

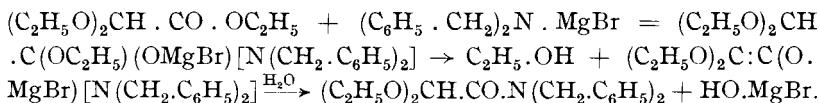
297. Helmuth Scheibler, Willy Beiser, Heinz Cobler und Anton Schmidt: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffes, VIII. Mitteil.: Über einige Derivate der Diäthoxy-essigsäure und ihre Eignung zur Kohlenoxyd-acetal-Spaltung.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juli 1934)

Bei der Umsetzung von Diäthoxy-essigsäure-äthylester mit Natriumäthylat¹⁾ sowie mit Diäthylamino-magnesiumbromid²⁾ hatte es sich gezeigt, daß das durch Spaltung der Kohlenstoffkette gebildete Kohlenoxyd-diäthylacetal sehr leicht mit dem gleichzeitig abgespaltenen Äthylalkohol in Reaktion tritt. Hierbei entstehen durch Zusammenschluß von 2 bzw. 3 Mol. Kohlenoxyd-acetal mit je 1 Mol. Äthylalkohol Pentaäthoxy-äthan und Heptaäthoxy-propan. Dieser Umstand ließ es als wünschenswert erscheinen, für die Gewinnung des monomolekularen Kohlenoxyd-acetals solche Derivate der Diäthoxy-essigsäure zu verwenden und die Reaktions-Bedingungen so zu wählen, daß eine Abspaltung von Äthylalkohol im Verlaufe der zur Kohlenoxyd-acetal-Spaltung führenden Reaktionen ausgeschlossen schien.

Bei der Umsetzung von Diäthoxy-essigsäure-äthylester mit Diäthylamino-magnesiumbromid war die Beobachtung gemacht worden, daß Diäthylamin, also ein sekundäres Amin, indifferent gegenüber Kohlenoxyd-acetal ist. Es wurde daher versucht, verschiedene sekundäre Amine auf Diäthoxy-essigester einwirken zu lassen, um die Dialkylamide der Diäthoxy-essigsäure³⁾ herzustellen, die an Stelle des Diäthoxy-essigsäure-äthylesters für die Kohlenoxyd-acetal-Spaltung Verwendung finden sollten. Es zeigte sich aber, daß sich die Dialkylamide unter den üblichen Bedingungen nicht bilden. Die Darstellung von Diäthoxy-essigsäure-dimethylamid gelang jedoch durch Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 100° in Gegenwart von Chlorcalcium, das als alkohol-bindendes Mittel diente. Diäthoxy-essigsäure-dibenzylamid konnte auch auf diesem Wege nicht erhalten werden. Erst als Diäthoxy-essigester mit Dibenzylamino-magnesiumbromid in Reaktion gebracht wurde, gelang die Umsetzung. Beim Kochen in benzolischer Lösung trat Abspaltung von Äthylalkohol ein, und bei der Zersetzung der zurückbleibenden Organo-magnesiumverbindung wurde das Dibenzylamid erhalten:



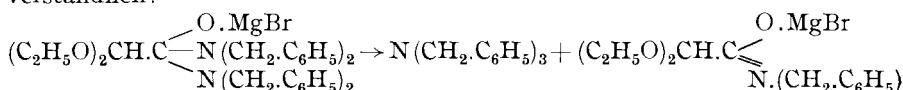
Das Dimethylamid, sowie das Dibenzylamid wurden nun mit Dimethylamino-magnesiumbromid bzw. Dibenzylamino-magnesiumbromid in Reaktion gebracht. Nachdem der Äther, sowohl der als Lösungsmittel verwandte als auch der konstitutionell gebundene, entfernt worden war, wurden die Reaktionsprodukte der trocknen Destillation im Vakuum unter-

¹⁾ H. Scheibler, W. Beiser u. W. Krabbe, Journ. prakt. Chem. [2] **133**, 131 [1932]. ²⁾ H. Scheibler u. A. Schmidt, B. **66**, 501 [1933].

