

Somit ist erwiesen, daß erstens unter den angegebenen Bedingungen, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Benzol-azo-methan entsteht, daß aber zweitens das zuerst von Baly und Tuck erhaltene Präparat nicht einheitlich gewesen sein kann.

Die sehr reichlichen, teils mit Wasserdämpfen flüchtigen, teils nicht flüchtigen, festen Reaktionsprodukte (etwa 150 g aus 500 g Reaktionsprodukt) wurden bisher nicht genauer untersucht. Wir beabsichtigen aber später zu ermitteln, ob ein oder mehrere dieser Produkte identisch sind mit den auf ähnlichen Wegen von Wellington und Tollens¹⁾, von Goldschmidt²⁾, von Walker³⁾, von Hans und Astrid Euler⁴⁾ erhaltenen krystallinischen Verbindungen.

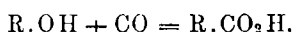
88. Arthur Stähler: Über die Addition von Kohlenoxyd an Alkohole. (Umsetzungen unter höheren Drucken II.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Februar 1914.)

Seit Berthelots Auffindung der Synthese von Formiaten aus Ätzalkalien und Kohlenoxyd (1855) hat es nicht an Versuchen gefehlt, diesen Vorgang auf die Synthese anderer carbonylhaltiger Stoffe zu übertragen.

Besonders interessant war die Frage, ob sich die Salze höherer Fettsäuren durch Addition von Kohlenoxyd an die Natriumverbindungen der nächst niederen Alkohole herstellen lassen würden:



Kekulé hielt diese Entstehungsweise in seinem Lehrbuch (1861) für wahrscheinlich.

Geuther⁵⁾, Wanklyn⁶⁾ und Lieben⁷⁾ haben sich auch bereits im Jahre 1858 mit dieser Frage beschäftigt, jedoch bei der Behandlung von Natriumalkoholat mit Kohlenoxyd nur die Bildung von Natriumformiat beobachten können. Etwas später studierte Berthelot denselben Vorgang (1867)⁸⁾ und erhielt neben Formiat Spuren von Propionat. Außerdem sollten angeblich Additionsprodukte unbekannter

¹⁾ B. 18, 3300 [1885].

²⁾ B. 29, 1361 [1896].

³⁾ Soc. 69, 1282 [1896].

⁴⁾ B. 39, 50 Anm. [1906].

⁵⁾ Geuther, A. 109, 73 [1859]; A. ch. [3] 61, 463 [1861].

⁶⁾ Wanklyn, A. 110, 111 [1859].

⁷⁾ Lieben, A. 112, 326 [1859].

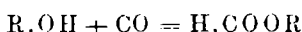
⁸⁾ Berthelot, Bl. 5, 1; 8, 389; J. 20, 388 [1867]; A. 147, 124 [1868].

Konstitution entstehen, denen Berthelot den Namen äthylameisensaures Natrium bzw. Barium (bei Bariumalkoholat) gab, die in Alkohol löslich waren und durch Wasser sofort in Formiat und Alkohol zersetzt wurden, wodurch sie sich von den mit ihnen isomeren propionsauren Salzen unterschieden¹⁾.

Einige Jahre später hat Geuther²⁾ mit einer Anzahl von Mitarbeitern die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumalkoholate studiert und bei 190° aus Natriummethylat eine Spur Acetat, sowie aus Äthylat eine geringe Menge Propionsäure und Essigsäure neben Ameisensäure erhalten. Bei den höheren Alkoholen war der Prozeß komplizierter. Neuerdings hat dann Beatty³⁾ auf Veranlassung von Nef die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumisobutylat untersucht, jedoch nicht die direkte Addition von Kohlenoxyd zur Isovaleriansäure beobachten können.

Die Angaben von Geuther nahmen ihren Weg in die Lehrbücher.

