

Die von uns ermittelten Werte stimmen demnach aufs beste mit den Angaben von *C. L. Wilson* überein.

Wichtig ist für die Charakterisierung der H<sup>2</sup>-haltigen organischen Verbindungen die genaue Angabe der Zahl der in der Molekel enthaltenen H<sup>1</sup>- bzw. H<sup>2</sup>-Atome. Die Analyse nach der üblichen Methode — d. h. Bestimmung von C und H durch Wägung von Kohlendioxyd und Wasser — erlaubt schon infolge der üblichen Fehlergrenze nicht die genaue Bestimmung der verbrannten H<sup>1</sup>- bzw. H<sup>2</sup>-Atome. Sodann kommt aber bei der Verbrennung von H<sup>2</sup>-haltigen Verbindungen eine weitere Schwierigkeit hinzu, indem der im Verbrennungsapparat verbleibende Wasserfilm von einer vorangegangenen Verbrennung einer „leichten“ oder „schweren“ Verbindung die Dichte des austretenden Wassers von Fall zu Fall verschieden beeinflusst. Wir haben daher im Zusammenhang mit anderen Synthesen auf diesem Gebiet eine empfindliche Methode ausgearbeitet, die erlaubt, genau den Gehalt einer Verbindung an H<sup>2</sup>-Atomen anzugeben. Im Prinzip wird hierbei das bei der Verbrennung einer Verbindung mit H<sup>2</sup>-Atomen und der nachfolgenden Verbrennung einer Standardsubstanz entstehende Wasser in einer bekannten Menge eines Standardwassers aufgefangen und der H<sub>2</sub>O-Gehalt dieser Mischung mit Hilfe der Schwimmermethode bestimmt. Einzelheiten und Ergebnisse dieser Methode sollen in einer besonderen Mitteilung gemeinsam mit *H. Gärtner* gegeben werden.

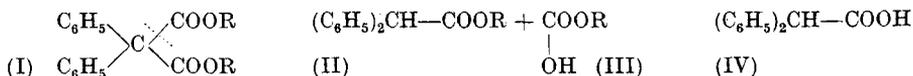
Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

### 183. Diphenyl-malonsäure

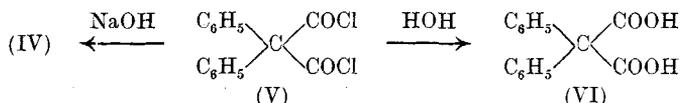
von *H. J. Morsman*.

(2. XI. 35.)

Freie Diphenyl-malonsäure (VI) ist bis heute unbekannt, obwohl eine Anzahl einfacher Derivate von ihr leicht zugänglich sind. Es dürfte dies daran liegen, dass sie sich auf normalem Wege z. B. durch Verseifung ihrer Ester (I) nicht bereiten lässt. Durch die Belastung mit zwei Phenylen ist die Bindung an der gestrichelt angedeuteten Stelle zwischen dem quartären Kohlenstoffatom und der Carboxalkylgruppe so gelockert, dass die letztere leicht abgespalten wird. Die Verseifung liefert daher nach der primären Spaltung in (II)



und (III) lediglich Diphenyl-essigsäure (IV). Analog verhalten sich andere stark negativ substituierte Malonester<sup>1)</sup>, z.B. Vinyl-äthyl-<sup>2)</sup> und Furyl-äthyl-malonester<sup>3)</sup>. Auch das Diphenyl-malonyl-chlorid(V) erleidet nach *Staudinger, Göhring* und *Schöller*<sup>4)</sup> durch verdünnte Natronlauge in der Kälte eine analoge Spaltung und liefert (IV), sodass es zunächst zweifelhaft schien, ob Diphenyl-malonsäure überhaupt existenzfähig ist.



