

**126. F. Adickes: Ester-Kondensation und Keten-acetale.  
Zur Frage der Existenz der Kohlenoxyd-acetale (2 Schlußworte).**

(Eingegangen am 5. Februar 1936.)

Noch ehe meine im Mai 1935 auf der Tagung der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten erst zum Teil vorgetragene und nur kurz referierte Arbeit<sup>1)</sup> des erstgenannten Titels erscheinen konnte, hat H. Scheibler ihre Resultate in einem Vortrag vor den Mittel- und Ostdeutschen Chemie-Dozenten in Halle<sup>2)</sup> als Irrtum abgelehnt.

Da ich mit den in der organischen Chemie üblichen Mitteln an einigen Beispielen erwiesen habe, daß Scheiblers Vorschriften für die Herstellung der „Keten-acetale“ über die von ihm sogenannten „primären Reaktionsprodukte“ bei den Ester-Kondensationen und für die Herstellung der von ihm Keten-alkyl-acyl-acetale<sup>3)</sup> genannten Körper aus Ester-Enolaten und Acylchloriden irrig sind und nicht zum Ziel führen, bedarf Scheiblers Ablehnung an sich keiner Erwiderung von meiner Seite. Und ich werde auch auf neue Arbeiten Scheiblers über diese Körper nicht mehr eingehen.

Zur Erleichterung der Beurteilung für außenstehende Fachgenossen sollen nur noch die folgenden Punkte behandelt werden, weil sie in die schon im Druck befindliche Arbeit nicht mehr aufgenommen werden konnten.

1) Was das Keten-diäthylacetal und seine Verwechslung mit Äthylalkohol betrifft, so ist auch die von Scheibler jetzt betonte Reaktion mit Brom zu Äthylbromid und Brom-essigester nach Beilstein<sup>4)</sup> dem Äthylalkohol nicht so fremd, daß Scheiblers Beobachtungen eine einwand-freie Charakterisierung darstellten. So wurde bei der Einwirkung von Chlor auf Äthylalkohol Äthylchlorid und Dichlor-essigester gefunden neben einer Anzahl anderer Verbindungen, besonders halogenerter Aldehyd-Derivate. Ebenso entstehen mit Brom Äthylbromid und Dibrom-essigsäure, also in beiden Fällen Dihalogen-essigsäure. Wieso Scheibler<sup>5)</sup> Monobrom-essigester findet (aus 2 g Keten-acetal wurde der Ester in Form von 0.19 g Bromacetyl-urethan erhalten; Angaben über Analysen oder Misch-Schmelzpunkt mit einem Vergleichs-Präparat fehlen), läßt sich nicht feststellen, da es außer Scheibler niemand gelungen ist, das Keten-diäthylacetal herzustellen, weshalb auch die von mir vorgeschlagene einfache, quantitative Bestimmung als Essigsäure nach der Verseifung wohl unterbleiben wird.

2) Auch das von Scheibler häufig zitierte Diphenoxy-ketenacetal ließ sich von meinem Mitarbeiter Hrn. Dr. Peckelhoff nach Scheiblers Vorschrift über das „primäre Reaktionsprodukt“ nicht darstellen.

1) B. 68, 2191 1935. Vortrags-Referat Ztschr. Angew. Chem. 48, 400 1935.

2) Referat Ztschr. Angew. Chem. 48, 706 (1935). Der Wortlaut des Vortrags wurde in Vielfältigung von Scheibler im November an eine große Zahl von Fachgenossen versandt, auch an einige meiner Instituts-Kollegen, denen ich für die Überlassung danke.

3) Die von mir gewählte Bezeichnung, z. B. *O*-Benzoyl-phenylketen-acetal für  $C_6H_5 \cdot CH : (OC_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$  (abgekürzt für *O*-Benzoyl-phenylketen-monoäthyl-acetal) die Scheibler als falsch bezeichnet, erscheint mir richtiger als Scheiblers Phenylketen-äthyl-benzoyl-acetal, solange man  $(R)(R')C(OH) \cdot OC_2H_5$  ein Monoäthyl-acetal nennt und unter Acetalisierung eine Verätherung, nicht eine Veresterung, des Aldehyd-Hydrates versteht.

4) Bd. I, 303, 304.

5) A. 458, 38 (1927).

