

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

## Über die Herstellung einiger Säureester, III

Von F. Adickes

(Eingegangen am 23. November 1937)

Für verschiedene Arbeiten mußte wieder eine Reihe teils neuer, teils bekannter Carbonsäureester hergestellt werden. Über die dabei gemachten Erfahrungen soll hiermit berichtet werden.

Noch unbekannt waren die folgenden Ester:

- $\alpha, \beta$ -Dichlor-isobuttersäure-äthylester,
- $\alpha$ -[Trimethylacetyl]-buttersäure-äthylester,
- $\alpha$ -[Trimethylacetyl]- $\alpha$ -brom-buttersäure-äthylester,
- $\alpha$ -Chlor-methyl-malonsäure-diäthylester,
- Phenyl- $\alpha, \alpha$ -dibrom-essigsäure-äthylester,
- $\beta$ -Benzyl- $\beta$ -diphenylen-brenztraubensäure-methylester,
- $\alpha, p$ -Toluylsulfon- $\alpha$ -phenyl-essigsäure-äthylester,
- $\alpha, p$ -Toluylsulfon- $\alpha, \alpha$ -diphenyl-essigsäure-äthylester,
- Phenyl- $\alpha$ -chlor-malonsäure-dimethylester,
- $p$ -Toluylsulfon-malonsäure-diäthylester.

Schon beschrieben waren:

- Tribrom-brenztraubensäure-äthylester,
- 2,4,6-Trinitrobenzoesäure-äthylester,
- Phenyl- $\alpha$ -cyan-essigsäure-äthylester,
- Mandelsäure-äthylester, Benzilsäure-äthylester,
- Diphenyl- $\alpha$ -chlor-essigsäure-äthylester,
- $\beta$ -Diphenylen- $\alpha$ -oxy-acrylsäure-methyl- und -äthylester,
- $\alpha, p$ -Toluylsulfon-isobuttersäure-äthylester.

Es gelang nicht, durch den Umsatz von  $p$ -toluylsulfon-säurem Natrium mit Phenyl-chlormalonsäureester,  $\beta$ -Diphenylen-

$\beta$ -brom-brenztraubensäure-ester oder Chlormethan-tricarbon-säure-ester die entsprechenden p-Toluylsulfon-ester zu gewinnen (vgl. Mitteilung II). Dagegen konnte nunmehr in dem genannten  $\alpha$ -p-Toluylsulfon-diphenyl-essigsäure-ester der erste Ester mit aromatisch persubstituiertem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom mit der Sulfongruppe in  $\alpha$ -Stellung hergestellt werden. — Bei Versuchen zur Synthese von Estern mit zwei Sulfogruppen am  $\alpha$ -Kohlenstoff erhielten wir das noch nicht beschriebene Äthyliden-p-toluylsulfoxyd-p-toluylsulfon. — Bezüglich des in der Mitteilung II beschriebenen Fluorenyl-9-p-toluylsulfons ist noch nachzutragen, daß das Wasserstoffatom in 9-Stellung noch nicht sauer genug ist, um mit Diazomethan zu reagieren.

Die Elementaranalysen (C, H) wurden nach der ausgezeichneten automatischen Halbmikroverbrennungsmethode von Reihen-Weinbrenner vom Laboranten ausgeführt. — Einige der Halogenbestimmungen nach ter Meulen verdanke ich Fräulein cand. chem. L. Schaible. — Die Äthoxylbestimmungen machte Herr Dr. F. Pleßmann nach Vieböck und Schwappach<sup>1)</sup>, wobei wir es praktisch fanden, dem vom Wäscher zum Absorptionsapparat führenden Röhrchen erst eine Aufwärtsbiegung zu erteilen, um ein Überkriechen der Phosphoraufschlemmung sicher zu vermeiden. — Bei der Schwefelbestimmung nach Asboth durch Schmelzen mit Soda und Natrium-superoxyd war die zeitraubendes Eindampfen erfordernde Verunreinigung durch Kieselsäure beim Lösen der Schmelze in einer Porzellanschale sehr einfach zu vermeiden, indem man die stark alkalische Lösung aus dem auf dem Wasserbad stehenden Nickeltiegel (100 ccm Inhalt, erkaltende Schmelze an der Wand verteilen!) durch einen Heber aus Nickelrohr mit Gummischlauch und Quetschhahn in vorgelegte Salzsäure entsprechender Menge langsam eintropfen ließ.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Württ. Gesellschaft der Wissenschaften und der I. G. Farbenindustrie A.-G. habe ich für wertvolle Unterstützung zu danken.