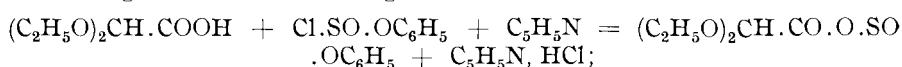
³⁾ Das Piperidid der Diäthoxy-essigsäure ist von A. Wohl u. M. Lange aus dem Äthylester durch Erhitzen mit Piperidin unter allmählichem Abdestillieren des Alkohols erhalten worden; s. B. **41**, 3614 [1908].

worfen, wobei die niedrigsiedenden Destillate in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage kondensiert wurden. Bei dem mit dem Dimethylamid durchgeführten Versuch ging eine beim Aufbewahren im offenen Gefäß krystallinisch erstarrende Verbindung vom Schmp. 134° über. Die Äthoxyll-Bestimmung nach Zeisel fiel völlig negativ aus, und bei der Verseifung wurde nicht Dimethylamin, sondern Ammoniak abgespalten. Die erhaltene Verbindung ist demnach durch eine weitgehende Zersetzung aus Diäthoxy-essigsäure-dimethylamid gebildet worden. Nach der analytischen Untersuchung kommt Glyoxylsäure-amid mit 3 Mol. Krystallwasser OCH₂.CO.NH₂, 3 H₂O in Frage. Bei der Entstehung dieser Verbindung aus einem Derivat der Diäthoxy-essigsäure müßte Diäthyläther abgespalten worden sein. In der Tat konnte dieser in dem niedrig siedenden, mit flüssiger Luft kondensierten Destillat neben Dimethylamin dadurch nachgewiesen werden, daß letzteres durch Phthalsäure-anhydrid in Gegenwart von Chinolin gebunden und dann der reine Diäthyläther abdestilliert wurde.

Bei dem Versuch mit Diäthoxy-essigsäure-dibenzylamid wurde kein niedrig siedendes Destillat erhalten, sondern eine höher als Dibenzylamin, aber niedriger als Diäthoxy-essigsäure-dibenzylamid siedende Verbindung, die krystallinisch erstarrte und sich als Tribenzylamin erwies. Die Entstehung dieses tertiären Amins aus dem Reaktionsprodukt von Diäthoxy-essigsäure-dibenzylamid mit Dibenzylamino-magnesiumbromid ist leicht verständlich:



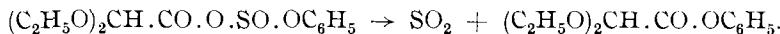
Die Dialkylamide der Diäthoxy-essigsäure haben sich also als nicht geeignet zur Kohlenoxyd-acetal-Spaltung erwiesen. Wie früher festgestellt wurde, ist der Äthylester brauchbar, doch gibt der im Laufe der Umsetzung abgespaltene Äthylalkohol zu Nebenreaktionen Veranlassung. In der Annahme, daß der Phenylester ein anderes Verhalten zeigen könnte, wurde versucht, Diäthoxy-essigsäure-phenylester darzustellen. Erst nach vielen vergeblichen Bemühungen ist es gelungen, ein brauchbares Verfahren zu seiner Gewinnung auszuarbeiten. Leider läßt sich Diäthoxy-acetyl-chlorid nicht darstellen, weil die eine der beiden an das gleiche Kohlenstoffatom gebundene Äthoxygruppen sofort mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid unter Substitution durch ein Chloratom reagiert⁴⁾. Läßt man dagegen auf die ätherische Lösung der Diäthoxy-essigsäure in Gegenwart von überschüssigem Pyridin zunächst Thionylchlorid und dann Phenol einwirken, so erhält man den Phenylester, doch ist er nach dieser Methode schwer zu reinigen. Erst bei Verwendung von Phenyl-schwefligsäure-chlorid⁵⁾, das auf die ätherische Lösung der Säure in Gegenwart von Pyridin zur Einwirkung gebracht wurde, erhielt man ein günstiges Resultat. Die Umsetzung vollzieht sich in folgender Weise:



⁴⁾ B. Mylo, B. 44, 3213 [1911]; Blaise u. Picard, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 960 [1912]; Bull. Soc. chim. France [4] 11, 539 [1912].