3) H. Scheibler und J. Weber haben mittlerweile (s. Vortrag in Halle) aus Phenyl-essigsäure-methylester und Benzoylchlorid analog der Vorschrift für den Äthylkörper Phenylketen-methyl-benzoyl-acetal hergestellt,  $C_6H_5 \cdot CH:C(OCH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ , Schmp.  $86^\circ$ . In guter Übereinstimmung erhielt ich nach derselben Vorschrift ebenfalls einen Körper, der, 4-mal aus Methanol umkrystallisiert, den Schmp.  $86^\circ$  zeigte, aber noch gelblich war, weshalb er in Benzol mit Tierkohle entfärbt und nochmals aus Methanol ungelöst wurde. Bei der Analyse durch verschiedene Analytiker, die keine Kenntnis von den erwarteten Werten hatten, stimmte aber seine Zusammensetzung auf den von mir in Analogie zu den Befunden bei dem Äthylkörper erwarteten  $\alpha, \beta$ -Diphenyl- $\beta$ -benzoyloxy-acrylsäure-methylester,  $C_6H_5 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) : C(C_6H_5) \cdot COOCH_3$ .

$C_{23}H_{18}O_4$  (358.14). Ber. C 77.06, H 5.07,  $OCH_3$  8.66.

(Scheiblers Phenylketen-methyl-benzoyl-acetal,  $C_{14}H_{14}O_3$  (254.11) enthält C 75.56, H 5.55,  $OCH_3$  12.21.)

a) Vom Laboranten in Tübingen nach Methode Reihlen-Weinbrenner (übliche Fehlergrenze bei C  $\pm 0.2$ ). 44.85, 47.69, 58.41 mg Sbst.: 126.77, 134.96, 165.32 mg  $CO_2$ , 20.95, 23.05, 27.99 mg  $H_2O$ . Gef. C 77.08, 77.18, 77.19, H 5.22, 5.40, 5.36. — b) Dr. Schöller, Berlin. 4.880, 5.399 mg Sbst.: 13.800, 15.290 mg  $CO_2$ , 2.370, 2.620 mg  $H_2O$ . Gef. C 77.16, 77.25, H 5.44, 5.43. — c) Dr. Tiedcke, Hamburg. 5.375, 3.780 mg Sbst.: 15.260, 10.720 mg  $CO_2$ , 5.27, 5.25 mg  $H_2O$ . Gef. C 77.43, 77.34, H 5.27, 5.25. — d) Dr. Tiedcke, Hamburg, Mikro-Methoxyl-bestimmung Zeisel. 3.951, 3.588 mg Sbst.: 2.470, 2.240 mg AgJ. Gef.  $OCH_3$  8.25, 8.24. — e) Adickes, Makro-Methoxyl-bestimmung Zeisel. 0.2054, 0.1545 g Sbst.: 0.1326, 0.1008 g AgJ. Gef.  $OCH_3$  8.76, 8.62.

Den Ester noch näher zu untersuchen, lag keine Veranlassung vor, da dies ja bei dem Äthylester ausführlich geschehen ist.

4) Scheibler legt jetzt besonderes Gewicht auf das „Phenyl-keten-äthyl-carbäthoxy-acetal“ aus Phenyl-essigester-Enolat und Chlorkohlensäure-äthylester. Dieses ist keine krystallisierte Verbindung. Davon, daß hier, wie wir zeigten<sup>1)</sup>, ein Gemisch von Phenyl-malonsäure-ester und Phenyl-methan-tricarbonsäure-ester entsteht, könnte er sich bei Anwendung der Methylester leicht überzeugen, da die entstehenden Ester dann nach der Trennung durch sorgfältige Hochvakuum-Destillation krystallisiert sind. Wir haben den noch unbekanntenen Phenyl-methan-tricarbonsäure-trimethylester dargestellt und werden ihn an anderem Orte beschreiben.

5) Wenn je aus Ester-Enolat und Acylhalogenid ein *O*-Acyl-keten-acetal erwartet werden kann, dann zweifellos am ehesten bei solchen Estern, bei denen das Elektronen-System der wirklichen Enol-Form<sup>6)</sup> möglichst hohe Stabilität besitzt. Also beim Methan-tricarbonsäure-ester, da Malonsäure-ester zwar wohl bedeutend geeigneter ist als Phenyl-essigsäure-ester, aber doch hinter dem Tricarbonsäure-ester weit zurücksteht. Doch hat bei diesen so oft acylierten Ester-Enolaten niemand je eine *O*-Acylierung beobachtet.