---

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 2818 (1930).

$\alpha,\beta$ -Dichlor-isobuttersäure-äthylester  
(z. T. mit Frä. Dr. M. Meisenheimer)

Der Ester wurde neben  $\alpha$ -Chlor-isobuttersäureester und sehr wenig höher siedenden, noch weiter chlorierten Produkten erhalten beim Eingießen des durch Einleiten von Chlor in Isobuttersäurechlorid bei 40—50° während 40 Stunden erhaltenen, bei 152—162° (740 mm) siedendem Dichlor-isobuttersäure-chlorids in das gleiche Volumen von abs. eisgekühltem Alkohol. Nach sorgfältiger Fraktionierung in einer Spiralrohrkolonne, deren Mantel mit Paraffinöl gefüllt und geheizt war, war der Sdp.<sub>735 mm</sub> 188—189°. Schon die bei 185 bis 188° siedende Fraktion zeigte 0,6% Kohlenstoff zuviel und 0,7% Chlor zu wenig.

30,38, 34,54 mg Subst.: 43,14, 49,20 mg CO<sub>2</sub>, 14,84, 17,42 mg H<sub>2</sub>O.  
— 92,0, 66,4 mg Subst.: 5,00, 7,25 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub> (ter Meulen).

C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (184,99)	Ber. C 38,92	H 5,45	Cl 38,4
	Gef. „ 38,73, 38,83	„ 5,46, 5,64	„ 38,6, 38,8

Eine Äthoxylbestimmung nach Vieböck und Schwapach erwies sich als unmöglich, da ebenso wie beim  $\alpha$ -Chlor-isobuttersäureester nur etwa die Hälfte der berechneten Menge gefunden wurde; wohl infolge einer gleichzeitigen Spaltung unter Äthylen- oder Chloräthan-Entwicklung. Eine zunächst 48 Stunden bei -40°, dann bei allmählich gesteigerter Temperatur durchgeführte Einwirkung der Jodwasserstoffsäure änderte dies nicht wesentlich. Vgl. die analoge beim Tribrombrenztraubensäureester gemachte Erfahrung.

$\alpha$ -[Trimethylacetyl]buttersäure-äthylester

Der Ester wurde durch 2-stündiges Erhitzen des nach Wahlberg<sup>1)</sup> hergestellten Natriumenolates des  $\gamma$ -Trimethylacetessigesters mit Äthyljodid in alkoholischer Lösung als farbloses, bei 16 mm bei 109° siedendes Öl erhalten. Ausbeute 75% d. Th.

22,03, 27,74 mg Subst.: 53,08, 66,73 mg CO<sub>2</sub>, 19,60, 25,22 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> (200,16)	Ber. C 65,99	H 10,08
	Gef. „ 65,71, 65,61	„ 9,96, 10,17

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 44, 2071 (1911),  $\omega$ -Brompinakolin nach Hill u. Kropa, J. Amer. chem. Soc. 55, 2509 (1933).

$\alpha$ -[Trimethylacetyl] $\alpha$ -brom-buttersäure-äthylester

Der im vorhergehenden beschriebene  $\alpha$ -Trimethylacetyl-buttersäure-äthylester wurde in Tetrachlorkohlenstofflösung am Rückflußkühler auf dem siedenden Wasserbad durch Zutropfen von Brom bis zu 3% Überschuß bromiert. Die Entfärbung trat jeweils schnell ein. 2 Minuten nach beendeter Bromzugabe wurde i. V. Bromwasserstoff, Bromüberschuß und Tetrachlorkohlenstoff abgedampft und dann destilliert. Nach Entfärbung mit etwas Tierkohle und erneuter Destillation wurde der Ester in einer Ausbeute von 90% d. Th. als farbloses Öl vom Sdp<sub>16mm</sub> 131° erhalten.

23,67, 28,42 mg Subst.: 41,05, 49,15 mg CO<sub>2</sub>, 14,78, 17,12 mg H<sub>2</sub>O.

