarrte, und Fraktion II: Sdp.<sub>25</sub> 210–215° (29 g), die beim Abkühlen auf 0° ebenfalls erstarrte. Die Fraktion I zeigte nach 3-maliger Krystallisation den Schmp. 69°, der auf Benzhydrol hindeutete.

0.1022 g Sbst.: 0.3175 g CO<sub>2</sub>, 0.0601 g H<sub>2</sub>O. — 0.1211 g Sbst.: 0.3768 g CO<sub>2</sub>, 0.0785 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 84.78, H 6.53. Gef. C 84.44, 84.72, H 6.54, 6.48.

Fraktion II wurde aus Alkohol krystallisiert; sie schmolz dann bei 47° und zeigte die Oxyd-Reaktion mit KJ in essigsaurer Lösung. Durch Verseifung wurde aus ihr Diphenyl-glycidsäure (Schmp. 114–115°) erhalten.

0.1855 g Ca-Salz: 0.0199 g CaO.

$[(C_6H_5)_2C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \text{---} \end{array} CH.COO]_2Ca$ . Ber. Ca 7.72. Gef. Ca 7.68.

## 102. A. E. Arbusow: Bemerkung zur Darstellung des Kohlenoxyd-diäthylacetals.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie am Chem. Butlerow-Institut zu Kasan.]

(Eingegangen am 15. Januar 1931.)

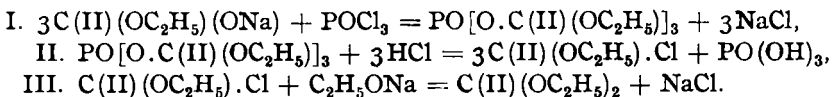
Eine nach allen Richtungen durchgeführte Erforschung der Eigenschaften des von H. Scheibler dargestellten und beschriebenen Kohlenoxyd-diäthylacetals ist sicherlich von hervorragendem wissenschaftlichen Interesse. In unserem Laboratorium ist die stark endothermische, nicht umkehrbare Hydrolyse der Keton-acetale in Gegenwart von Mineralsäure-Katalysatoren mittels der calorimetrischen Methode überaus eingehend beobachtet worden<sup>1)</sup>. Einer gleichen Beobachtung das Kohlenoxyd-diäthylacetal zu unterziehen, schien mir nicht uninteressant. Jedoch alle

<sup>1)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 121, 209.

unsere Bemühungen, das Kohlenoxyd-diäthylacetal darzustellen, blieben ergebnislos. Nach 4 Monate langer, angestrenzter Arbeit kamen ich und mein Mitarbeiter zur Überzeugung, daß die Kohlenoxyd-diäthylacetal-Gewinnung nach H. Scheiblers Hinweisen und Vorschriften eine Aufgabe von unüberwindlicher Schwierigkeit darstellt.

Im allgemeinen können wir einige Ergebnisse der letzteren, sehr ausführlichen Arbeit von F. Adickes<sup>2)</sup> bestätigen, wonach sich 1. bei der Darstellung von „Natriumoxy-äthoxy-methylen“ nach Scheibler von Anbeginn der Reaktion an Kohlenoxyd entwickelt; 2. je sorgfältiger das Natriumäthylat bereitet wird, d. h. je weniger Spuren von Alkohol es enthält, um so energischer geht die Entwicklung von Kohlenoxyd vor sich<sup>3)</sup>; 3. die Entwicklung von Kohlenoxyd hört auf, sobald der Reaktionsballon in Eiswasser getaucht wird. Wird er wieder herausgenommen, so tritt Kohlenoxyd-Entwicklung von neuem ein; 4. die analytische Bestimmung des Gesamtgehalts an Natrium im „primären Reaktionsprodukt“ zeigte, daß die Zusammensetzung dieses Produkts keine beständige ist und sich je nach der Dauer und dem Stadium der Reaktion ändert. Wir erhielten Natriummengen, die zwischen 16 und 28% schwankten (28% ergaben sich nach 7-tägigem Stehen des Produkts im Exsiccator unter täglichem Auspumpen des letzteren).

Somit dürfte die Herstellung des von H. Scheibler als „Natriumoxy-äthoxy-methylen“ beschriebenen Produktes nicht gut möglich sein. Außerdem bleibt nicht verständlich, wie sich bei den von Scheibler in seiner ersten Mitteilung<sup>4)</sup> beschriebenen Versuchen Kohlenoxyd-diäthylacetal zu ergeben vermochte, auch nachdem Scheibler auf F. Adickes' Abhandlung<sup>5)</sup> hin Berichtigungen und Erläuterungen<sup>6)</sup> hatte folgen lassen. Die Gewinnung von Kohlenoxyd-diäthylacetal in der ersten Versuchs-Reihe führt H. Scheibler auf einen „zufälligen Umstand“ zurück, nämlich darauf, daß zur Reaktion chlorwasserstoff-haltiges Phosphoroxychlorid genommen worden war, und die Darstellung des Kohlenoxyd-diäthylacetals aus „Natriumoxy-äthoxy-methylen“ bringt er in nachstehenden Gleichungen zum Ausdruck:



