

Aus dem Institut für Physiologische und Wehrchemie der Militär-  
ärztlichen Akademie, Berlin

## Über die Herstellung einiger Säuren, Ester und anderer Derivate. IV<sup>1)</sup>

Von F. Adickes

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. November 1942)

In dieser Mitteilung soll wieder über die Erfahrungen bei der Herstellung einer Anzahl von Säuren, Estern usw. berichtet werden, die für eigene Arbeiten, sowie für solche des Instituts benötigt wurden.

Noch nicht beschrieben waren der Myristoyl- und der Palmitoylmalonsäure-diäthylester nebst ihren Ketonderivaten und die  $\alpha$ -Diphenyl- $\alpha$ -fluoressigsäure-äthyl- und methyl-ester. Bei den schon bekannten Körpern handelt es sich um die Äthylester der Capryl-, Caprin-, Undecan-, Laurin- und Myristinsäure, den Laurinsäure- und Oxalsäure-isopropylester, den Maleinsäuredimethylester, die Äthylester der Propionyl-, Butyryl- und Valeryl-essigsäure, Dioxydiäthylsulfid-diacetat, Benzoessäuremethylester, 3-Oxycumaron-carbonsäure-2-äthylester, Pyrazolon-5 (bzw. 3)-carbonsäure-3 (bzw. 5)-äthylester,  $\alpha$ -Pyrrol-carbonsäureamid,  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril, Methyl- und Äthyl-nitrit.

Die von K. Freudenberg und W. Jakob<sup>2)</sup> kürzlich empfohlene Veresterung mit Acetylchlorid oder anderen Säurechloriden als Katalysator leistete bei verschiedenen Säuren ausgezeichnete Dienste und besticht durch die Einfachheit der

<sup>1)</sup> Mitt. III: J. prakt. Chem. [2] 150, 81 (1938).

<sup>2)</sup> Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1001 (1941).

Aufarbeitung und ausgezeichnete Ausbeuten. Doch auch bei der Maleinsäureesterherstellung aus Maleinsäureanhydrid führte die Anwendung dieses Katalysators zu einem den bekannten überlegenen Verfahren.

Bei der Herstellung des Palmitoyl-malonesters wurde wieder der von H. Lund<sup>1)</sup> erstmals präparativ angewandte Magnesium-malonester mit großem Vorteil statt Natrium-malonester benutzt.

Dank der guten Ausbeuten bei der Synthese sowie bei der Spaltung zum Methyl-pentadecylketon<sup>2)</sup> dürfte diese Reaktionsfolge einen präparativ vorteilhaften Weg zu den höheren Methylketonen darstellen.

Die Versuche sind folgendermaßen gegliedert: I.  $\beta$ -Ketosäureester, II. Veresterungen mit Acetylchlorid als Katalysator, III. Verschiedene Ester, Amide und Nitrile.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der I. G. Farbenindustrie A.-G. und der Württembergischen Gesellschaft der Wissenschaften habe ich für die mir früher gewährte wertvolle Unterstützung hier nochmals zu danken.

### I. $\beta$ -Ketosäureester

1. Propionyl-essigester, Butyryl- und Valerylessigester wurden nach den Angaben des Schrifttums<sup>3)</sup> aus Cyanessigester und den Alkyl-Magnesium-jodiden hergestellt. Bei der Destillation beobachtet man wir bei 8 mm etwa 30° höher als die Ketosäureester siedende Fraktionen, die die Zwischenstufe der  $\beta$ -Iminosäureester in allerdings nicht reinem Zustand enthielten. Durch 2-stündiges Schütteln mit 2 n-Essigsäure führten wir sie in die Ketosäureester über. Doch auch die stickstofffreien Fraktionen waren unrein, weshalb entgegen anderen Angaben keinesfalls auf die Reinigung über die Magnesium-Enolate der Ester nach J. Décombe verzichtet werden kann.