C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> O <sub>3</sub> Br (279,06)	Ber. C 47,30	H 6,86
	Gef. „ 47,30, 47,17	„ 6,98, 6,74

 $\alpha$ -Chlor-methyl-malonsäure-diäthylester

Der von Bischoff<sup>1)</sup> mittels Chlor aus sicher unreinem Methylmalonester in zweifellos unreiner Form hergestellte und nicht beschriebene Ester läßt sich bequemer durch Einwirken von Sulfonylchlorid erst in der Kälte, dann auf dem Wasserbad gewinnen. Da die Methylierung des Natriummalonsäureesters stets sehr unreinen Ester ergibt, der durch Destillation nicht von Dimethylester und Malonester befreit werden kann, muß man über das Methylmalonamid reinigen<sup>2)</sup> oder einen aus  $\alpha$ -Brom-propionsäure hergestellten Ester<sup>3)</sup> verwenden. Farbloses Öl vom Sdp<sub>13</sub> 102—103°.

44,62, 53,02 mg Subst.: 75,75, 90,00 mg CO<sub>2</sub>, 25,00, 29,60 mg H<sub>2</sub>O.  
— 0,1149 g Subst.: 5,45 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub> (ter Meulen).

C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> Cl (208,56)	Ber. C 46,03	H 6,28	Cl 17,00
	Gef. „ 46,30, 46,30	„ 6,27, 6,25	„ 16,82

Phenyl- $\alpha,\alpha$ -dibrom-essigsäure-äthylester

Mit Thionylchlorid hergestelltes Phenylessigsäurechlorid wurde im Quarzkolben am Rückflußkühler mit Brom (10% Überschuß) versetzt und 45 Stunden mit einer Quarz-

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. 279, 164 (1894).

<sup>2)</sup> R. Meyer u. Bock, Liebigs Ann. Chem. 347, 98 (1906).

<sup>3)</sup> Morgan u. Walton, J. chem. Soc., London 1933, 1064.

lampe aus nächster Nähe vor einem Aluminiumblech-reflektor bestrahlt. Die entstandenen Bromsäurehalogenide wurden hierauf mit Alkohol zu Estern umgesetzt. Nach wiederholter sorgfältiger Fraktionierung wurde bei 15 mm eine um 170° siedende Esterfraktion erhalten von immer noch nicht reinem Ester und mit einer Ausbeute von nur etwa 5% d. Th.

51,98, 52,44 mg Subst.: 72,23, 73,17 mg CO<sub>2</sub>, 14,99, 15,08 mg H<sub>2</sub>O.  
— 0,1588 g Subst.: 10,10 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub> (ter Meulen).

C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (321,91)	Ber. C 37,25	H 3,15	Br 49,65
	Gef. „ 37,90, 38,05	„ 3,32, 3,22	„ 50,9

Bromieren des Säurechlorids im Sonnenlicht oder elektrischem Licht führte nicht zum Ziel, ebensowenig die direkte Bromierung des Phenyl-essigesters, die im Sonnenlicht unter anderem p-Brom-benzoessäure ergab.

*β*-Benzyl-*β*-diphenylen-brenztraubensäure-methylester (z. T. mit Frl. Dr. G. Hinderer)

Die Darstellung des noch unbekanntes Methylesters aus dem Natriumsalz des *β*-Diphenylen-*α*-oxy-acrylsäuremethylesters<sup>1)</sup> mit Benzylchlorid befriedigend zu gestalten gelang ebensowenig, wie W. Wislicenus<sup>2)</sup> dies beim Äthylester erreichte. Zwar konnte durch Vermeidung des Alkohols als Lösungsmittel die Abspaltung des Oxalylrestes und Entstehung des 9-Benzyl-fluorens größtenteils vermieden werden. Doch blieb die Reinausbeute kümmerlich. Ein Versuch nach Lund<sup>3)</sup>, die Magnesiumverbindung umzusetzen, gelang nicht. Der *β*-Diphenylen-*α*-oxy-acrylsäuremethylester wurde in Äther auf dem Wasserbad mit der berechneten Menge pulverisierten Natriums umgesetzt und mit 1½ Mol Benzylchlorid 10 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die Bestimmung des Chlors im Waschwasser zeigte 73% Umsatz (Rohausbeute 8 g aus 15 g Ester). Man trennte vom unumgesetzten Ester durch Waschen mit wenig Tetrachlorkohlenstoff, in dem dieser leicht löslich ist. Vom 9-Benzylfluoren wurde durch fraktionierte Krystallisation aus Methylalkohol, dann weiter aus wenig heißem

<sup>1)</sup> R. Kuhn u. E. Levy, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2243 (1928).