⁵⁾ P. Carré u. D. Libermann, C. 1934, I 414.

unter Abspaltung von Schwefeldioxyd beim Erwärmen der ätherischen Lösung wird alsdann der Phenylester gebildet:

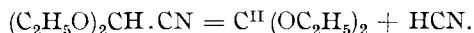


Da der Ester sehr empfindlich gegenüber Säuren ist, so wurde er durch Behandlung mit Methyljodid von beigemengtem Pyridin befreit.

Bei der Umsetzung des Phenylesters mit Diäthylamino-magnesiumbromid wurde Diäthoxy-essigsäure-diäthylamid erhalten. Es handelt sich also um den analogen Reaktionsverlauf wie bei der Einwirkung von Dibenzylamino-magnesiumbromid auf den Äthylester. Als Hauptprodukt der Reaktion entsteht aber eine nicht destillierbare, bei höherer Temperatur sich zersetzende Masse, die vielleicht durch Vereinigung von Phenol mit einem Polymerisationsprodukt des Kohlenoxyd-acetals entstanden ist in entsprechender Weise wie sich durch Einwirkung von 1 Mol Äthylalkohol auf 3 Mole Kohlenoxyd-diäthylacetal Heptaäthoxy-propan bildet²⁾.

Ferner konnte monomeres Kohlenoxyd-diäthylacetal in den zur Hauptsache aus Diäthylamin bestehenden Anteilen, nachdem es durch Verseifung mit verd. Lauge in Formiat übergeführt worden war, durch Reduktion von Quecksilberchlorid-Lösung nachgewiesen und nach der Methode von Franzen und Greve⁶⁾ als Kalomel quantitativ bestimmt werden. In dieser Weise wird man Kohlenoxyd-acetal als Spaltprodukt der Derivate der Diäthoxy-essigsäure auch noch in manchen anderen Fällen nachweisen können.

Anschließend an diese Versuche soll auch das Diäthoxy-acetonitril beschrieben werden, das ebenso wie Gluconsäurenitril unter Abgabe von Cyanwasserstoffsäure spaltbar ist⁷⁾, wobei sich als weiteres Reaktionsprodukt zunächst Kohlenoxyd-diäthylacetal bilden sollte:



Beschreibung der Versuche⁸⁾.

Diäthoxy-essigsäure-dimethylamid (C.).

Zu 10.6 g (0.06 Mol) Diäthoxy-essigester, die sich zusammen mit 5 g entwässertem Chlorcalcium in einem Einschlußrohr befanden, gab man unter Kühlung des Rohres mit einer Eis-Kochsalz-Kältemischung 8.1 g (0.18 Mol) wasser-freies, gleichfalls stark gekühltes Dimethylamin durch einen mit Kühlmantel umgebenen Tropftrichter. Das zugeschmolzene Rohr blieb zunächst 15 Stdn. bei 15—20° stehen, dann wurde es 4 Stdn. in der Wasserbad-Kanone auf 100° erwärmt und schließlich noch 2 Tage bei 15—20° aufbewahrt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde mit Äther versetzt und, ohne zu filtrieren, in einen Fraktionierkolben gegossen. Nach dem Verdampfen des Dimethylamins und Äthers wurde unter verminderter Druck über dem Chlorcalcium abdestilliert, wobei die Temperatur des Ölbades auf 130° gesteigert wurde. Beim nochmaligen Destillieren ging das Dimethyl-

⁶⁾ vergl. Beilstein, Handb. d. Organ. Chemie (4. Aufl.), II, 234.

⁷⁾ A. Wohl, B. 26, 730 [1893], 32, 3666 [1899].