Auch zu den bisherigen und zukünftigen Arbeiten Scheiblers über die Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff werde ich nicht mehr Stellung nehmen, entgegen meiner ursprünglichen Absicht, noch an einigen Beispielen zu zeigen, daß immer noch ebensowenig Grund vorliegt

<sup>6)</sup> Arndt u. Martius, A. 499, 282 [1932]; Arndt, Scholz u. Frobels A. 521, 95 [1935].

zur Annahme von Kohlenoxyd-acetalen  $C^{II}(O.R)_2$ , wie zu der des Natriumoxy-äthoxy-methylens,  $C^{II}(ONa).OC_2H_5$  <sup>7)</sup>.

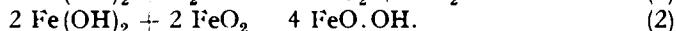
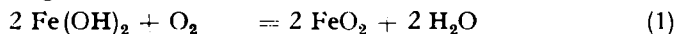
Der notwendige Arbeits-Aufwand wäre, am Ergebnis gemessen zu groß, und ich halte es für beweisend genug, daß es Scheibler in jetzt 14 Mitteilungen (eigentlich 15, da zwei Nr. 14 erschienen <sup>8)</sup>) nicht ein einziges Mal gelungen ist, einen bisher unbekanntem Körper mit zweiwertigem Kohlenstoff wirklich herzustellen. Vielmehr werden unter dem Titel „Zur Kenntnis der Verbindungen mit zweiwertigem Kohlenstoff“ Darstellungen von Acetalen mit vierwertigem Kohlenstoff und allerlei Reaktionen beschrieben, die man auf dem Papier über Verbindungen mit 2-wertigem Kohlenstoff formulieren kann, ebensogut aber auch ohne diese durch nichts bewiesenen Zwischenprodukte.

Ebenso verzichte ich auf die Anmerkung 4 und 5 der letzten Mitteilung <sup>9)</sup> einzugehen, in denen Scheibler einerseits einen von mir hergestellten Körper zitiert, als sei er von ihm dargestellt, andererseits Übereinstimmung meiner, seine Arbeiten widerlegenden Veröffentlichungen mit seinen Arbeiten feststellt.

### 127. Alfons Krause und Z. Ernst: Autoxydation und Induktionswirkungen des Ferrohydroxyds in Gegenwart von $\gamma$ -FeO.OH. Amorphe und kristallisierte Oxyhydrate und Oxyde (XXIV. Mittel.) <sup>1)</sup>

Aus d. Institut für anorgan. Chemie d. Universität Posen (Polen).  
(Eingegangen am 21. Januar 1936.)

Die Oxydation des Ferrohydroxyds durch Luftsauerstoff ist eine induzierte Reaktion, bei welcher das Ferrohydroxyd teils als Induktor, teils als Acceptor auftritt <sup>2)</sup>. Dieser als Autoxydation <sup>3)</sup> bezeichnete Vorgang beruht darauf, daß z. B. zwei Moleküle den Sauerstoff zunächst im Überschuß aufnehmen, welcher dann zwei weitere  $Fe(OH)_2$ -Moleküle oxydiert. Im Prinzip wird diese Auffassung ganz allgemein anerkannt; die nähere Erklärung des Chemismus der Autoxydation hat aber mehrere Theorien ins Leben gerufen. Gemäß der Peroxyd-Theorie <sup>4)</sup> ließe sich der Vorgang durch folgende Gleichungen wiedergeben:



<sup>7)</sup> F. Adickes u. Mitarbeiter, B. **68**, 1138 [1935], **67**, 1438 [1934], **63**, 3012 [1932].

<sup>8)</sup> 2 Mitteilungen Nr. 8 wurden in der Weiterzählung berichtigt.

<sup>9)</sup> B. **69**, 12 [1936].

<sup>1)</sup> XXIII. Mittel.: B. **68**, 1734 [1935].

<sup>2)</sup> vergl. z. B. Abeggs Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV, 3. Abt., 2. Tl. B. Lfg. 1, S. 13 ff. [1930].

<sup>3)</sup> vergl. Abeggs Handb. d. anorgan. Chem. Bd. IV, 1. Abt., 1. H., S. 55 ff. [1927].

<sup>4)</sup> vergl. A. Bach, Compt. rend. Acad. Sciences **124**, 952 [1897]; W. Manchot u. F. Glaser, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **27**, 420 [1901]; C. Engler u. J. Weissberg, Krit. Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation, Braunschweig 1904.