Es ist interessant, daß keiner dieser Forscher die Möglichkeit ins Auge gefaßt hat, daß die Addition von Kohlenoxyd und Alkohol auch noch in anderer Weise verlaufen könnte. Insbesondere ist die Bildung von Ameisensäureester aus Alkohol und Kohlenoxyd nirgends erwogen worden:



Die folgende Untersuchung entsprang dem Gedanken, daß die Anwendung hoch komprimierten Kohlenoxydes ein eingehenderes Studium der genannten bei gewöhnlichem Druck ziemlich langsam verlaufenden Additionsreaktionen gestatten würde, daß also, wenn eine Synthese von höheren Fettsäuren aus Alkoholen und Kohlenoxyd nach den Angaben von Geuther wirklich möglich wäre, sie dann um so glatter verlaufen müßte.

Die Arbeit zerfällt in zwei Teile: Im ersten Teil wird die Einwirkung von Kohlenoxyd auf trockne Natriumalkoholate beschrieben. Sie führte, wie gleich hier bemerkt sei, nicht zu dem gewünschten Erfolge. Im zweiten Teile der Untersuchung wird die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkohole bei Gegenwart von gelöstem Natriumalkoholat beschrieben. Auch hier wurden nicht die Natriumsalze höherer Fettsäuren erhalten, dagegen die interessante Beobachtung gemacht, daß sich Kohlenoxyd an Alkohole katalytisch

¹⁾ Hagemann, B. 4, 877 [1871] beobachtete gleichfalls die Bildung von etwas Propionsäure.

²⁾ Geuther, A. 202, 290 [1880].

³⁾ Beatty, Am. 30, 227 [1903]; vergl. auch Nef, A. 318, 137 [1901].

unter Bildung der entsprechenden Ester der Ameisensäure addieren läßt.

Zur Beschaffung der bei diesen Versuchen verwendeten Hochdruckapparatur wurden von der städtischen Jagor-Stiftung zu Berlin reichliche Mittel bewilligt, wofür ich hier verbindlichst danke. Ganz besonders habe ich außerdem meinem Assistenten Hrn. Dr. Ph. A. Kurt zu danken, der mich bei den zum Teil recht mühsamen Versuchen mit emsigem Fleiß und großem Geschick unterstützt hat.

1. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumalkoholate.

Dieser Teil der Untersuchung bildet eine Fortsetzung der von den genannten Forschern ausgeführten Versuche. Zunächst wurde auf verschiedene Weise (s. u.) dargestelltes, im Vakuum getrocknetes Natrium-äthylalkoholat (1 Mol.) mit sorgfältigst getrocknetem, auf 150—300 Atm. komprimiertem Kohlenoxyd¹⁾ bei ca. 180° solange digeriert, bis aus dem Stillstand der Druckabnahme auf die Beendigung der Reaktion geschlossen werden konnte, die nach einigen Stunden eintrat.

Bei der Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde im wesentlichen nach den Angaben von Geuther²⁾ verfahren.

Nach dem Erkalten des Apparates wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser zerlegt und die Alkalität durch Titration bestimmt. Diese betrug im Maximum etwas weniger als 0.1 Mol. Dann wurde mit Wasserdampf der aus dem Alkoholat stammende Alkohol fortdestilliert, wobei stets eine kleine Menge eines nach faulem Holz riechenden Öls überging, das nicht genauer untersucht wurde. Darauf wurde pro Mol. Natrium mit einem Mol. Schwefelsäure versetzt und die flüchtigen Fettsäuren abdestilliert. Die erhaltene Säure wurde titriert. Die Werte schwankten um 0.6 Mol. Die restierenden ca. 0.2—0.3 Mol. waren in ein zähes, braunes Öl übergegangen, das nicht näher untersucht wurde. Die gesamte flüchtige Säure wurde mit gewogenem, überschüssigem gelbem HgO erhitzt, vom erhaltenen Hg abfiltriert und das Filtrat mit H₂S behandelt. Bei keinem der angestellten Versuche schieden sich hier mehr als Spuren von Quecksilbersulfid ab, woraus hervorging, daß höhere Säuren (Essigsäure, Propionsäure usw.) so gut wie nicht gebildet worden waren. Damit stand auch im Einklang, daß die verbrauchte HgO-Menge fast genau dem aus der Normalität berechneten Ameisensäure-Gehalt entsprach.