⁸⁾ Die mit (C.) bezeichneten Versuche sind von H. Cobler, die mit (S.) von A. Schmidt, die mit (B.) von W. Beiser ausgeführt worden.

amid bei 105° /12 mm als farblose Flüssigkeit über. Die Ausbeute betrug 5.3 g = 50.5% d. Th.

3.329 mg Sbst.: 0.235 ccm N (22° , 761 mm).

$C_8H_{17}O_3N$ (175.15). Ber. N 8.00. Gef. N 8.18.

Einwirkung von Dimethylamino-magnesiumbromid auf Diäthoxy-essigsäure-dimethylamid (C.).

Zu einer ätherischen Lösung von Äthyl-magnesiumbromid, die aus 2.4 g Magnesium (0.10 At.) und 16.4 g (0.15 Mol) Äthylbromid frisch bereitet worden war, fügte man allmählich unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz-Mischung eine ebenfalls gekühlte, ätherische Lösung von 5.0 g (0.11 Mol) Dimethylamin hinzu. Nach 15-stdg. Stehen wurde zur Beendigung der Äthan-Entwicklung einige Std. am Rückflußkühler gekocht, dann das überschüssige Dimethylamin und Äthylbromid zusammen mit dem Äther, der mehrfach erneuert wurde, mit der Wasserstrahl-Luftpumpe bei zwischen geschaltetem Chlorcalcium-Turm abgesaugt. Das Reaktionsprodukt wurde wieder mit Äther überschichtet und eine ätherische Lösung von 12.3 g (0.07 Mol) Diäthoxy-essigsäure-dimethylamid zugegeben. Nach 6-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Äther abdestilliert, zuletzt unter 12 mm Druck bei 100° Badtemperatur. Das Reaktionsgefäß wurde hierauf mit einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage verbunden. Unter 12 mm Druck ging bei 170° Badtemperatur ein niedrig siedendes Destillat über, das sich in der Vorlage kondensierte. Bei der Steigerung der Temperatur auf 200° trat Zersetzung des Rückstandes im Reaktionsgefäß ein. Das Destillat bestand aus einer niedrig siedenden Flüssigkeit, die nach Dimethylamin roch, und aus farblosen Krystallen. Bei nochmaliger Destillation blieben diese zurück (1.1 g); sie waren hygroskopisch, ließen sich aus Alkohol umkrystallisieren (1.0 g) und hatten den Schmp. 134° . Beim Erwärmen mit Natronlauge trat Ammoniak-Entwicklung ein. Die im Vakuum-Exsiccator über Phosphorpentooxyd bei 15–20° längere Zeit aufbewahrte Substanz zeigte beim Trocknen über Phosphorpentooxyd im Hochvakuum bei 78° einen Gewichtsverlust von etwa 10%. Die bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurde analysiert:

4.609 mg Sbst.: 3.200 mg CO₂, 2.670 mg H₂O. — 3.165 mg Sbst.: 0.305 ccm N (20° , 754 mm).

$C_2H_9O_5N$ (127.08). Ber. C 18.89, H 7.14, N 11.02.

Gef., 18.94, , 6.48, , 11.14.

Die Äthoxyl-Bestimmung fiel vollständig negativ aus. Nach den Analysen handelt es sich vielleicht um Glyoxylsäure-amid mit 3 Mol. Krallwasser, CHO.CO.NH₂, 3 H₂O, das durch weitgehende Zersetzung aus Diäthoxy-essigsäure-dimethylamid entstanden ist. Hierbei wird auch Diäthyläther abgespalten. Er wurde in dem niedrig siedenden Destillat dadurch nachgewiesen, daß dieses mit Chinolin und Phthalsäure-anhydrid versetzt und dann nach mehrstdg. Stehen der von Dimethylamin befreite Äther bei 100° Badtemperatur in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage abdestilliert wurde. Beim Destillieren unter normalem Druck wurde bei 34° etwa 1 ccm einer Flüssigkeit erhalten mit allen Eigenschaften des Diäthyläthers.

