

FRIEDRICH NERDEL, ALBRECHT HEYMONS und HELMUT CROON

Über trisubstituierte Pivalinsäuren

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin und der
Wissenschaftlichen Abteilung der Riedel-de Haën AG., Berlin-Britz

(Eingegangen am 23. Februar 1957)

Tribrom-, Trijod-, Trihydroxy-, Trimethoxy-pivalinsäure und ihre Derivate
werden beschrieben.

Die Tris-brommethyl-essigsäure (Tribrom-pivalinsäure), die nach F. BOEDECKER und H. VOLK¹⁾ durch Oxydation von Pentaerythrit-tribromhydrin leicht zugänglich ist, die entsprechend darstellbare Tris-chlormethyl-essigsäure (Trichlor-pivalinsäure)²⁾ und die Tris-hydroxymethyl-essigsäure (Trihydroxy-pivalinsäure)³⁾ sind die einzigen bisher bekannten trisubstituierten Pivalinsäuren. Das Herstellungspatent der Tribrom-pivalinsäure erwähnt lediglich noch den Methylester. Es wurde nun gefunden, daß die Tribrom-pivalinsäure⁴⁾ in ganz normaler Reaktion in das Säurechlorid, in das Anhydrid, in die verschiedenartigsten Ester und Säureamide zu überführen ist. Bei diesen Umsetzungen ist nur zu beachten, daß die Säure und alle Derivate gegen Alkali sehr empfindlich sind. Dieses sprengt nicht nur die Ester- bzw. Säureamidbindungen, sondern auch die C—Br-Bindungen. Beide Reaktionen laufen mit vergleichbarer Geschwindigkeit, wie aus dem nachstehenden Diagramm zu ersehen ist. Eine reduktive Entfernung der Bromatome mit katalytisch erregtem Wasserstoff gelang uns, auch bei Gegenwart eines Bromwasserstoff-Acceptors, weder bei der Säure noch bei ihren Derivaten. Ebenso wenig waren bei der Umsetzung mit Magnesium, Grignard-Verbindungen zu erhalten.

Überraschenderweise reagiert das Säurechlorid bei der Friedel-Craftsschen Reaktion vollkommen normal zu Ketonen⁵⁾, während das Pivalinsäurechlorid⁶⁾ und andere Säurechloride⁷⁾ mit benachbartem quartärem C-Atom dabei CO abspalten. Mit Kaliumjodid in Glykol gelingt bei den Derivaten der Austausch von Brom gegen Jod; die freie Säure dagegen zersetzt sich hierbei unter starker Verfärbung. Wäßriges Alkali führt die Tribrom-pivalinsäure in die Trihydroxy-pivalinsäure⁸⁾ über, von der wir bisher noch kein Derivat darstellen konnten; selbst die Behandlung mit 1 Mol. Diazomethan liefert uneinheitliche Produkte, während mit 4 Moll. Diazomethan der Trimethoxy-pivalinsäure-methylester entsteht. Die Umsetzung des Tribrom-pivalinsäureesters mit Alkoholaten ergab uneinheitliche Produkte, so daß wir für die Dar-

1) Dtsch. Bundes-Pat. 820 302 [1951]; C. 1952, 3376.

2) A. MOORADIAN und J. B. CLOKE, J. Amer. chem. Soc. 67, 942 [1945].

3) W. KUTSCHER und W. NAGEL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 303, 230 [1956].

4) Das gleiche gilt für die Trichlor-pivalinsäure, die wir noch bearbeiten.

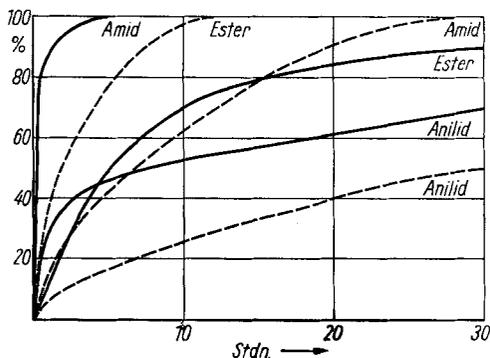
5) Diese Versuche wurden von H. GANSAU ausgeführt, s. nachfolgende Mitteilung.

6) M. F. GRUNDY, W.-W. HSÜ und E. ROTHSTEIN, J. chem. Soc. [London] 1952, 4136.

7) E. ROTHSTEIN, Chem. and Ind. 1954, 403; E. ROTHSTEIN und R. W. SAVILLE, J. chem. Soc. [London] 1949, 1946.