¹⁾ Das Gas wurde mir freundlichst von der Bad. Anilin- und Sodafabrik zur Verfügung gestellt, wofür ich auch hier bestens danke.

²⁾ A. 202, 290.

Diese Versuche wurden unter wechselnden Bedingungen und unter peinlichstem Ausschluß jeder Feuchtigkeit wiederholt, führten jedoch stets zu demselben negativen Erfolg.

Daraus ergibt sich, daß eine glatte Synthese höherer Fettsäuren aus Natriumalkoholat und Kohlenoxyd unter den geschilderten Versuchsbedingungen nicht möglich ist. Die abweichenden Resultate früherer Forscher erklären sich wohl dadurch, daß bei diesen die Versuche mehrere Tage, ja Wochen dauerten, so daß bei den hohen Reaktionstemperaturen Zersetzung des Natriumalkohlats selbst unter Bildung der erhaltenen geringen Mengen von Natriumacetat und -propionat erfolgen konnte¹⁾.

Mit gleich negativem Erfolg wurde auf dieselbe Weise Natrium-methylat behandelt, aus welchem Geuther durch Behandeln mit Kohlenoxyd Spuren von Essigsäure erhalten hat.

Zur Ergänzung wurden Natrium-isobutylat und -isoamylat mit hochkomprimiertem Kohlenoxyd behandelt und in beiden Fällen neben reichlichen Mengen Ameisensäure in erster Linie die den beiden Alkoholen entsprechenden Säuren, also Isobuttersäure und Isovaleriansäure erhalten, während die gesuchten nächst höheren Säuren höchstens in Spuren vorhanden waren. Auf die gleichzeitig entstandenen höher molekularen Produkte wurde nicht Rücksicht genommen. Letzteres Resultat deckt sich im wesentlichen mit den Ergebnissen von Geuther²⁾ und Beatty³⁾. Natrium-phenolat (Kahlbaum) lieferte mit Kohlenoxyd Phenol und Natrium-formiat, eine Reaktion, die bereits patentamtlich geschützt ist (Chem. Fabrik Grünau). Da offenbar nur bei Anwesenheit einer geringen Menge Wassers ein solcher Verlauf möglich war, wurde der Versuch unter Anwendung eines Gemisches von Natriumphenolat und frisch geglühtem Kalk wiederholt, hierbei war die Phenol-Bildung zwar nur gering, es war jedoch eine so tiefgehende Zersetzung eingetreten, daß faßbare Produkte nicht erhalten werden konnten. Der Versuch müßte unter gelinderen Bedingungen wiederholt werden.

2. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkohole bei Gegenwart von Natriumalkoholat.

Die erfolglosen Bemühungen zur Synthese höherer Fettsäuren aus Natriumalkoholat und Kohlenoxyd gaben die Veranlassung zu zahl-

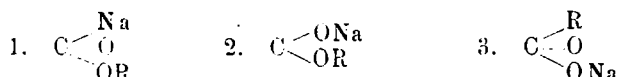
¹⁾ Inwieweit der von mir angewandte hohe Druck auf eine Dissoziation des Natriumalkohlates hemmend wirkt, wie sie von Nef (l. c.) angenommen wird, ist nicht geprüft worden.

²⁾ A. 202, 290.