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 771 (1900); **46**, 2785 (1913).

<sup>3)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 935 (1934).

Benzol unter Zugabe des doppelten Volumens Ligroin (Sdp. 75 bis 95°) getrennt. Es ist schwerer löslich als der Ester. Der Ester bildet farblose Krystalle vom Schmp. 117—119°.

27,64 mg Subst.: 81,93 mg CO<sub>2</sub>, 13,22 mg H<sub>2</sub>O. — Methoxyl nach Vieböck u. Schwappach: 0,0493 g Subst.: 8,80 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> (342,14)	Ber. C 80,67	H 5,30	OCH <sub>3</sub> 9,07
	Gef. „ 80,84	„ 5,35	„ 9,22

### p-Toluylsulfon-phenylelessigsäure-äthylester

20 g Phenyl-chloressigsäure-äthylester (r. 0,1 Mol.) wurden mit 27 g (r. 0,15 Mol.) p-toluylsulfinsaurem Natrium<sup>1)</sup> in 40 ccm abs. Alkohol 15 Stunden auf dem siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Dann wurde das Gemisch in einen kräftigen Erlenmeyerkolben gegossen, und nach dem Erkalten mit 150 ccm Wasser unter Rühren und Schütteln der Salzüberschuß aus dem abgeschiedenen Ester herausgelöst, abgesaugt und das Waschwasser mit Chloroform ausgezogen. Der Ester läßt sich aus Eisessig, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform + Ligroin, Essigester, und am einfachsten aus Alkohol umkrystallisieren, weniger gut aus Benzol. Er ist in Chloroform spielend, in Aceton leicht löslich, sehr schwer dagegen in kaltem Ligroin, mäßig in heißem und in Schwefelkohlenstoff. Die Bestimmung des Chlors im Waschwasser zeigte quantitativen Umsatz. Die Ausbeute war auch nahezu die berechnete. Farblose, feine verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 113,5—114°.

35,86, 38,11 mg Subst.: 83,79, 89,36 mg CO<sub>2</sub>, 17,56, 19,22 mg H<sub>2</sub>O. — 0,2789 g Subst.: 0,2145 g BaSO<sub>4</sub> (Asboth). — 0,0421 g Subst. verbrauchten 7,95 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> nach Vieböck u. Schwappach).

C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> S (318,2)			
Ber. C 64,11	H 5,70	S 10,08	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 14,15
Gef. „ 63,73, 63,95	„ 5,48, 5,63	„ 10,56	„ 14,18

### α,p-Toluylsulfon-α,α-diphenylelessigsäure-äthylester

5 g Diphenyl-chloressigsäure-äthylester wurden mit 6 g p-toluylsulfinsaurem Natrium<sup>1)</sup> in 50 ccm Lösungsmittel umgesetzt. In Äthanol oder tert. Butanol wurde zwar

<sup>1)</sup> Arndt u. Martius, Liebigs Ann. Chem. 499, 270, Anm. (1932).

in wenigen Stunden aller Chlorester umgesetzt, die Ausbeute war aber durch Nebenreaktionen sehr beeinträchtigt. Von verschiedenen Versuchen in Benzol, Toluol, Xylol, Dioxan, Aceton (+ NaJ) und Benzylcyanid ergab 40-stündiges Kochen in Xylol am Rückflußkühler im Ölbad nach dem Waschen mit Wasser (Chlorestersummary-Kontrolle) Abdampfen des Xylols und Umkrystallisieren aus Äthanol bei vollständigem Chlorestersummary die beste Ausbeute von 46% d. Th. Büschel tafelloser Krystalle. Schmp. 126—127°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol und in der Wärme in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Xylol, Eisessig, Aceton, Essigester und den Alkoholen. Schwer löslich in der Kälte in den Alkoholen, Eisessig, Xylol und Tetrachlorkohlenstoff; in Ligroin, Äther und besonders Petroläther auch in der Wärme schwer löslich.