8) Die Ausbeute ist hierbei viel schlechter als bei der Trichlor-pivalinsäure, s. Anm. 3.

stellung der Trimethoxy-pivalinsäure die Oxydation des Pentaerythrit-trimethyläthers mit Permanganat benutzten, die sehr gute Ergebnisse lieferte. Die Trimethoxy-pivalinsäure ließ sich wieder glatt in Säurechlorid, Ester und Amide überführen. Hier gelang es aber nicht, das ω,ω,ω -Tris-methoxymethyl-acetophenon (Trimethoxy-pivalophenon) darzustellen. Das Säurechlorid erleidet bei der Friedel-Craftschen Reaktion tiefgreifende Veränderungen, und bei der Umsetzung des Säurechlorids oder des Esters mit Phenyl-magnesiumbromid bzw. Diphenyl-cadmium konnten wir bisher neben unverändertem Ausgangsmaterial nur das Diphenyl-[tris-methoxymethyl-methyl]-carbinol fassen. Der Versuch, das Pentaerythrit-triacetat zur Triacetoxy-pivalinsäure zu oxydieren, führte nicht zu definierten Produkten; ebenso wenig war es möglich, in der Tribrom-pivalinsäure, dem entsprechenden Säurechlorid, Ester oder Amid das Brom mit Natriumacetat gegen die Acetoxygruppen auszutauschen. Hierbei entsteht unter Decarboxylierung, Bromwasserstoffabspaltung und zweimaligem Ersatz von Brom durch die Acetoxygruppe das 2-Acetoxy-methyl-allyl-acetat. Die Entstehung dieses Produktes wird in der nachfolgenden Arbeit näher erläutert.



Alkalische Verseifung (---) und Bromabspaltung (—) beim Methylester, Amid und Anilid der Tribrom-pivalinsäure

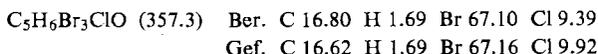
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Pentaerythrit-tribromhydrin: 1.5 kg Pentaerythrit-dibromhydrin werden mit 3.0 kg Bromwasserstoffsäure 18 Std. unter Rückfluß gekocht, während ständig ein mäßiger Strom von Bromwasserstoff in die Lösung eingeleitet wird. Anschließend wird ca. 1 l Bromwasserstoffsäure abdestilliert und das Reaktionsgemisch mit 2 l Wasser kurz aufgekocht. Das Tribromhydrin scheidet sich als schweres Öl ab, das zur weiteren Entfernung von nicht umgesetztem Dibromhydrin mehrmals mit 1 l Wasser ausgekocht wird. Das Tribromhydrin wird i. Vak. destilliert: Sdp._{2.5} 131°; Schmp. 60–62°; Ausb. 1 kg (70 % d. Th., unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Dibromhydrins, 350 g).

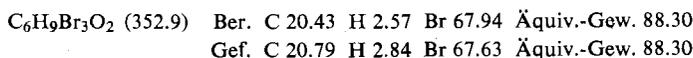
Tribrom-pivalinsäure: 1235 g 70-proz. Salpetersäure werden auf dem Dampfbad auf 95° erhitzt und unter starkem Rühren 20 g Pentaerythrit-tribromhydrin eingetragen. Nach etwa 15 Min. setzt die Oxydation ein. Bevor die Reaktion vollkommen abgeklungen ist, werden

insgesamt 250 g Tribromhydrin innerhalb einer halben Stde. in kleinen Portionen eingetragen. Die Temperatur der Reaktionslösung wird solange auf 95° gehalten, bis die Entwicklung von Stickoxyd abgeklungen ist (etwa 1 Stde.), dann wird mit 1 l Wasser versetzt und im Eisbad abgekühlt. Hierbei scheidet sich die *Tribrom-pivalinsäure* nahezu quantitativ aus. Rohschmp. 91–94°. Aus Benzol oder Petroläther Schmp. 99°. Ausb. 195 g (75 % d. Th.).

Tribrom-pivalinsäure-chlorid: 335 g *Tribrom-pivalinsäure* und 335 g *Thionylchlorid* werden 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Thionylchlorid abdestilliert und der Rückstand aus Benzin umkristallisiert. Sehr leicht löslich in Äthanol, leicht löslich in Methanol, Benzol, Äther, heißem Benzin und löslich in heißem Wasser. Sdp.₃ 124–126°; Schmp. 112–114°; Ausb. 317 g (90 % d. Th.).