2. Palmitoyl-malonsäure-diäthylester. Zu nach H. Lund<sup>1)</sup> in Äther hergestelltem Äthoxymagnesiummalonester (0,4 Mol) werden 0,38 Mol Palmitoylchlorid (aus reinster Palmitin-

<sup>1)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 937 (1934).

<sup>2)</sup> F. Adickes, Beobachtungen bei einigen präparativen Arbeiten I. Erscheint demnächst.

<sup>3)</sup> J. Décombe, Ann. chim. (10) 18, 94 (1932); R. Willstätter u. Ch. H. Clarke, Ber. dtsch. chem. Ges. 47, 298 (1914); E. Blaise, C. R. Acad. Sciences 132, 978 (1901).

säure und reinstem Thionylchlorid), in 200 ccm abs. Äther gelöst, zugegeben und das Gemisch 4 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt. Dann wird mit 450 ccm 2 n-Schwefelsäure durchgeschüttelt und der wäßrige Teil nochmals ausgeäthert. Der nach dem Waschen, Trocknen und Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird im Eisschrank fest und aus Äthanol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 44—45°. Rohausbeute theoretisch (92% nach Umkrystallisation), während die Chlorionbestimmung im wäßrigen Teil nach 2-stündigem Erhitzen erst 88% Umsatz anzeigte. Beim Versuch der Destillation tritt auch im Hochvakuum (Sdp.<sub>0,5</sub> 198°) teilweise Zersetzung ein.

4,848 mg Subst.: 12,315 mg CO<sub>2</sub>, 4,530 mg H<sub>2</sub>O. — 3,532 mg Subst.: 4,130 mg AgJ.

C <sub>23</sub> H <sub>42</sub> O <sub>5</sub> (398,33)	Ber. C 69,35	H 10,64	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 22,64
	Gef. „ 69,30	„ 10,46	„ 22,44

Der Ester löst sich schon kalt leicht in Äther, Benzin, Chloroform, Äthanol und Amylalkohol, nicht dagegen in kaltem Methanol und Eisessig, in denen er in der Hitze jedoch leicht löslich ist. In Ameisensäure ist er auch in der Hitze schwer löslich. Mit Ferrichlorid in Alkohol gibt er intensive Enolreaktion. Durch Kochen mit konz. Salzsäure erhält man das Methyl-pentadecylketon<sup>1)</sup> in fast theoretischer Ausbeute. Halbseitige Verseifung und Decarboxylierung zum Palmitoyl-essigester gelang nicht. Mit alkoholischer Lauge tritt Esterspaltung zu Palmitinsäureester ein.

Wie zu erwarten, ließ sich der Ester nicht nach Meerwein und Ponndorf mit Aluminium-alkoholat oder -isopropylat zum Oxyester reduzieren. Aber auch katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Palladium oder Platin auf Trägersubstanzen trat in Alkohol bei gewöhnlichem Druck nicht ein. Ebensovienig gelang die Reduktion zum Oxyester mit amalgamiertem Aluminium in Äther in präparativ brauchbarer Weise.

Mit ammoniakalischem Kupferacetat erhält man in Äthanol das Kupferenolat des Esters, das aus Äthanol umkrystallisiert wurde. Hell bläuliches Krystallmehl vom Schmp. 60—61°.

4,990 mg Subst.: 11,690 mg CO<sub>2</sub>, 4,270 mg H<sub>2</sub>O. — 0,2338 g Subst.: 0,0208 g CuO. — 44,70 mg Subst.: 12,2 ccm n/10-Thiosulfat.

C <sub>48</sub> H <sub>92</sub> O <sub>10</sub> Cu (858,2)	Ber. C 64,32	H 9,63	Cu 7,11	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 20,99
	Gef. „ 63,94	„ 9,58	„ 7,41	„ 20,5

<sup>1)</sup> F. Adickes, Beobachtungen bei einigen präparativen Arbeiten, I. Erscheint demnächst.