Diäthoxy-essigsäure-dibenzylamid (C.).

Bei dem Versuch, das Dibenzylamid in analoger Weise wie das Diäthylamid darzustellen (s. o.) wurden die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückgehalten. Dagegen führte die Umsetzung von Dibenzylamino-magnesiumbromid mit Diäthoxy-essigester zum Ziel: Zu einer aus 13 g (0.12 Mol) Äthylbromid und 1.8 g (0.08 At.) Magnesium hergestellten ätherischen Äthylmagnesiumbromid-Lösung gab man 15.7 g (0.08 Mol) Dibenzylamin und dampfte nach Zusatz von Benzol den Äther im Wasserbade ab. Dann fügte man 14.1 g (0.08 Mol) Diäthoxy-essigester hinzu und erwärme 4 Stdn. zum Sieden am Rückflußkühler. Nach 15-stdg. Aufbewahren wurden die Organo-magnesium-Verbindungen durch Zugabe der eben ausreichenden Menge Wasser unter Kühlung mit Eis und darauf folgendes Erwärmen zersetzt und dann soviel entwässertes Natriumsulfat zugegeben, bis das Wasser gebunden war und die benzolische Lösung abgetrennt werden konnte. Das Lösungsmittel wurde abgedampft und unverbrauchter Ester und nicht in Reaktion getretenes Dibenzylamin unter 12 mm Druck abdestilliert. Aus dem ölichen Rückstand schied sich nach kurzem Aufbewahren eine geringe Menge von farblosen Krystallen ab. Durch Zusatz von Petroläther wurde die Abscheidung vervollständigt. Nach dem Filtrieren und Abdampfen des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum destilliert. Das als hellgelbes Öl erhaltene Dibenzylamid siedete bei 168–170°/1 mm. Die Ausbeute betrug 6.5 g = 26 % d. Th.

3.538 mg Sbst.: 0.137 ccm N (24°, 761 mm).

$C_{20}H_{25}O_3N$ (327.21). Ber. N 4.28. Gef. N 4.46.

Einwirkung von Dibenzylamino-magnesiumbromid auf Diäthoxy-essigsäure-dibenzylamid (C.).

Zu einer ätherischen Lösung von Äthyl-magnesiumbromid, die aus 1.0 g (0.043 At.) Magnesium und 7.1 g (0.065 Mol) Äthylbromid frisch bereitet war, fügte man allmählich eine ätherische Lösung von 8.5 g (0.043 Mol) Dibenzylamin hinzu. Dann wurde am Rückflußkühler bis zur Beendigung der Äthan-Entwicklung erwärmt und hierauf eine ätherische Lösung von 9.8 g (0.03 Mol) Diäthoxy-essigsäure-dibenzylamid zugegeben. Nach 3-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade und 1-tägigem Aufbewahren bei 15–20° wurden Äther und überschüssiges Äthylbromid unter 12 mm Druck bei 50° Badtemperatur vollständig abgedampft. In einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage wurde bei weiterem Erwärmen kein niedrig siedendes Destillat mehr kondensiert, auch nicht, als nach Zugabe von weiteren 15 g Dibenzylamin auf 200° (Badtemperatur) erwärmt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde mit wenig Wasser unter Eiskühlung zersetzt, Äther zugegeben und dann das Wasser mit entwässertem Natriumsulfat vollständig gebunden. Die abgegossene ätherische Lösung wurde eingedampft und der Rückstand unter verminderter Druck destilliert. Nach einem von 170–180°/13 mm siedenden, aus Dibenzylamin bestehenden Vorlauf ging bei 230°/13 mm eine höher siedende Fraktion über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrte. Nach dem Umlösen aus Petroläther wurden 5 g farbloser, würfel-ähnlicher Krystalle vom Schmp. 92° erhalten.

4.505 mg Sbst.: 14.505 mg CO_2 , 2.950 mg H_2O . — 2.949 mg Sbst.: 0.137 ccm N (25°, 749 mm).