22,20, 36,80 mg Subst.: 56,93, 94,15 mg CO<sub>2</sub>, 10,86, 18,54 mg H<sub>2</sub>O.  
 — 0,3051 g Subst.: 0,1864 g BaSO<sub>4</sub> (Asboth). — 43,05 mg Subst.:  
 6,45 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vieböck u. Schwappach).

C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> S (394,2)				
Ber. C	70,05	H 5,63	S 8,13	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 11,42
Gef. „	69,94, 69,68	„ 5,47, 5,63	„ 8,39	„ 11,25

### Phenyl-chlor-malonsäure-dimethylester

Der Ester läßt sich entweder analog dem Diäthylester<sup>1)</sup> durch Einleiten von Chlor in die Lösung von Phenyl-malonsäure-dimethylester<sup>2)</sup> gewinnen oder durch Erhitzen dieses Esters mit Sulfurylchlorid im Überschuß auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, bis keine Reaktion mehr stattfindet. Bei der Destillation ging er bei 15 mm bei 170° über. Es wurde lange vergeblich durch Kühlen, Verreiben mit Petroläther usw. versucht, das Öl zur Krystallisation zu bringen, bis es dann eines Tages beim Versuch von einer Trübung abzufiltrieren, schnell und vollständig krystallisierte. Aus wenig Methylalkohol, oder durch Lösen in wenig Chloroform und Eingießen in Ligroin vom Sdp. 75—95° umkrystallisiert, hatte der Ester den Schmp. 57—57,5°. Er ist leicht löslich in Benzol, Aceton,

<sup>1)</sup> I. B. Flürscheim u. E. L. Holmes, J. chem. Soc., London 1928, 1613.

<sup>2)</sup> Hergestellt nach Stieglitz, J. Amer. chem. Soc. 40, 728 (1918).

Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Petrol-  
äther.

34,68, 52,94 mg Subst.: 66,93, 105,48 mg CO<sub>2</sub>, 10,86, 21,43 mg H<sub>2</sub>O.  
— 0,1018 g Subst.: 4,28 ccm n/10-AgNO<sub>3</sub> (ter Meulen) (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Prä-  
parat). — 0,2855 g Subst.: 0,1724 g AgCl (Cl<sub>2</sub>-Präparat).



Ber. C	54,42	H	4,57	Cl	14,62
Gef. „	54,18, 54,34	„	4,80, 4,53	„	14,90, 14,94

p-Toluylsulfon-malonsäure-diäthylester (Dr. P. Schmidt)

Der Dimethylester wurde von Arndt und Martius<sup>1)</sup> durch Umsatz von p-toluylsulfinsaurem Natrium mit Chlor-malonsäure-dimethylester und Reinigen über das Natrium-enolat gewonnen, eine präparativ sehr ungünstig verlaufende Reaktion. Bei ihrer Anwendung auf den Chlormalonsäure-diäthylester (3-stündiges Erhitzen in Äthanol) erhielten wir aus dem öligen Reaktionsprodukt sehr wenig vom gewünschten krystallisierten Diäthylester durch fraktioniertes Ausfrieren in Aceton-Kohlensäureschnee und Auftauen. Die Substanz hatte den Schmp. 39—40°, war wie der Dimethylester unlöslich in verd. Natriumbicarbonatlösung, löslich in 2 n-Soda und Lauge und zeigte mit Ferrichlorid schwache Enolreaktion.

41,31, 51,45 mg Subst.: 80,42, 100,45 mg CO<sub>2</sub>, 21,08, 25,82 mg H<sub>2</sub>O.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$ (314,20)	Ber. C	53,47	H	5,77
	Gef. „	53,22, 53,25	„	5,72, 5,62

Tribrom-brenztraubensäure-äthylester

Es gelang nicht, die Herstellung aus Milchsäure und Brom in Äther nach Wichelhaus<sup>2)</sup>, die nur 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> d. Th. an Rohester ergab, durch Bromieren der Säure unter Alkoholzusatz oder des Milchsäureesters mit oder ohne Äther zu verbessern. Auch enthielt der Ester immer eine kleine Menge einer etwa 10<sup>0</sup> höher schmelzenden Verunreinigung, die weder durch Umkrystallisieren (am besten aus Eisessig), noch durch Destillation i. V., Sdp.<sub>14</sub> 150—160<sup>0</sup> (Anreicherung der Verunreinigung im höher Siedenden) völlig zu beseitigen war. Unser reinstere Ester schmolz bei 97—99°. Bei der Äthoxybestimmung nach

<sup>1)</sup> Liebigs Ann. Chem. **499**, 270 (1932).