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Esters wurde aus 2 g Ester, 1 g Base und 2 ccm konz. Salzsäure in 80 ccm Äthanol durch kurzes Erhitzen gewonnen. Umkrystallisation aus so viel Äthanol, daß beim Abkühlen bei 50° noch keine Trübung entsteht. Feine gelbe Nadeln vom Schmp. 52—53°.

4,891 mg Subst.: 10,505 mg CO<sub>2</sub>, 3,390 mg H<sub>2</sub>O. — 2,958 mg Subst.: 0,245 ccm N (20,5°, 763 mm). — 83,53 mg Subst.: 17,00 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vieböck und Schwappach).

C <sub>29</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> (578,4)	Ber. C 60,17	H 8,02	N 9,69	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 15,57
	Gef. „ 60,49	„ 8,01	„ 9,66	„ 15,27

3. Myristoyl-malonsäure-diäthylester. Der Ester wurde genau wie der Palmitoylmalonsäurediäthylester mit gleich guter Ausbeute hergestellt. Die allerletzte Reinigung geschieht hier am einfachsten durch Hochvakuumdestillation in kleinen Portionen. Sdp<sub>0,4</sub> 186° bis 187°. Noch nicht genügend gereinigter Ester zersetzt sich zum Teil bei der Destillation. Der Schmelzpunkt der farblosen Krystalle liegt bei 34—35° nach Sinterung bei 32°.

4,977 mg Subst.: 12,475 mg CO<sub>2</sub>, 4,630 mg H<sub>2</sub>O. — 23,19 mg Subst.: 7,49 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vieböck und Schwappach).

C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub> (370,3)	Ber. C 68,05	H 10,34	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 24,32
	Gef. „ 68,40	„ 10,41	„ 24,25

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Esters wurde ebenfalls wie unter 2. beschrieben, hergestellt. Schmelzpunkt der gelben Krystallnadeln 48—49°, nach Sinterung bei 46°.

5,170 mg Subst.: 11,220 mg CO<sub>2</sub>, 3,580 mg H<sub>2</sub>O. — 3,158 mg Subst.: 0,284 ccm N (24,5°, 764 mm). — 32,21 mg Subst.: 6,90 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vieböck und Schwappach).

C <sub>27</sub> H <sub>42</sub> O <sub>8</sub> N <sub>4</sub> (550,36)	Ber. C 58,87	H 7,69	N 10,18	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 16,36
	Gef. „ 59,21	„ 7,64	„ 10,38	„ 16,1

## II. Veresterungen mit Acetylchlorid als Katalysator

1. Das von K. Freudenberg und W. Jacob<sup>1)</sup> angegebene Verfahren wurde von uns zur Herstellung des Caprylsäure-äthylesters (84), Caprinsäure-äthylesters (89), Undecansäure-äthylesters (86), Laurinsäure-äthyl (97) und isopropylester (79), Myristinsäure-äthylesters (90) und des Benzoesäuremethylesters (75) mit gutem Erfolg, des Oxalsäureisopropylesters (20) und β,β'-Dioxydiäthyl-sulfiddiacetats (vgl. III., 2.) mit unbefriedigendem Erfolg angewendet. Ferner ließ sich so Maleinsäure-diäthylester aus dem Anhydrid mit Vorteil gewinnen. Bei geringer Reaktionsgeschwindigkeit ließen wir länger stehen, bis zu 12 Tagen, und wiederholten die Acetylchloridzugabe nach 2—3 Tagen 1—2-mal. Beim Oxalsäure-diiso-

<sup>1)</sup> K. Freudenberg u. W. Jacob, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, (1001 (1941)).

propylester sich auch so die Ausbeute nicht über 20% bringen und blieb andern Verfahren<sup>1)</sup> unterlegen. Bei den andern Estern erhielten wir nach fraktionierter Vakuumdestillation die oben in Klammer angegebenen Reinausbeuten in % der berechneten Mengen.