Es zeigte sich nun, dass dies doch der Fall ist und dass der Körper aus dem Chlorid (V) leicht erhalten werden kann, wenn man die Verseifung desselben ohne Zusatz von Alkali, durch längeres Schütteln mit Wasser allein durchführt. Die Diphenyl-malonsäure (VI) konnte so ohne Schwierigkeit in wohlkrystallisiertem Zustand gewonnen werden. Ihr Schmelzpunkt ist wenig charakteristisch, da sie schon unterhalb desselben Kohlendioxyd verliert. Er stimmt daher fast mit demjenigen von Diphenyl-essigsäure überein und auch die Mischprobe gibt keine deutliche Depression, lediglich bei raschem Erhitzen ist eine lebhafte Gasentwicklung zu beobachten. Die Elementaranalyse, sowie die Überführung in den gut krystallisierten Dimethylester<sup>5)</sup> zeigen jedoch, dass reine Diphenyl-malonsäure vorliegt.

### Experimenteller Teil.

4,1 g Diphenyl-malonylchlorid (Sdp. 150—152° bei 0,5 mm, hergestellt nach *Staudinger* und Mitarbeitern<sup>4)</sup>, aber nicht krystallisiert erhalten) wurden mit 20 g Wasser 17 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Die entstandene Säure wurde hierauf in Äther aufgenommen und der letztere nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde mit absolutem Benzol verrieben und abgenutscht und diese Reinigung noch dreimal wiederholt. Zur Krystallisation zur Analyse wurde in absolutem Äther gelöst, mit Benzol versetzt und der Äther im Vakuum entfernt. Das schön krystallisierte Produkt wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,006 mg Subst. gaben 7,77 mg CO<sub>2</sub> und 1,25 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> Ber. C 70,29 H 4,72%  
 Gef. „ 70,49 „ 4,66%

<sup>1)</sup> Vgl. *Helv.* **18**, 1254 (1935).

<sup>2)</sup> *Cope, Mc Elvain, Am. Soc.* **54**, 4311 (1932).

<sup>3)</sup> *Reichstein, Morsman, Helv.* **17**, 1119 (1934).

<sup>4)</sup> *B.* **47**, 44 (1914).

<sup>5)</sup> *Staudinger, Göhring, Schöller, B.* **47**, 43 (1914).

Der Körper ist in Benzol viel schwerer löslich als Diphenyl-essigsäure, dagegen ziemlich gut löslich in Äther.

Dimethylester: 195 mg Diphenyl-malonsäure wurden in Äther gelöst und mit ätherischer Diazomethanlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach dem Eindampfen im Vakuum kristallisierte der Rückstand sofort und gab nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther 120 mg Dimethylester vom Smp. 93—93,5°.

Zürich, Laboratorium für organische Chemie,  
Eidg. Techn. Hochschule.

184. Sur le maximum de concentration aux températures élevées  
des composés endothermiques; application à l'ozone  
et à l'oxyde d'azote

par E. Briner et B. Susz.

(Calculs en collaboration avec E. Rod.)

(2. XI. 35.)

Dans de précédentes publications<sup>1)</sup>, il a été montré que la concentration des corps dits endothermiques passe par un maximum avec les températures croissantes. Des évaluations de ces maxima de concentration et des températures auxquelles ils sont atteints ont été faites par nous pour l'ozone et l'oxyde d'azote, en utilisant l'équation approchée donnant les constantes d'équilibre et tirée du théorème de *Nernst*. Pour ces calculs nous avons eu recours aux valeurs paraissant alors les plus certaines des chaleurs de formation des molécules O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> à partir des atomes. Ces valeurs étaient:



d'où résultaient, par application de la règle de *Hess*, pour les chaleurs de formation de l'ozone et de l'oxyde d'azote à partir des atomes, les valeurs:



En citant d'autres valeurs qui avaient déjà été envisagées par quelques auteurs, nous avons fait remarquer qu'un abaissement de ces chaleurs de formation aurait pour effet d'abaisser aussi la concentration maximum et la température correspondante. Depuis lors, des mesures plus exactes ont donné des chaleurs de formation de N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> notablement inférieures. Nous sommes donc amenés à reprendre nos calculs sur ces nouvelles bases, en suivant la même méthode (désignée dans la suite par méthode I).

<sup>1)</sup> E. Briner, C. r. **155**, 1149 (1912); **157**, 281 (1913); Arch. Gen. **33**, 82 et **36**, 288 (1913); J. Chim. Phys. **12**, 109 (1914) et **13**, 465 (1915); E. Briner et B. Susz, Helv. **14**, 534 (1931); E. Briner et B. Susz, J. Chim. Phys. **28**, 206 (1931).