³⁾ Am. 30, 227.

reichen Änderungen der Reaktionsbedingungen. Unter andrem wurde versucht, unter allerpeinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit und etwas tieferer Reaktionstemperatur ($<190^{\circ}$) zu arbeiten. Hierbei wurde nun eine geringe Menge Ameisensäure-äthylester erhalten. Offenbar konnte dieser nur aus im Laufe der Reaktion frei gewordenem Alkohol stammen. Die Vermutung lag nahe, daß irgend ein unbekanntes Zwischenprodukt diese Synthese des Ameisensäure-äthylesters aus Alkohol und Kohlenoxyd verursacht hatte.

Theoretisch kann man sich die Addition von Kohlenoxyd an Natriumalkoholat in folgender Weise denken:



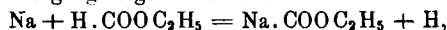
Von diesen drei Möglichkeiten kommt die dritte nach den oben gemachten Vorversuchen nicht in Frage¹⁾.

Versuche, durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Jodäthyl die Existenz von Zwischenprodukten zu beweisen, lieferten kein Ergebnis. Dagegen waren sie eine weitere Stütze für die Richtigkeit der früher gemachten Erfahrung, daß propionsaures Alkali nicht erhalten wird; denn es hätte jetzt Propylester entstehen müssen. Ferner geht aus diesen Versuchen hervor, daß die oben (S. 580) erwähnten Additionsprodukte Berthelots keine einheitlichen chemischen Stoffe sind. Es wurden dabei nämlich nur Äthyläther, Ameisensäureester, Jodäthyl und Alkohol in den flüchtigen Produkten nachgewiesen.

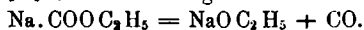
Da auf diesem Wege für die Bildung des Ameisensäureesters, wie überhaupt des Formiates keine Erklärung geschaffen werden

¹⁾ Es ist wohl ziemlich sicher anzunehmen, daß auch bei der Einführung von Formylgruppen mit Hilfe von Natriumalkoholat und Ameisensäure-äthylester, wie sie von Claisen (s. u.) beschrieben wurde, natriumhaltige Zwischenprodukte vorhanden sind.

Wie aus der Literatur hervorgeht, sind auch bereits Versuche zur Isolierung eines Natrium-Ameisensäureesters angestellt worden. So haben Freer und Sherman (Am. 18, 581) Natrium auf Ameisensäureester einwirken lassen, hierbei jedoch nur die Bildung von CO, H und NaOC₂H₅ festgestellt. Sie erklären den Vorgang folgendermaßen:



nehmen also auch intermediäre Bildung von Na·COOC₂H₅ an; letzteres zerfällt im st. nasc. in NaOC₂H₅ + CO nach folgender Gleichung:



Es handelt sich hier also um genau den entgegengesetzten Vorgang, und man kann schließen, daß umgekehrt bei hohem Druck CO auf NaOC₂H₅ unter Bildung von Na·COOC₂H₅ einwirkt.

konnte, wurde vermutet, daß vielleicht eine Anhydrierung des Alkohols unter Äther- bzw. Äthylen-Bildung stattgefunden haben könnte, dann wäre das für die Bildung des Formyl-Restes erforderliche Wasser vorhanden gewesen. Hierfür sprach auch eine Literaturstelle von Guerbet¹⁾, welcher aus Natriumalkoholat und Alkohol bei 210° Äthylen erhalten haben will. Eine Reihe von in dieser Richtung angestellten Versuchen, speziell die Gasanalyse, lieferten indessen keine Anhaltspunkte für diesen Verlauf.