Tribrom-pivalinsäure-methylester: 71.4 g *Tribrom-pivalinsäure-chlorid* und 300ccm *Methanol* werden 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Das überschüssige Methanol wird abdestilliert und der Rückstand in Benzol gelöst. Die Benzollösung wird mit Hydrogencarbonat und Wasser gewaschen, das Benzol abdestilliert und der Ester aus Gasolin umkristallisiert. Leicht löslich in Äthanol, Äther, Benzol, Benzin und heißem Gasolin, etwas löslich in heißem Wasser. Sdp._{2,5} 104–105°; Schmp. 48–49.5°; Ausb. 63.2 g (89 % d. Th.).

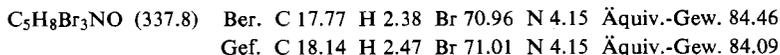


Analogue wurden die in Tab. I aufgeführten Ester dargestellt.

Tab. I. Ester der Tribrompivalinsäure, $(\text{CH}_2\text{Br})_3\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{R}$

R	Sdp. _{2,5} °C	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.		C	H	Br	Äquiv.- Gew.	n_D^{22}
C ₂ H ₅ —	108–109		93	C ₇ H ₁₁ Br ₃ O ₂ (366.9)	Ber. 22.91 Gef. 22.89	3.02 3.21	65.35 65.19	91.70 92.20	1.5274
n-C ₃ H ₇ —	120.5–121.5	24–25	75	C ₈ H ₁₃ Br ₃ O ₂ (380.9)	Ber. 22.91 Gef. 22.89	3.02 3.21	65.35 65.19	91.70 92.20	1.5234
n-C ₄ H ₉ —	132–133		86	C ₉ H ₁₇ Br ₃ O ₂ (394.9)	Ber. 22.91 Gef. 22.89	3.02 3.21	65.35 65.19	91.70 92.20	1.5179
n-C ₅ H ₁₁ —	134–135		81	C ₁₀ H ₁₇ Br ₃ O ₂ (408.9)	Ber. 22.91 Gef. 22.89	3.02 3.21	65.35 65.19	91.70 92.20	1.5140
n-C ₆ H ₁₃ —	147–148		77	C ₁₁ H ₁₉ Br ₃ O ₂ (423.0)	Ber. 22.91 Gef. 22.89	3.02 3.21	65.35 65.19	91.70 92.20	1.5104
n-C ₁₆ H ₃₃ —	239–240	27–29	71	C ₂₁ H ₃₉ Br ₃ O ₂ (563.2)	Ber. 22.91 Gef. 22.89	3.02 3.21	65.35 65.19	91.70 92.20	1.4930
C ₆ H ₅ —		103–105	84	C ₁₁ H ₁₁ Br ₃ O ₂ (414.9)	Ber. 22.91 Gef. 22.89	3.02 3.21	65.35 65.19	91.70 92.20	
C ₆ H ₅ ·CH ₂ —		37–38	76	C ₁₂ H ₁₃ Br ₃ O ₂ (428.9)	Ber. 22.91 Gef. 22.89	3.02 3.21	65.35 65.19	91.70 92.20	1.5736

Tribrom-pivalinsäure-amid: 35.7 g *Tribrom-pivalinsäure-chlorid* werden unter Rühren in 300 ccm 25-proz. *Ammoniak* eingetragen. Es wird 15 Stdn. bei Zimmertemperatur gerührt und nach Stehenlassen über Nacht abgesaugt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen 30.1 g *Tribrom-pivalinsäure-amid* (89 % d. Th.); Schmp. 136–138°. Aus Methanol/Wasser (1:1) Schmp. 137–138°. Leicht löslich in Methanol und Äthanol, löslich in heißem Benzol und Benzin, wenig löslich in Äther, nicht löslich in Wasser.



Analog wurden die in Tab. 2 aufgeführten Amide dargestellt.