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. **143**, 10 (1867).



Vieböck und Schwappach wurde fast kein Äthoxyl erhalten. Trotzdem war kein Zweifel, daß der Ester vorlag, da C-, H- und Br-Bestimmung stimmten und nach der Verseifung mit Alkali Äthylalkohol mit der Jodoformprobe nachzuweisen war. Es muß eine Spaltung unter Bromäthan- oder Äthylen-Entwicklung eintreten. Vgl. die analoge beim  $\alpha$ -Chlor-isobuttersäureester und  $\alpha, \beta$ -Dichlor-isobuttersäureester angeführte Beobachtung.

### 2, 4, 6-Trinitrobenzoesäure-äthylester

Der von Sudborough<sup>1)</sup> mittels Phosphorpentachlorid über das Säurechlorid hergestellte Ester ließ sich bequemer durch 20-stündiges Erhitzen von 20 g Trinitrobenzoesäure in 80 ccm abs. Alkohol und 100 ccm konz. Schwefelsäure auf 100—105° herstellen. Schon beim Alkohol-Säureverhältnis 2:1 bleibt die Veresterung unvollständig. Der Ester scheidet sich beim Erkalten aus und wird mit kaltem Alkohol gewaschen (Ausbeute 17 g). Was sich beim Versetzen mit Eis noch abscheidet, ist so unrein, daß die Gewinnung nicht lohnt. Umkrystallisiert wurde aus viel Alkohol, gegebenenfalls unter Zusatz von Tierkohle. Fast farblose Blättchen (Sudborough gibt an: gelbe Platten) vom Schmp. 156—157°. Der Ester ist in heißem Xylol ziemlich leicht löslich. In hochsiedendem Ligroin, etwa wie in Alkohol, mäßig löslich. Ebenso leicht erhielten wir den Ester durch 4-stündiges Kochen der Säure mit Thionylchlorid und 2-stündiges Erhitzen des Säurechlorids mit 100 ccm abs. Alkohol: 18,5 g Rohprodukt aus 20 g Säure, allerdings etwas stärker gefärbt.

34,03, 45,87 mg Subst.: 46,57, 62,75 mg CO<sub>2</sub>, 4,95, 10,13 mg H<sub>2</sub>O.  
— 50,9 mg Subst.: 10,80 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vieböck und Schwappach).

C <sub>9</sub> H <sub>7</sub> O <sub>8</sub> N <sub>3</sub> (285,08)	Ber. C 37,88	H 2,47	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 15,80
	Gef. „ 37,32, 37,31	„ 2,61, 2,47	„ 15,93

### Phenyl- $\alpha$ -cyan-essigsäure-äthylester (Frl. Dr. G. Hinderer)

Der Versuch, bei Esterkondensationen die Ausbeute durch Gleichgewichtsverschiebung zu steigern, indem man nach Briese

<sup>1)</sup> J. chem. Soc., London 67, 600 (1895).

und Mc Elvain<sup>1)</sup> den in der Reaktion entstehenden Alkohol abdestilliert, waren ohne Erfolg bei  $\beta$ -Diphenyl- $\alpha$ -oxy-acrylsäure-methylester aus Fluoren, Oxalsäure-dimethylester und Natriummethylat, und bei der Herstellung von 1,3-Diketo-hydrinden-2-carbonsäure-äthylester aus Phthalsäureester und Essigester. Eine kleine Steigerung der Ausbeute war dagegen zu beobachten bei der Kondensation von Benzylcyanid ( $\frac{1}{2}$  Mol.) mit Kohlensäure-diäthylester (25% Überschuß) zu Phenyl- $\alpha$ -cyanessigsäure-äthylester mittels alkoholfreiem Natriumäthylat in 150 ccm Xylol bei 70—75° und 80—90 mm Druck während 6 Stunden. Ausbeute 63% d. Th., womit die in etwas umständlichem Verfahren mit Natriumamid von Nelsen und Cretcher<sup>2)</sup> erzielten 70% allerdings noch nicht ganz erreicht wurden.