Trotz dieser Mißerfolge einen direkten Beweis für die Existenz eines Zwischenproduktes zu liefern, wurde dennoch die Idee aufrecht erhalten, daß das Natriumalkoholat die Fähigkeit besitze, mit Kohlenoxyd irgend ein Additionsprodukt zu geben, welches mit überschüssigem Alkohol unter Bildung von Ameisensäure-äthylester unter Rückbildung von Natriumalkoholat reagiere²⁾. Bei Richtigkeit dieser Annahme müßte sich dann die Synthese von Ameisensäure-äthylester aus Alkohol und Kohlenoxyd unter katalytischer Betätigung des Natriumalkoholates bewerkstelligen lassen. Ein bei 150° ausgeführter Versuch führte in der Tat zu einer Ausbeute von ca. 2½ Mol. Ameisensäureester aus 1 Mol. Natriumalkoholat und überschüssigem Alkohol. Diese Ausbeute wurde wesentlich gesteigert, als bei gewöhnlicher Temperatur gearbeitet wurde. Hierbei wurden aus 1 Mol. Natriumalkoholat und etwas mehr als 600 g Alkohol 424 g Ameisensäure-äthylester erhalten, während noch 60 % Natriumalkoholat im Rückstand waren; 0,4 Mol. Alkohol hatten demnach zur Bildung von nahezu 6 Mol. Ameisensäureester geführt. Diese Versuche beweisen einwandfrei die Möglichkeit einer katalytischen Addition von Kohlenoxyd an Alkohol.

Dasselbe Experiment wurde unter analogen Bedingungen beim Isoamylalkohol und Methylalkohol wiederholt. Im ersteren Fall blieb die Ausbeute weit hinter der erwarteten zurück (s. u.). Die Addition von Kohlenoxyd an Methylalkohol bei Gegenwart von Natrium-methylat verlief jedoch wesentlich rascher als beim Äthylat. Die relative Ausbeute war dennoch nicht größer als beim Äthylat, da das Methylat im Laufe des Versuches sich schneller aufbrauchte.

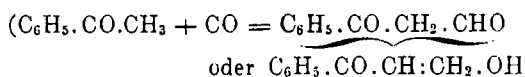
Bei keinem der angestellten Versuche wurde eine Bildung von Orthoameisensäureestern beobachtet. Versuche, Metalle an Stelle von Natriumalkoholat als Katalysatoren zu verwenden, sind bisher ohne Erfolg gewesen.

¹⁾ C. r. 128, 1053 [1899].

²⁾ Obwohl dies mit einer Angabe von Geuther (Z. 1868, 655), nach welcher Natriumalkoholat den Ameisensäureester in Kohlenoxyd und Alkohol zerlegen soll, nicht im Einklang steht.

Im Zusammenhang mit dieser Untersuchung sind dann noch einige andre Additionen von Kohlenoxyd probiert worden. Unter andrem wurde wasserfreies, flüssiges Ammoniak bei Gegenwart von Natriumamid mit hochkomprimiertem Kohlenoxyd behandelt; es konnte jedoch kein Formamid, sondern nur Blausäure, Kohlensäure und Ameisensäure nachgewiesen werden, woraus auf eine tiefere Einwirkung zu schließen ist.

Es war ferner zu erwarten, daß obige Synthese sich auch auf Reaktionen, die mittels Ameisensäureester ausgeführt werden, anwenden ließe. Dies bestätigte sich, denn es gelang z. B. aus Acetophenon bei Gegenwart von Natriumalkoholat durch Einpressen von Kohlenoxyd in guter Ausbeute das Natriumsalz der entsprechenden Formyl- bzw. Oxymethylen-Verbindung.



zu erhalten¹⁾).

Experimentelles.

Die Apparatur. Als Druckgefäß diente ein schmiedeeiserner Autoklav von etwa 1 l Inhalt, auf welchen ein Deckel konisch aufgeschliffen war. Durch sechs starke Stiftschrauben mit entsprechenden Sechskantmuttern wurde der Apparat verschlossen. Auf dem Deckel saß ein kreuzförmiges Rohr, welches oben das Manometer, an den beiden Seitenarmen je ein Arborventil trug²⁾.

Das mit einem Druck von 150 Atm. gelieferte Gas wurde mit einer kleinen hydraulischen Pumpe in einem Kruppschen Stahlzylinder auf den gewünschten Druck — in der Regel 300 Atm. — gebracht und darauf in einem mit Calciumchlorid beschickten Rohr aus Phosphorbronze getrocknet. Die einzelnen Apparateteile wurden miteinander durch gezogene dünne Röhren aus Stahl oder Kupfer verbunden, die mittels Überwurfmuttern unter Benutzung von Vulkanfiberringen als Dichtungsmaterial auf passende Gewinde geschraubt wurden.