Tab. 2. Amide der Tribrom-pivalinsäure, $(\text{CH}_2\text{Br})_3\text{C}\cdot\text{COR}$

R	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.		N	Br
$\text{CH}_3\cdot\text{NH}-$	185–186	86	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{NO}$ (351.9)	Ber. 3.37 68.71 Gef. 3.98 67.34	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-$	123–124	74	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{NO}$ (393.9)	Ber. 3.56 60.86 Gef. 3.58 61.08	
$\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}-$	114–115	69	$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{NO}_2$ (381.9)	Ber. 3.57 62.78 Gef. 3.68 62.61	
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}-$	184–186	72	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{NO}$ (413.9)	Ber. 3.38 57.92 Gef. 3.55 57.99	
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}(\text{CH}_3)-$	224–225	78	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{NO}$ (427.9)	Ber. 3.27 56.02 Gef. 3.25 55.81	
$(p)\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}-$	196–197	96	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{NO}_2$ (458.0)	Ber. 3.06 52.35 Gef. 3.10 52.04	
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}-$ (Piperidid)	131–132	53	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_3\text{NO}$ (406.0)	Ber. 3.45 59.04 Gef. 3.42 58.74	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{ON}-$ (Morpholid)	131–132	64	$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Br}_3\text{NO}_2$ (407.9)	Ber. 3.43 58.77 Gef. 3.42 58.70	

Tribrom-pivalinsäure-anhydrid: 33.9 g *Tribrom-pivalinsäure* werden mit 100 ccm *Acetanhydrid* 12 Stdn. unter Rückfluß gekocht, das überschüss. *Acetanhydrid* und die gebildete *Essigsäure* werden bei 60 Torr abdestilliert. Der erstarrte Rückstand wird zunächst mit 60 ccm kaltem *Benzin* gewaschen und dann aus *Benzin* umkristallisiert. Leicht löslich in *Benzol*, heißem *Alkohol* und *Benzin*, löslich in *Äther*, unlöslich in *Wasser*. Ausb. 17.3 g (52 % d. Th.); Schmp. 144–145°. Als Nebenprodukt entsteht ein nicht isolierter Stoff mit hohem Dampfdruck, der stark die Augen reizt.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_6\text{O}_3$ (659.7) Ber. C 18.21 H 1.83 Br 72.68 Äquiv.-Gew. 82.41

Gef. C 18.34 H 1.86 Br 72.61 Äquiv.-Gew. 82.69 Mol.-Gew. 632.0

Trijod-pivalinsäure-methylester: 3.5 g *Tribrom-pivalinsäure-methylester* und 5.5 g *Kaliumjodid* in 20 ccm *Glykol* werden $1/2$ Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das braun gefärbte Reaktionsgemisch wird mit 50 ccm *Wasser* versetzt, es fällt ein Öl aus, das schnell erstarrt. Die Kristalle werden mit *Wasser* gewaschen und aus *Methanol* umkristallisiert. Leicht löslich in *Methanol*, *Äthanol*, *Benzol*, *Äther* und heißem *Benzin*, nicht löslich in *Wasser*. Ausb. 2.0 g (40 % d. Th.); Schmp. 71–73°.

$\text{C}_6\text{H}_9\text{J}_3\text{O}_2$ (493.3) Ber. C 14.60 H 1.83 J 77.10 Gef. C 14.83 H 1.85 J 76.34

Trijod-pivalinsäure-amid: 22.4 g *Tribrom-pivalinsäure-amid* und 36.6 g *Kaliumjodid* werden in 200 ccm *Glykol* 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die braune Lösung wird mit 500 ccm *Wasser* versetzt, die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und aus *Methanol/Wasser* (3:1) umkristallisiert. Leicht löslich in *Methanol*, *Äthanol*, wenig löslich in *Äther* und *Benzin*, unlöslich in *Wasser*. Ausb. 14.7 g (46 % d. Th.); Schmp. 175–176°.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{J}_3\text{NO}$ (478.8) Ber. C 12.54 H 1.68 J 79.51 N 2.93

Gef. C 13.22 H 1.89 J 79.86 N 2.95

Trihydroxy-pivalinsäure: Zu 67.8 g *Tribrom-pivalinsäure* in 50 ccm *Wasser* läßt man unter gutem Rühren 294 ccm *Kalilauge* (2.79 n) zutropfen. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stde. auf dem Dampfbad erwärmt. Die erkaltete Lösung wird mit *Salzsäure* auf p_{H} 1 eingestellt und bei 70° mit 5 g *Kohle* behandelt. Nach dem Filtrieren wird zur Trockne gedampft und der Rückstand 2 mal mit je 100 ccm *Isopropylalkohol* ausgekocht. Die *Isopropylalkohollösung* wird auf 50 ccm eingeengt. Die sich hieraus abscheidende *Säure* wird noch 2 mal aus *Isopropylalkohol* umkristallisiert. Feinkristallines Pulver, sehr leicht löslich in *Wasser*, gut

löslich in heißem Alkohol und Isopropylalkohol, etwas löslich in Aceton und Essigester, unlöslich in Äther, Benzol und Benzin. Ausb. 5.3 g (18 % d. Th.); Schmp. 206–207°.