$C_{21}H_{21}N$ (287.18). Ber. C 87.75, H 7.37, N 4.88.

Gef., 87.81, , 7.33, , 5.24.

Nach der Analyse und den physikalischen Eigenschaften handelt es sich um Tribenzylamin.

Diäthoxy-essigsäure-phenylester (S.).

1. Versuch: Zu einer alkohol. Lösung von 17.6 g (0.1 Mol) Diäthoxy-essigsäure-äthylester gab man eine alkohol. Lösung von 4.0 g (0.1 Mol) Natronlauge und ließ 15 Stdn. bei 15—20° stehen. Dann wurde der Alkohol unter verminderter Druck verdampft, das zurückbleibende Natriumsalz der Diäthoxy-essigsäure mit Äther überschichtet und eine ätherische Lösung von 4.9 g (0.05 Mol) konz. Schwefelsäure unter guter Kühlung und Umschütteln allmählich zugesetzt. Um eine gründliche Zerkleinerung der Salzmasse zu erreichen, wurden einige Glasperlen in den Kolben gegeben und zeitweise umgeschüttelt. Nach 15-stdg. Aufbewahren wurde die so erhaltene ätherische Lösung der Diäthoxy-essigsäure mit 9.8 g (0.125 Mol) Pyridin versetzt und unter guter Kühlung zunächst 11.9 g (0.1 Mol) Thionylchlorid und dann 9.4 g (0.1 Mol) Phenol zugegeben. Trotz mehrfacher Destillation gelang es nicht, eine völlige Trennung des gebildeten Diäthoxy-essigsäure-phenylesters von nicht in Reaktion getretenem Phenol durchzuführen (Gef. C 65.68, H 7.80).

2. Versuch: Zu der ätherischen Lösung von 14.8 g (0.1 Mol) Diäthoxy-essigsäure (s. o.) und 9.8 g (0.125 Mol) Pyridin wurde unter Eiskühlung und mechanischem Rühren die ätherische Lösung von 17.6 g (0.1 Mol) Phenyl-schwefligsäure-chlorid langsam zutropfen gelassen. Dann wurde noch ungefähr 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Schwefeldioxyd-Entwicklung beendet war, die ätherische Lösung von dem entstandenen Niederschlag zunächst abdekantiert, dann filtriert und unter verminderter Druck eingeengt, bis aller Äther und der größte Teil des Pyridins entfernt waren. Um die letzten Reste von Pyridin zu binden, wurde der Rückstand mit 4.2 g (0.03 Mol) Jodmethyl versetzt und über Nacht an einem kühlen Ort stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde mit Petroläther verdünnt, wobei Pyridin-Jodmethylat vollständig ausfiel. Nach dem Abfiltrieren und Einengen der petrolätherischen Lösung wurde im Vakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf, von 110—115°/13 mm siedend, ging der Diäthoxy-essigsäure-phenylester bei 150—152°/13 mm über. Ausbeute: 13.8 g = 61.1% d. Th.

5.169 mg Sbst.: 12.100 mg CO₂, 3.290 mg H₂O.

C₁₂H₁₆O₄ (224.13). Ber. C 64.25, H 7.20.

Gef. „, 63.84, „, 7.12.

Einwirkung von Diäthylamino-magnesiumbromid auf Diäthoxy-essigsäure-phenylester (S.).

Zu einer ätherischen Lösung von Äthyl-magnesiumbromid, die aus 1.8 g (0.075 At.) Magnesium und überschüssigem Äthylbromid bereitet worden war, fügte man allmählich eine ätherische Lösung von 7.3 g (0.1 Mol) Diäthylamin. Zur Beendigung der Äthan-Entwicklung wurde noch einige Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde der Äther verdampft und überschüssiges Äthylbromid und Diäthylamin möglichst vollständig mit der Wasserstrahl-Luftpumpe bei 50° Badtemperatur abgesaugt. Das zurückbleibende Diäthylamino-magnesiumbromid wurde wieder mit Äther überschichtet und dazu eine ätherische Lösung von 11.2 g (0.05 Mol) Diäthoxy-essigsäure-phenylester allmählich durch den Rückflußkühler zugegeben. Nach 4-stdg. Kochen wurden der Äther und das bei der Reaktion entstandene Diäthylamin abdestilliert und dann das in einem Ölbad be-