Bei der Bemessung des Anfangsdruckes muß auf die spätere Erwärmung Rücksicht genommen werden. Die dadurch bewirkte Drucksteigerung darf auf keinen Fall den Prüfungsdruck (650 Atm.) überschreiten.

¹⁾ Vergl. Claisen, B. 20, 2191 [1887].

²⁾ Der Autoklav wurde durch drei Stifte auf ein geschmiedetes, etwa 1 m hohes Stativ gesetzt, das hinreichend kräftig war, den starken Beanspruchungen beim Schließen und Öffnen des Apparates standzuhalten.

Da bei einigen Versuchen das Eisen des Autoklaven störend wirkte, wurde die innere Wandung galvanisch versilbert. Die Substanz selbst wurde mit oder ohne Glasperlen in Einsätze aus Glas oder Emaille gefüllt. Erhitzt wurde im Ölbad oder elektrischen Luftbad.

Vor jedem Versuch wurde der Apparat sorgfältig gereinigt und mehrere Stunden bei etwa 200° unter vermindertem Druck erhitzt, damit jede Spur Wasser verdrängt wurde.

Die verwendeten Alkohole wurden vor dem Versuch über Natrium frisch destilliert, das Natrium unmittelbar vor dem Versuch unter Ligroin geschnitten.

Die gasanalytischen Versuche wurden mit Hempelschen Apparaten ausgeführt.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf trocknes Natriumalkoholat.

Bei diesen Versuchen wurde das Natriumalkoholat zunächst nach den Angaben von Geuther unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit hergestellt. Zur Verwendung gelangte es mit Glasperlen oder gebranntem Kalk gemischt und in unvermischter Form. Temperatur ca. 190°.

Zur Erläuterung der Arbeitsweise sollen im Folgenden einige der zahlreichen Versuche skizziert werden:

Versuche.

1. Natrium-Äthylalkoholat (trocken) und Kohlenoxyd.

1. 95 g $C_2H_5.ONa$, $C_2H_5.OH$, trocken mit Glasperlen gemengt; 25 g Säure (auf $H.CO_2H$ berechnet). 260 g HgO , nach der Reduktion: 220 g $Hg + HgO$; im Filtrat 0.5 g HgS .

2. 23 g $Na + 300$ ccm $C_2H_5.OH$ gelöst, der Alkohol abgedampft, der trockne Rückstand mit Glasperlen gemischt. Gasproben: bis auf 5.5% aus CO bestehend¹⁾. Nach der Destillation mit 100 g H_2SO_4 : 117 g $NaHSO_4$ (120 g theor.) 50% Ausbeute an Säuren. 216 g $HgO \rightarrow 195$ g $Hg + HgO$; fast gar kein HgS .

Die Versuche 1. und 2. wurden mit dem absoluten Alkohol von Kahlbaum ohne besondere Vortrocknung ausgeführt. Vor den folgenden Versuchen wurde er mit Natrium destilliert.

3. 23 g $Na + C_2H_5.OH$ trocken.

Gasanalyse: 95.9% CO , Rest $N + H$; kein C_2H_4 . 35.2% Ausbeute an Säuren. 7.1 g Ameisenester.

4. 23 g $Na + 380$ ccm Alkohol, trocken. Gasanalyse: kein C_2H Einpressen von $C_2H_5.I$. Die nachherige Destillation ergab ein Gemisch von Äther, Ameisensäure-äthylester, Jodäthyl und Äthylalkohol.

¹⁾ Das angewandte Kohlenoxyd war ungefähr 96-prozentig. Der Rest bestand aus Stickstoff und Spuren von Wasserstoff.