2. Maleinsäure-dimethylester. Der Versuch die Ausbeute von 79% d. Th. nach der Vorschrift von I. J. Rinkes<sup>2)</sup> (2-tägiges Stehenlassen der Säure mit dem doppelten Gewicht konz. Schwefelsäure im 20-fachen Gewicht Methanol unter Lichtausschluß, Abdestillieren des Methanols im Vakuum, Aufgießen auf Eis und Soda usw.) durch die Anwendung des von K. Freudenberg u. W. Jacob (a. a. O.) empfohlenen Veresterungskatalysators Acetylchlorid bei vermindertem Methanolverbrauch zu übertreffen, schlug fehl. Mit dem 8-fachen Gewicht Methanol und 4-mal 0,5% Acetylchlorid nach je 2 Tagen erhielten wir nach 10 Tagen eine Ausbeute von 53% d. Th., nach 18 Tagen mit 3-mal 0,5% Acetylchlorid am 1., 10. und 14. Tag 66% d. Th. Bei Anwendung von nur dem 4-fachen Methanalgewicht nach 4 Tagen sogar nur 30%.

Dagegen ist die Darstellung des Esters aus dem Maleinsäureanhydrid mittels Acetylchlorid billiger und besser als die bisherigen Methoden. Wir erhielten aus 100 g Anhydrid, 800 g Methanol bei 12-tägigem Stehenlassen im Dunkeln und je 0,5% Acetylchloridzugabe am 1., 4. und 8. Tag in verschiedenen Ansätzen eine Ausbeute von 85—92% d. Th., wobei noch die einfache Aufarbeitung direkt durch Destillation (nach Beseitigung des Methanols bei gewöhnlichem Druck dann im Wasserstrahlvakuum) ein weiterer Vorteil ist.

### III. Verschiedene Ester, Amide und Nitrile

Es handelt sich hier um die Herstellung von 1. Methyl- und Äthylnitrit, 2.  $\beta, \beta'$ -Dioxydiäthylsulfid-diacetat, 3. Diphenyl- $\alpha$ -fluor-essigsäure-äthylester, 4. 3-Oxycumaron-carbonsäure-2-äthylester, 5. 3-Methoxycumaron-carbonsäure-2-äthylester, 6. Pyrazolon-5 (bzw. 3)-carbonsäure-3(bzw. 5)-äthylester, 7.  $\alpha$ -Pyrrol-carbonsäure-amid, 8.  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril von denen 3. erstmalig hergestellt wurde.

1. Methyl- und Äthylnitrit. Die Möglichkeit mangelhafter Durchmischung und gefährlich plötzlicher Gasentwick-

<sup>1)</sup> Darstellungsversuche durch Umesterung des Dimethyl- oder Diäthylesters mit sauren oder basischen Katalysatoren brachten keine befriedigenden Ausbeuten. Die beste Ausbeute von 42% d. Th. ergab 14-tägiges Stehen der wasserfreien Säure bei Sättigung mit Chlorwasserstoff. Auch die Veresterung mit 100% Schwefelsäure nach Newman, J. Amer. chem. Soc. 63, 2431 (1941) versagte.

<sup>2)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 272 (1927).

lung<sup>1)</sup> der wäßrig-alkoholischen Natriumnitrit- und Schwefelsäure-Lösungen wurde durch die in Abb. 1 gezeichnete Einrichtung in ähnlicher Weise beseitigt, wie K. Ziegler<sup>2)</sup> das für die Darstellung wasserfreier Blausäure angegeben hat. Beim Auftropfen und beim Durchfließen des mit Tonscherben auf einer Filterplatte gefüllten Glasrohrstückes, das im Kolbenhals mittels eines Glasstabhakens an der Schlinge des einen Tropftrichterrohres hängt, findet automatisch die sichere Durchmischung statt.