Durchaus unwahrscheinlich ist jedoch, daß die beiden ersten Reaktionen in der Reihenfolge verlaufen, wie sie H. Scheibler darstellt, denn der im Phosphoroxychlorid enthaltene Chlorwasserstoff muß fraglos vor allem das „Natriumoxy-äthoxy-methylen“ zersetzen nach der Gleichung:  $\text{C(OC}_2\text{H}_5\text{)(ONa)} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{C(OC}_2\text{H}_5\text{)(OH)}$ , und letzteres muß in Alkohol und Kohlenoxyd zerfallen. Der freigewordene Alkohol muß seinerseits wieder mit dem Phosphoroxychlorid Chlorwasserstoff ergeben nach der Reaktion:  $\text{OPCl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{.OH} = \text{PO(OC}_2\text{H}_5\text{)Cl}_2 + \text{HCl}$ . Auf diese Weise wird die Gegenwart von Chlorwasserstoff zur Zersetzung des „Natriumoxy-äthoxy-methylens“ in unerwünschter Richtung unter Bildung von Äthoxy-dichlorphosphat beitragen.

<sup>2)</sup> F. Adickes, B. **63**, 3012 [1930].

<sup>3)</sup> Einige Versuche führten wir mit einem Natriumäthylat aus, das nach einer in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Methode hergestellt war.

<sup>4)</sup> B. **59**, 1022 [1926].

<sup>5)</sup> B. **60**, 272 [1927].

<sup>6)</sup> B. **60**, 554 [1927].

Nicht recht verständlich sind auch die von H. Scheibler in seiner ersten Vorschrift angegebenen Substanzmengen. Läßt man Scheiblers Berichtigung<sup>7)</sup> gelten, daß sich, wenn man von 23 g Natrium ausgeht, nicht 88 g „Natriumoxy-äthoxy-methylen“, sondern 96 g (= 100% d. Th.) ergeben, so werden diese 96 g ferner nach der Vorschrift mit 153.5 g Phosphoroxychlorid (in der Abhandlung steht 153.5 = 0.5 Mol.) behandelt. Die Reaktionsprodukte werden dann (nach 16-stdg. Stehen) mit 102 g (1.5 Mol.) Natriumäthylat behandelt. Die Berechnung zeigt, daß bei solchen Mengenverhältnissen der Substanzen zueinander das Natriumäthylat für die Reaktion mit einem Phosphoroxychlorid-Überschuß und erst recht für die Zersetzung des hypothetischen C(II)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).Cl unzureichend ist.

Unsere nach den Vorschriften in der zweiten Mitteilung von H. Scheibler<sup>8)</sup> mit aller Sorgfalt ausgeführten Versuche (in der betr. Abhandlung vermissen wir jedoch Angaben über die genauen Mengen der reagierenden Substanzen) ergaben ebenfalls nicht die gewünschten Resultate. Nach Erledigung sämtlicher, in der bezeichneten Veröffentlichung angegebenen Operationen hatten wir eine Substanz vom Sdp. 78–79° und einem starken „Acetal-Geruch“ vor uns. Diese Substanz erwies sich jedoch in allen ihren Eigenschaften als Äthylalkohol. Ihre Zusammensetzung fand durch eine Analyse Bestätigung, die exakt auf Äthylalkohol stimmende Ziffern ergab. Bemerkenswert ist, daß das gewonnene Präparat den „Acetal-Geruch“ mehr als 2 Jahre lang unverändert bewahrt hat.

Zum Schluß gebe ich der Hoffnung Ausdruck, daß H. Scheibler sämtliche Einzelheiten und Bedingungen der von ihm entdeckten Reaktion bekanntgeben und dadurch auch anderen Chemikern die Darstellung von Kohlenoxyd-diäthylacetal ermöglichen wird.

Meinem Assistenten, Herrn. A. J. Rasumow, bin ich zu herzlicher Dankbarkeit verpflichtet für seine geduldige und sorgfältige Ausführung der zahlreichen Operationen bei den Versuchen zur Darstellung des Kohlenoxyd-diäthylacetals.

---

### 103. K. Brass: Nachtrag zu K. Brass, F. Luther und K. Schoner: „Über die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *o*-Dioxy-benzil“.

[Aus d. Institut für Organ.-chem. Technologie d. Deutsch. Techn. Hochschule Prag.]  
(Eingegangen am 26. Januar 1931.)

In dem Anhang „Über Morpholchinon“ des allgemeinen Teiles der obengenannten Arbeit hatten wir zum Ausdruck gebracht, daß es zurzeit keine brauchbare Synthese für Morpholchinon gebe. Dabei übersahen wir zu unserem Bedauern den Hinweis auf Morpholchinon in einer Arbeit über 3.4-Phenanthrenchinon von L. F. Fieser<sup>1)</sup>, wonach dieses Chinon bei

<sup>7)</sup> B. 60, 554 [1927].

<sup>8)</sup> l. c.

<sup>1)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 51, 940 [1929]; C. 1929, I 2419.