2. Natrium-Methylat + Kohlenoxyd.

23 g Na + 400 ccm CH_3OH , trocken mit Glasperlen gemischt, 0.6 Mol. bei der Destillation mit H_2SO_4 übergegangene Säure, fast gar kein HgS im Filtrat, 11.5 g NaHSO_4 (theoretisch 120).

3. Natrium-Isobutylalkoholat + Kohlenoxyd.

1. 23 g Na + 350 ccm Isobutylalkohol (wasserfr.) trocken. Vakuumdestillation: 17 g Estergemisch + Isobutylalkohol. Alkalität: 80 % Ausbeute an gebildeter Säure. Bei der Destillation mit H_2SO_4 ca. 6 g Öl, der wäßrige Anteil ergab eine 0.4 Mol Säure. 11.5 g HgS . Das Filtrat 0.13 Mol Säure Ausbeute an Isobuttersäure: 11 g. 17.8 g Ba-Salz.

Analyse: Ba-Salz der Isobuttersäure: 0.3637 g gaben 0.2658 g BaSO_4 , entspr. 43.0 % Ba, ber. 42.9 % Ba.

2. 46 g Na + 650 ccm Isobutylalkohol (wasserfr.) trocken. Gasprobe 95.5 % CO , Rest N + H. Die Destillation gab einen bei 144–148° siedenden Ester. Alkalität entsprach einer 80-proz. Umsetzung. Flüchtige Säuren: 31 g als Öl; 0.2 Mol in wäßriger Lösung, größtenteils aus Ameisensäure bestehend (0.06 Mol Rest).

4. Natrium-Isoamylalkoholat + Kohlenoxyd.

46 g Na + 550 ccm Isoamylalkohol, trocken 22 g einer esterartigen Flüssigkeit; 13 g Ester, 75 % Umsetzung. Die Verseifung des Esters gab $\frac{1}{2}$ Mol. Säure. Nach der Destillation mit H_2SO_4 : 7.5 g Isovaleriansäure.

Analyse: Ba-Salz 0.2274 g Sbst.: 0.1500 g BaSO_4 , entspr. 39.7 % Ba, ber. 40.5 % Ba.

Der wäßrige Anteil entsprach 345.6 ccm $\frac{1}{10}$ - NaOH , 4 g HgS ; bei der nochmaligen Titration wurden 64 ccm $\frac{1}{10}$ - NaOH verbraucht.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Alkohol bei Gegenwart von Natriumalkoholat.

Bei diesen Versuchen wurde das Natriumalkoholat im Autoklaven selbst dargestellt, indem letzterer mit Natrium und Alkohol beschickt und schnell verschlossen wurde, bezw. das trockne Natrium hineingebracht, der Apparat schnell verschlossen und evakuiert wurde, worauf der Alkohol sich einsaugen ließ. Die Alkoholat-Bildung war beendet, sobald die Wasserstoff-Entwicklung aufhörte, was man von Zeit zu Zeit durch Lüften des Ventils kontrollieren konnte.

Nach beendigten Versuche wurde zunächst das Gas unter gleichzeitiger Abnahme eines kleinen Volumens zur Analyse und Vorlegung eines durch Kältemischung gekühlten Schlangenrohres abgelassen. Dann wurde durch allmähliches Erwärmen die Flüssigkeit abdestilliert, wobei bereits eine Zerlegung in die niedriger und höher siedenden Fraktionen stattfand. Die Ausbeute wurde bestimmt, indem die Hauptmenge des Esters mehrfach mit Wasser gewaschen mit Calcium-

chlorid getrocknet, destilliert, sowie der gelöste Rest mit $\frac{1}{1}$ -KOH verseift und die unverbrauchte Kalilauge mit Phenolphthalein zurücktitriert wurde.

Der im Autoklaven verbliebene Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen, wobei eine braune Lösung entstand, in welcher der Alkaligehalt titrimetrisch festgestellt wurde.