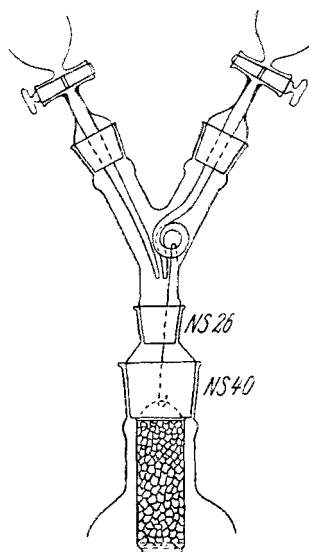


Abb. 1

2.  $\beta, \beta'$ -Dioxydiäthylsulfid-diacetat. Angenehmer als nach O. B. Helfrich u. E. Reid<sup>3)</sup> läßt sich der Ester aus Eisessig und  $\beta, \beta'$ -Dioxydiäthylsulfid<sup>4)</sup> gewinnen, da das entstehende Wasser aus dem Gleichgewicht abdestilliert und so die Umsetzung des sonst durch Destillation nicht abtrennbaren Alkohols vollständig werden kann.

50 g Dioxy-diäthylsulfid, 100 g Eisessig, 4-stündiges Sieden. Danach wurden Eisessig und Wasser durch Widmerkolonne abdestilliert und nochmals mit 75 g Eisessig

4 Stunden gekocht. Die Destillation im Vakuum ergab analysereinen Ester.

Durch Verwendung des neuerdings als Veresterungskatalysator empfohlenen Acetylchlorids<sup>5)</sup> die Erhitzungsdauer auf je 1 Stunde abzukürzen gelang nicht.

<sup>1)</sup> C. Weygand, Organisch chemische Experimentierkunst, S. 378 (Leipzig 1938).

<sup>2)</sup> K. Ziegler, Ber. dtsh. chem. Ges. 54, 110 (1921).

<sup>3)</sup> J. Amer. chem. Soc. 42, 1228 (1920).

<sup>4)</sup> Farbwerke vorm. Meister Lucius und Brüning, E.P. 154 907, F.P. 526 846, C. 1922, II, 638 und 1921, II, 558.

<sup>5)</sup> K. Freudenberg u. W. Jacob, Ber. dtsh. chem. Ges. 74, 1001 (1941).

3. Diphenyl- $\alpha$ -fluor-essigsäure-äthyl- und methylester<sup>1)</sup>. 9 g Diphenylchloroessigsäure-äthylester (r.  $\frac{1}{30}$  Mol)<sup>2)</sup> werden mit r. 3 Äquivalenten ( $\frac{1}{10}$  Mol) Silberfluorid (nach Bockemüller<sup>3)</sup>) gemischt mit Calciumfluorid hergestellt) in 50 ccm über Phosphorpentoxyd destilliertem Acetonitril 30 Stunden auf dem Wasserbad unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Licht am Rückflußkühler erhitzt. Das Salzmisch wird danach mit 100 ccm zugegebenem Chloroform gründlich digeriert, abfiltriert und nochmals mit 50 ccm Chloroform verrieben. Die Chloroform-Acetonitrillösung wird 2-mal mit 50 ccm Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel löst man den Ester am besten durch Zugabe kleiner Mengen Alkohol in der Hitze, die man jeweils abgießt, bis nur noch ein dunkler schwer löslicher Rückstand bleibt. Der Ester ist schon kalt sehr leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton, Essigester, Eisessig. Nicht ganz so leicht in Methanol, Äthanol und Petroläther. Zum Umkrystallisieren eignet sich auch eine Mischung von Aceton und Petroläther. Der unreine Ester aus den Mutterlaugen wird am leichtesten durch Hochvakuumdestillation und erneutes Umkrystallisieren gereinigt. Ausbeute 63% d. Th. Schmp. 33—34°. Sdp.<sub>0,1</sub> 114—116°.