findliche Reaktionsgefäß mit 2 hintereinander geschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Vorlagen verbunden. Bei allmählicher Steigerung der Badtemperatur bis auf 200° wurde unter 14 mm Druck im Verlaufe von 6 Stdn. ein Destillat erhalten, das in eine bei $15-20^{\circ}$ (14 mm) siedende Fraktion (6.1 g) und einen hochsiedenden Anteil (1.1 g) zerlegt wurde. Der nach der Destillation im Reaktionsgefäß verbliebene Rückstand wurde mit Wasser behandelt und mit Chloroform extrahiert. Beim Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein dunkelgefärbtes Öl (11 g), das mit dem hochsiedenden Destillat vereinigt wurde. Beim Destillieren unter verminderter Druck ging bei $128-129/16$ mm eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit von schwach amin-artigem Geruch über (3.3 g). Um vielleicht noch vorhandenes Phenol abzutrennen, wurde in ätherischer Lösung mit verd. Natronlauge durchgeschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. Die nochmals destillierte Substanz wurde analysiert (C 60.86, H 9.62, N 5.65). Es handelt sich wahrscheinlich um ein Gemisch von Diäthoxy-essigsäure-diäthylamid (C 59.06, H 10.42, N 6.89) mit Diäthoxy-essigsäure-phenylester.

Der dunkel gefärbte Destillations-Rückstand zersetzte sich bei dem Versuch, ihn bei höherer Temperatur zu destillieren. Hierdurch mußte eine weitere Untersuchung dieses, die Hauptmenge der Reaktionsprodukte ausmachenden Anteils unterbleiben.

Die niedrig siedenden Anteile wurden in Äther gelöst und mehrere Stdn. mit *n*-Natronlauge geschüttelt. Nach mehrmaligem Auswaschen der ätherischen Lösung mit Wasser enthielt diese nur noch Diäthylamin. Der Rest der Base, der von der wäßrig-alkalischen Lösung aufgenommen worden war, wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade entfernt. Die Lösung wurde dann im Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt und der Formiat-Gehalt nach Franzen und Greve bestimmt.

25 ccm Lösung lieferten 0.3566 g Hg_2Cl_2 , die Gesamtmenge also 1.4264 g Hg_2Cl_2 , entspr. 0.2054 g Natriumformiat oder 0.3081 g Kohlenoxyd-diäthylacetal.

Eine geringe Menge der Quecksilberchlorid reduzierenden Substanz ist ferner noch in dem in der Hauptsache aus Äther und Diäthylamin bestehenden Destillat enthalten, das nach Beendigung des Umsatzes von Diäthoxy-essigsäure-phenylester mit Diäthylamino-magnesiumbromid erhalten wurde.

25 ccm der alkalischen Lösung lieferten 0.0400 g Hg_2Cl_2 , die Gesamtmenge also 0.1600 g Hg_2Cl_2 , entspr. 0.0230 g Natriumformiat oder 0.0346 g Kohlenoxyd-diäthylacetal.

Diäthoxy-acetonitril (B.).