### Mandelsäure-äthylester

Das nach der Vorschrift der „Organiques Synthésés“<sup>3)</sup> hergestellte Mandelsäurenitril wurde sofort in mit Chlorwasserstoff gesättigten Alkohol mit der berechneten Menge Wasser eingebracht und dann weiter Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Ausbeute entsprach der für Mandelsäure selbst angegebenen und betrug annähernd 50% auf Benzaldehyd berechnet. Mit Schwefelsäure fand entgegen dem aus Patentangaben<sup>4)</sup> zu Erwartendem keine Ammonsalzabscheidung statt. Die direkte, in Analogie zum Benzilsäureester versuchte Überführung in den benötigten Chloester mittels Chlorwasserstoff findet hier nicht statt.

### Benzilsäure-äthylester (Frl. Dr. M. Meisenheimer)

Die Ausbeute bei der Veresterung mit Schwefelsäurezusatz (1 ccm auf 100 ccm Äthanol und 100 g Säure) unter Benzolzugabe und 3-maligem Abdestillieren des ternären Benzol-Alkohol-Wassergemisches betrug 80% d. Th. an 2-mal destilliertem reinen Ester (vgl. Diphenyl-chloressigsäure-ester in dieser Mitteilung und Fluoren-9-carbonsäure-äthylester, Mitteilung II) bei Anthranilsäure (HCl) und Trinitrobenzoesäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) war dies Verfahren erfolglos.

<sup>1)</sup> J. Amer. chem. Soc. 55, 1697 (1933).

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 50, 2758 (1928).

<sup>3)</sup> Sammelband I, 331.

<sup>4)</sup> C. 1931, I, 3511.

Diphenyl- $\alpha$ -chlor-essigsäure-äthylester

Klingers<sup>1)</sup> Verfahren, durch gesättigte alkoholische Salzsäure die Benzilsäure zugleich zu verestern und zu chlorieren, konnte durch das Abdestillieren des entstehenden Wassers als ternäres Benzol-Wasser-Alkoholgemisch bedeutend verbessert werden: 50 g Benzilsäure<sup>2)</sup> wurden mit 150 ccm abs. Alkohol in langhalsigem Claisenkolben mit Glasbandspirale (15 cm) 2 Stunden unter Einleiten von Chlorwasserstoff auf dem Wasserbad so erhitzt, daß der Kolbenhals als Rückflußkühler wirkte. Dann wurden 50 ccm Benzol zugegeben und das ternäre Gemisch abdestilliert (Sdp. 64,85°). Einleiten, Benzolzugabe und Abdestillieren wurden noch 2-mal wiederholt. Dann wurde der Benzolüberschuß abdestilliert bis Alkohol überging, so viel Alkohol zugegeben, daß die Schichtenbildung verschwand und mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 4 Tagen goß man auf das 3-fache Volumen Eis. Das Öl krystallisierte bald größtenteils. Nach dem Absaugen wurde das Wasser mit 100 ccm Chloroform ausgezogen, in dem darauf der Ester gelöst wurde. Die filtrierte Lösung wurde zu 50 ccm Isopropylalkohol gegeben und zum Auskrystallisieren in den Eisschrank gestellt. Ausbeute an fast reinem, schön krystallisiertem Ester 90% d. Th. Erwärmung mit Alkohol und Wasser ist zu vermeiden. Schon beim Umkrystallisieren aus Äthanol bei Zimmertemperatur entstehen Verluste. Aus den Mutterlaugenölen ließ sich durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid, auf Eis gießen usw. eine kleine Nachausbeute von 4% d. Th. an bräunlichem Krystallat gewinnen. Diphenylen- $\alpha$ -chloroessigsäure-äthylester oder Diphenyl- $\alpha$ -brom-essigsäure-äthylester auf analogem Wege zu gewinnen, gelang nicht.

 $\beta$ -Diphenylen- $\alpha$ -oxy-acrylsäure-methyl- und Äthylester

Bei der Herstellung des Diphenylen-oxy-acrylsäure-äthylesters („Fluorenoxalester“) hat W. Wislicenus<sup>3)</sup> einen

<sup>1)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 22, 1213 (1889); Liebigs Ann. Chem. 389, 262 (1912).

<sup>2)</sup> Organiques Syntheses, Sammelband I, 82.

<sup>3)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 5771 (1900).