$C_5H_{10}O_5$ (150.1) Ber. C 40.00 H 6.71 Äquiv.-Gew. 150.13
Gef. C 39.59 H 6.68 Äquiv.-Gew. 150.47

Umsetzung mit Diazomethan: 0.8 g *Trihydroxysäure*, in 20 ccm Äther suspendiert, werden unter Rühren mit 0.1 Mol *Diazomethan* in 100 ccm Äther versetzt und 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Mit dem Äther wird überschüssiges Diazomethan entfernt. Der zähflüssige Rückstand ergibt nach Umkristallisieren aus Benzin 0.6 g (52 % d. Th.) *Trimethoxy-pivalinsäure-methylester*. Schmp. 45–46°.

Trimethoxy-pivalinsäure: In eine Mischung von 700 ccm Wasser, 167.3 g *Pentaerythrit-trimethyläther* und 77.8 ccm 35-proz. Natronlauge wird in 3 Stdn. unter Rühren 198.0 g festes Kaliumpermanganat eingetragen, wobei die Innentemperatur zwischen 15 und 20° gehalten wird. Nach Absaugen des Mangandioxyd-hydrats wird mit 155 ccm 50-proz. Schwefelsäure angesäuert. Die Säure fällt dabei in farblosen, glänzenden Kristallen aus, die nach dem Trocknen aus Benzol umkristallisiert werden. Leicht löslich in Äthanol, Aceton, Benzol, löslich in Wasser und Benzin. Ausb. 123.5 g (68 % d. Th.); Schmp. 113–114°.

Die Säure ist unzersetzt destillierbar, Sdp._{2.6} 124°.

$C_8H_{16}O_5$ (192.9) Ber. C 49.99 H 8.39 Äquiv.-Gew. 192.91
Gef. C 50.00 H 8.14 Äquiv.-Gew. 193.04

Trimethoxy-pivalinsäure-chlorid: 76.8 g *Trimethoxy-pivalinsäure* und 72.6 ccm *Thionylchlorid* werden 3 Stdn. bei einer Badtemperatur ansteigend von 70 bis 110° gerührt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wird i. Vak. destilliert. Leicht löslich in Äthanol, Äther, Benzol, Benzin, wenig löslich in Wasser. Ausb. 81.7 g (97 % d. Th.); Sdp.₂₀ 118–119°; n_D^{25} 1.4410.

$C_8H_{15}ClO_4$ (210.6) Ber. C 45.61 H 7.18 Cl 16.83 Äquiv.-Gew. 105.33
Gef. C 46.08 H 7.40 Cl 16.89 Äquiv.-Gew. 104.84

Trimethoxy-pivalinsäure-methylester: 15.9 g *Trimethoxy-pivalinsäure-chlorid* in 100 ccm *Methanol* werden 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Methanols wird in Benzol aufgenommen, die Lösung mit Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen, das Benzol abdestilliert und i. Vak. destilliert. Sdp.₁₁ 103°; Schmp. 45–46°; Ausb. 14.6 g (93 % d. Th.).

$C_9H_{18}O_5$ (206.2) Ber. C 52.41 H 8.80 Äquiv.-Gew. 206.23
Gef. C 53.44 H 8.84 Äquiv.-Gew. 208.16

Trimethoxy-pivalinsäure-äthylester: Sdp.₁₈ 120°; n_D^{25} 1.4283; Ausb. 91 % d. Th.

$C_{10}H_{20}O_5$ (220.2) Ber. C 54.53 H 9.15 Gef. C 54.46 H 9.19

Trimethoxy-pivalinsäure-phenylester: 4.8 g *Natriumphenolat*, in 60 ccm Benzol suspendiert, werden mit einer Lösung von 10.5 g *Trimethoxy-pivalinsäure-chlorid* in 40 ccm Benzol versetzt. Das Gemisch wird 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Benzollösung wird mit Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Leicht löslich in Äthanol, Äther, Benzol und Benzin, unlöslich in Wasser. Sdp._{2.5} 133–135°; n_D^{25} 1.4824; Ausb. 9.7 g (72 % d. Th.).

$C_{14}H_{20}O_5$ (268.3) Ber. Äquiv.-Gew. 268.30 Gef. Äquiv.-Gew. 268.14

Trimethoxy-pivalinsäure-amid: Aus dem *Säurechlorid* und *Ammoniak* analog dem Tribrom-pivalinsäure-amid. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Äthanol, Isopropylalkohol, heißem Essigester, Benzin und Benzol, wenig löslich in Äther. Schmp. 103–105°; Ausb. 91 % d. Th.