5,511, 4,728 mg Subst.: 15,020, 12,900 mg CO<sub>2</sub>, 3,020, 2,580 mg H<sub>2</sub>O.  
 — Fluorbest. nach Cadenbach<sup>4)</sup> 0,2371 g Subst.: 4,63 ccm  $\frac{1}{5}$ -NaOH. —  
 28,62 mg Subst.: 6,50 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vieböck und Schwappach).  
 C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>F (258,12) Ber. C 74,39 H 5,86 F 7,36 OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 17,45  
 Gef. „ 74,36, 74,44 „ 6,13, 6,11 „ 7,42 „ 17,05

Beim Versuch die freie Säure durch Verseifung des Esters mit 2n-Natronlauge bei Raumtemperatur oder durch Kochen mit konz. Salzsäure zu erhalten entstand Benzilsäure. Verseifungsversuche mit siedender konz. Ameisensäure, kalter 40%-iger Flußsäure oder kalter konz. Salzsäure blieben ohne Wirkung. Eiskalte konz. Schwefelsäure führte zu weitgehender Zersetzung. Mit heißer Jodwasserstoffsäure entstand Diphenyl-essigsäure. Das Fluor wird also in diesem Ester überraschend leicht abgespalten.

<sup>1)</sup> Vgl. auch F. Adickes u. V. Krawczyk, Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 1391 (1941).

<sup>2)</sup> F. Adickes, J. prakt. Chem. [2] 150, 91 (1938).

<sup>3)</sup> W. Bockemüller, Organische Fluorverbindungen, Stuttgart 1936 S. 40.

<sup>4)</sup> G. Cadenbach, Angew. Chem. 46, 130 (1933).

Diphenylfluoressigsäure-methylester: 2 g Äthylester wurden in 10 ccm Methanol mit 5 Tropfen konz. Schwefelsäure durch 48-stündiges Kochen umgeestert. Nach Aufgießen auf Eis, Ausäthern, Waschen, mit Bicarbonat usw. erhielt man ein Öl, das nach 3 Jahren krystallisierte. Nach Sublimation<sup>1)</sup> bei 140° im Hochvakuum schmolzen die farblosen Krystalle bei 63—64°. (Sinterg. 60°).

4,505 mg Subst.: 12,145 mg CO<sub>2</sub>, 2,280 mg H<sub>2</sub>O. — 40,74 mg Subst.: 10,18 ccm n/10-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Vieböck und Schwappach). — 130,05 mg Subst.: 36,59 mg CaSO<sub>4</sub> (nach Zersetzung mit wäßrig alkoholischer NaOH. Statt H<sub>2</sub>O wurde mit Ausnahme der letzten Waschwässer bei Raumtemperatur gesättigte CaF<sub>2</sub>-Lösung verwendet, die nach Zusatz von Tierkohle klar filtrierbar war).

C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> F (244,1)	Ber. C 73,74	H 5,37	OCH <sub>3</sub> 12,71	F 7,78
	Gef. „ 73,55	„ 5,66	„ 12,92	„ 7,85

4. 3-Oxy-cumaron-carbonsäure-2-äthylester. Bei der Synthese dieses Esters durch innere Esterkondensation des Phenoxyessigsäure-o-carbonsäure-diäthylesters ließ sich die Ausbeute von den 60 bis 70% d. Th. der Schriftumsangaben<sup>2)</sup> auf 78—85% d. Th. steigern, wenn man pulverisiertes metallisches Kalium in Äther oder Benzol als Kondensationsmittel verwandte oder auch alkoholfreies Kaliumäthylat in Äther.

5. 3-Methoxy-cumaron-carbonsäure-2-äthylester läßt sich durch Methylieren des Vorigen mit Diazomethan quantitativ gewinnen, während die Methylierung mit Dimethylsulfat<sup>3)</sup> unter 40% Ausbeute liefert.