Schmelzpunkt von 74—76° angegeben. Spätere Bearbeiter<sup>1)</sup> fanden aber den Schmp. 89—90°. Wir erhielten bei verschiedenen Ansätzen beide Schmelzpunkte. Es handelt sich also um zwei Formen. Ganz entsprechend fanden wir gelegentlich beim Methylester außer der von R. Kuhn<sup>2)</sup> beschriebenen Form vom Schmp. 117,5° eine zweite vom Schmp. 127—128°. Während sich der Äthylester in einigen Wochen zersetzte, ist eine Portion des Methylesters jetzt nach einem Jahr noch unverändert.

#### $\alpha$ ,p-Toluylsulfon-isobuttersäure-äthylester

Reiner als nach den Angaben von Troeger und Uhde<sup>3)</sup> aus dem Bromester im Einschmelzrohr (Ausbeute nicht angegeben) ließ sich der Ester durch 30-stündiges Sieden eines Gemisches von  $\alpha$ -Chlorisobuttersäureester (15 g) mit einem Überschuß von p-toluylsulfinsäurem Natrium<sup>4)</sup> (30 g) in 15 ccm Xylol am Steigrohr gewinnen. Nach dem Auswaschen des mit 50 ccm Äther versetzten Ansatzes mit Wasser, Trocknen usw. erschienen beim Verdunsten des Äthers vollkommen farblose, große Krystalle vom angegebenen Schmp. 79—80°. Durch erneutes Erhitzen der Mutterlauge (Xylol und Ausgangsester) mit dem Salz konnte der wohl durch zwei Schichtenbildungen gestörte Umsatz fortgeführt werden, wobei zur Homogenisierung 10 ccm abs. Alkohol zugefügt wurden. So erhielten wir 55% d. Th. Auch bei 30-stündigem Erhitzen im Wasserbad in der Druckflasche in Äthanol wurde keine höhere Ausbeute erreicht, trotzdem 80% des Chlors umgesetzt waren. Der Ester ist sehr leicht löslich in kaltem Benzol und Chloroform, schwerer in Essigester. Umzukristallisieren ist er aus Alkohol, Eisessig oder durch Eingießen einer Chloroformlösung in heißes Ligroin, in dem er auch in der Hitze schwer löslich ist.

#### Äthyliden-p-toluylsulfoxyd-p-toluylsulfon

Das analog der Vorschrift für die Umsetzung mit Benzylmercaptan von Fromm, Forster und v. Scherschewitzki<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> J. v. Braun u. E. Anton, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 148 Anm. (1929).

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 2246 (1928).

<sup>3)</sup> J. prakt. Chem. [2] **59**, 330 (1899).

<sup>4)</sup> Vgl. Anm. 1 auf S. 86. <sup>5)</sup> Liebigs Ann. Chem. **394**, 345 (1912).

aus 20 g Acetaldehyd und 113 g p-Thiokresol in 200 ccm Eisessig durch Einleiten von etwas Chlorwasserstoff erhaltene Acetaldehyd-di-p-toluylycercaptal wurde unter Rühren und Wasserkühlung durch Einfließenlassen einer Lösung von 180 g Kaliumpermanganat in 1½ Liter Wasser und 60 ccm konz. Schwefelsäure oxydiert. Der Braunstein wurde abgesaugt und ebenso wie das Filtrat mit Äther extrahiert. Beim Abdampfen des Äthers schied sich eine schön krystallisierte, weiße Substanz ab (10 g), die aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzpunkt 112—113° zeigte.

21,98, 43,98 mg Subst.: 47,84, 95,89 mg CO<sub>2</sub>, 11,13, 21,73 mg H<sub>2</sub>O.  
— 0,1470 g Subst.: 0,2176 g BaSO<sub>4</sub> (Asboth).

C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Ber. C 59,60	H 5,64	S 19,91
	Gef. „ 59,36, 59,53	„ 5,66, 5,53	„ 20,38

Das nicht krystallisierende restliche Öl wurde nochmals oxydiert und nun ein Körper vom Schmp. 108—109° erhalten, dessen Elementaranalyse (C, H, S) zwar auf das zu erwartende Disulfon stimmte, dessen Schmelzpunkt sich aber weder durch vielmaliges Umkrystallisieren, noch durch erneute Oxydation auf den von Fromm angegebenen von 156° bringen ließ, der, wie zu erwarten, über dem des Sulfoxyd-sulfons liegt.