$C_8H_{17}NO_4$ (191.2) Ber. C 50.23 H 8.96 N 7.35 Gef. C 50.62 H 8.96 N 7.31

Trimethoxy-pivalinsäure-anilid: Ausb. 95 % d. Th.; Schmp. 106–107° (aus Äthanol/Wasser (1:1)).

$C_{14}H_{21}NO_4$ (267.3) Ber. C 62.90 H 7.92 N 5.24 Gef. C 62.84 H 7.89 N 5.64

Diphenyl-[tris-methoxymethyl-methyl]-carbinol: Zu der äther. Lösung von 0.07 Mol *Phenylmagnesiumbromid* läßt man während 1 Stde. bei Zimmertemperatur 0.07 Mol *Trimethoxy-pivalinsäure-methylester* in Äther zutropfen und erhitzt die Mischung 2 Stdn. zum Sieden. 52 % des angewandten Esters werden bei der Aufarbeitung zurückerhalten. Aus dem bei 170–175°/2 Torr übergehenden Anteil konnten 2.6 g *Diphenyl-[tris-methoxymethyl-methyl]-carbinol* isoliert werden. Schmp. 68°.

$C_{20}H_{26}O_4$ (330.4) Ber. C 72.71 H 7.92 CH_3O 28.18
Gef. C 73.08 H 8.17 CH_3O 28.11

Versuche zur Darstellung der Triacetoxypivalinsäure: 0.2 Mol *Tribromsäure* werden mit 1.2 Mol geschmolzenem *Natriumacetat* in 700 ccm Eisessig 13 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Der nach dem Abdestillieren des Eisessigs verbleibende Rückstand wird in Wasser aufgenommen (die wäßrige Lösung enthält 0.55 Mol Bromid) und nach Einstellen auf p_H 4 ausgeäthert. Beim Destillieren des Ätherrückstandes werden 17.5 g einer Substanz vom Sdp.₁₂ 100.5–101°, n_D^{22} 1.4345, d_4^{25} 1.066, erhalten.

Die gleiche Substanz vom Sdp.₁₂ 101° entsteht in einer Ausbeute von 13.1 g bei der Reaktion von 0.1 Mol *Tribromsäure* mit 0.33 Mol geschmolzenem *Kaliumacetat* in 100 ccm Acetanhydrid, wobei 0.3 Mol Brom abgespalten werden.

0.26 Mol *Tribrom-pivalinsäure-methylester* und 1.56 g *Natriumacetat* werden in 600 ccm Acetanhydrid 26 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Bei dieser Reaktion werden nur 0.14 Mol Brom abgespalten (theoret. 0.78 Mol).

0.1 Mol *Säurechlorid* werden mit 0.44 Mol *Kaliumacetat* in 100 ccm Acetanhydrid 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Es werden 13.8 g der Substanz, Sdp.₁₂ 100.5–101°, erhalten.

Die farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₂ 101°, leicht löslich in Äthanol, Äther, Benzol, Benzin und löslich in Wasser, entfärbt in Eisessiglösung Brom und Kaliumpermanganat.

Verseifung: 13.3 g werden mit 40 ccm 15-proz. Natronlauge und 50 ccm Aceton 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Ansäuern mit Salzsäure werden Aceton und Wasser abdestilliert, der Rückstand im Exsikkator getrocknet und mit 125 ccm Isopropylalkohol ausgekocht. Aus der Isopropylalkohollösung erhält man 4.8 g vom Sdp.₁₀ 124–126°; n_D^{25} 1.4751.

Die Substanz ist identisch mit dem von A. MOORADIAN und J. B. CLOKE²⁾ beschriebenen 2-Hydroxymethyl-propen-(1)-ol-(3), für das Sdp.₁₈ 125–126°, n_D^{20} 1.4758, angegeben ist.

Durch die Verseifung werden zwei Acetylgruppen abgespalten; bei dem Reaktionsprodukt handelt es sich um

2-Acetoxy-methyl-allylacetat: MR ber. 41.76; gef. 42.16.

$C_8H_{12}O_4$ (172.2) Ber. C 55.78 H 7.03 CH_3COO 68.70 Äquiv.-Gew. 86.10
Gef. C 55.64 H 7.13 CH_3COO 64.74 Äquiv.-Gew. 85.93
Mol.-Gew. 174 (Beckmann)