6. Pyrazolon-5 (bzw. 3) carbonsäure-3 (bzw. 5) äthylester. Bei der Darstellung aus Oxalessigester und Hydrazin verlief die Estergewinnung aus den Mutterlaugen und die Reinigung durch Umkrystallisation nicht so günstig wie beschrieben<sup>4)</sup>. Durch allerdings langsame Sublimation im Hochvakuum bei der Temperatur des siedenden Xylols wurde der Ester sowohl rein erhalten, wie auch aus den tiefbraunen Rückständen der Mutterlaugen noch leicht gewonnen.

Zur Sublimation von Mengen von 5—8 g im Vakuum (oder im Gasstrom) läßt sich sehr gut ein Trockenapparat (Trockenpistole) benutzen, wenn man ein offenes Glasschiff nimmt und für schwer sublimierende Substanzen einen in die abschließende Normalschliffkappe eingeschmolzenen Kühler verwendet, der direkt über das Schiffchen zu liegen kommt<sup>1)</sup>.

7. α-Pyrrol-carbonsäure-amid. Bei der Darstellung durch Hitzezersetzung von schleimsaurem Ammonium schied sich entgegen

<sup>1)</sup> F. Adickes, Die chemische Technik 15, 173 (1942).

<sup>2)</sup> P. Friedländer, Ber. dtsch. chem. Ges. 32, 1868 (1899); K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. 393, 352 (1912).

<sup>3)</sup> K. v. Auwers, Liebigs Ann. Chem. 393, 356 (1912).

<sup>4)</sup> R. v. Rhothenburg, J. prakt. Chem. [2] 51, 53 (1895).



früheren Angaben<sup>1)</sup> die Hauptmenge des Amids im Destillat als fester Körper ab, während es kaum lohnte vorschriftsgemäß die wäßrige Lösung aufzuarbeiten, da aus ihr aus 200 Ansätzen zu 20 g kaum 1 g gewonnen werden konnte.

8.  $\alpha$ -Hydroxylamino-isobuttersäure-nitril<sup>2)</sup>. Wir erhielten folgendermaßen eine um rund  $\frac{1}{3}$  bessere Ausbeute: 100 g Acetoxim werden in 84 g = 120 ccm wasserfreier Blausäure und 16 ccm Wasser mit 0,5 ccm Pyridin gelöst, 2 Tage bei 4° und 2 Tage bei Raumtemperatur verschlossen stehen gelassen. Dann wird mit dem doppelten Volumen Äther versetzt und in Aceton-Kohlensäureschnee abgekühlt. Es scheiden sich 40 g reines Nitril ab.

Das unumgesetzte Acetoxim wurde nach Abdestillieren des Äthers und der Blausäure durch Kolonne durch Destillation unter vermindertem Druck zurückgewonnen, was besser als durch die Extraktion mit Petroläther (Münch) gelingt.

Es ist unklar, warum die unumgesetzten Komponenten nicht zur weiteren Umsetzung zu bringen sind, da die Reaktion im Filtrat der ersten Abscheidung (bei einem Ansatz ohne Ätherzusatz) bei erneutem Zusatz von Acetoxim und Blausäure offenbar ungehemmt weiter geht<sup>3)</sup>.

---

<sup>1)</sup> H. Schwanert, Liebigs Ann. Chem. 116, 269 (1860); G. L. Ciamician u. P. Silber, Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 104 (1884).

<sup>2)</sup> 1. Stufe der Porphyrindin-synthese R. Kuhn u. W. Franke, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1535 (1935); Münch, Ber. dtsch. chem. Ges. 29, 62 (1896); v. Miller u. Plöchl, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2070 (1892).

<sup>3)</sup> Aus 20 g Acetoxim 5 g 1. Abscheidung. Nach Zusatz von 10 g Acetoxim usw. zum Filtrat weitere 6 g als 2. Abscheidung. Zusammen 11 g statt der sonst zu erwartenden 12 g.