29.4 g (0.2 Mol) Diäthoxy-acetamid und 40 g Chinolin wurden unter Rühren in einem weithalsigen Kolben bei 90° Badtemperatur allmählich mit 56.0 g (0.5 Mol) Phosphorpentoxyd versetzt, das mit Chinolin zu einem dicken Brei verrührt worden war. Die Reaktionsdauer betrug 12 Stdn. Dann wurden die flüssigen Anteile von einer zähen Masse, die sich abgeschieden hatte, abgegossen und erstere nochmals 5 Stdn. mit 20 g Phosphorpentoxyd verrührt. Nach dem Abgießen des flüssigen Anteils wurden die Rückstände mit frischem Chinolin überschichtet und auf $125-130^{\circ}$ erwärmt. Hierbei verflüssigten sie sich, so daß wieder gerührt werden konnte ($1/2$ Stde.). Der noch heiße, flüssige Anteil wurde alsdann abgegossen und die vereinigten Chinolin-Lösungen unter verminderter Druck destilliert. Hierbei ging die Hauptmenge des Nitrils bei $55^{\circ}/12$ mm über, dann folgte

bis 72° eine aus Nitril und Chinolin bestehende Fraktion, während reines Chinolin den Sdp. $106^{\circ}/12$ mm hat. Die bis 72° siedenden Anteile wurden mit Petroläther verdünnt und in diese Lösung unter Kühlung getrockneter Chlorwasserstoff eingeleitet. Von dem ausgefallenen Chinolin-Hydrochlorid wurde abfiltriert, die trübe Lösung mit entwässertem Natriumsulfat bis zur völligen Klärung geschüttelt, das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand destilliert. Das reine Nitril, eine leicht bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, hat den Sdp. $55-56^{\circ}/12$ mm; die Ausbeute betrug 7.7 g = 30% d. Th.

5.580 mg Sbst.: 11.43 mg CO_2 , 4.19 mg H_2O . — 3.227 mg Sbst.: 0.302 ccm N (21.5° , 749 mm).

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ (129.10). Ber. C 55.77, H 8.59, N 10.85.

Gef. „ 55.87, „ 8.40, „ 10.69.

1.0 g Nitril wurden mit einer Lösung von 1.5 g Silbernitrat in wäßrigem Ammoniak versetzt. Nach 2-tägigem Stehen war das anfänglich in Form von Öltropfen vorhandene Nitril in Lösung gegangen und sein Geruch verschwunden. Beim Ansäuern mit verd. Salpetersäure fiel ein weißer Niederschlag aus, der aus Silbercyanid bestand; denn nach dem Erwärmen mit gelbem Schwefelammonium ließ sich das hierbei gebildete Rhodiammonium durch die mit Ferrichlorid eintretende Rotfärbung nachweisen. Das Nitril reagiert in ätherischer Lösung mit gepulvertem Natriumamid unter Ammoniak-Entwicklung.

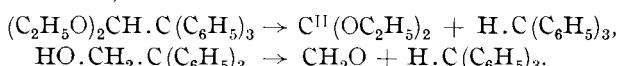
Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für ihre Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aus.

298. Helmuth Scheibler und Anton Schmidt: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffes, IX. Mitteil.: Über Diphenyl-chlor-acetaldehyd-diäthylacetal und seine Eignung zur Kohlenoxyd-acetal-Spaltung.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juli 1934.)

Bei der Untersuchung von Derivaten der Diäthoxy-essigsäure hatte es sich gezeigt, daß diese dann zur „Kohlenoxyd-acetal-Spaltung“ befähigt sind, wenn das an die Diäthoxy-methyl-Gruppe gebundene Kohlenstoff-Atom Reste von großer Valenz-Bearbeitung trägt¹⁾. Diese Erkenntnis führte dazu, die Versuche auch auf Triphenyl-acetaldehyd-diäthylacetal auszudehnen. Es war zu erwarten, daß dieses Acetal eine thermische Spaltung in Triphenyl-methan und Kohlenoxyd-diäthylacetal erfahren würde in gleicher Weise, wie Triphenyl-äthanol beim Erwärmen Triphenyl-methan und Formaldehyd liefert²⁾:



Die präparative Darstellung von Triphenyl-acetaldehyd in ausreichender Menge macht Schwierigkeiten, da stets das durch Umlagerung

¹⁾ H. Scheibler u. A. Schmidt, B. **66**, 501 [1933]; s. auch die voranstehende Mitteilung.

²⁾ W. Schlenk u. R. Ochs, B. **49**, 608 [1916].