Äthylalkohol + Kohlenoxyd bei Gegenwart von Na-Äthylat.

1. 23 g Na + 400 ccm wasserfreier Alkohol in Lösung bei 190°. Für das Alkoholat bzw. den H.COOH -Ester wurden 65 ccm verbraucht 60% Ausbeute an Säuren. Spureweise Fällung im Filtrat vom Hg-HgO als HgS . Die vereinigten Destillate ergaben eine Ausbeute von 4% Ester.

Analyse: 0.2510 g Ester. Ber. C 48.6, H 8.2.
Gef. » 48.6, » 8.5.

2. Absolut wasserfreie Durchführung } Lösung, ca. 190°.
23 g Na + 320 g $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$
Gef. 5 g Ameisensäure-äthylester.

3. Dauerversuch: 4 Tage, 23 g Na + 380 ccm wasserfreie Alkali-Lösung, Druckabnahme: 390 Atm., Temp. 150°, 110–120 g Ester bei der Destillation. Es waren noch 0.075 Mol NaOC_2H_5 , unzersetzt geblieben. Die überdestillierte Säure betrug 0.646 Mol.

4. 23 g Na + 365 g abs. wasserfr. Alkohol, gewöhnliche Temperatur, 2 Wochen Reaktionsdauer 53 g reiner Ester bei der Destillation, 24.5 g durch Verseifung gefunden, Summa 77 g.

200 g Alkohol, die dann nochmals eingesaugt wurden, gaben weitere 9 g Ester.

Das Reaktionsprodukt enthielt noch 30.8% NaOH.

5. 23 g Na + 580 g abs. wasserfr. $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$, gewöhnl. Temperatur, 300 Atm. CO; Absorption: 1150 Atm. nach 6 Tagen. 45 g Roh-Ester abdestilliert. Weitere 45 g Alkohol eingesaugt.

Nach Absorption von weiteren 275 Atm. (nach 4 Tagen) wurden 75 g Roh-Ester abdestilliert (2 Fraktionen: Sdp. 54–55° und Sdp. 55–60°, Rückstand 78° Alkohol). Nach 4 Tagen erneute Absorption von 335 Atm.

Es wurden dann 310 g Roh-Ester abdestilliert und 68.5 g Ester durch Titration festgestellt. Im Rückstand noch 0.60 Mol. Alkali. Der Roh-Ester wurde rektifiziert.

Daher aus 625 g $\text{C}_2\text{H}_5.\text{OH}$ + 23 g Na nach 14 Tagen **423.5 g** reiner Ameisensäure-äthylester erhalten.

Methylalkohol + Kohlenoxyd.

15 g Na + 500 ccm Methylalkohol, 160 Atm. CO, auf 100–120° angewärmt, dann in der Kälte fortgesetzt. Nach 11 Tagen eine Absorption von 1115 Atm. und eine Ausbeute an reinem Ameisensäure-methylester von **590 g** erhalten. Im Rückstand kein freies Alkali mehr.

Isoamylalkohol + Kohlenoxyd.

23 g Na + 431 g Amylalkohol, 300 Atm. CO, 7 Tage bei gewöhnlicher Temperatur. 700 Atm. absorbiert, 17.3 g Isoamylester erhalten. 20% nicht umgesetztes Alkali.

Acetophenon + Kohlenoxyd.

10 g Na in 200 g Alkohol absol. 25 g $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. 150 Atm. CO gewöhl. Temp. Nach 8 Tagen ca. 18 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{ONa}$ erhalten.

39. Bernhard Flürscheim: Über die basische Funktion des Methoxyls. Bemerkung zur Abhandlung der HHrn.

Kauffmann und Kieser¹⁾.

(Eingegangen am 7. Februar 1914.)

Methoxyl-, Dimethylamino- und ähnliche Gruppen erhöhen bekanntlich die Beweglichkeit von Halogen usw. und die »Basizität« des Sauerstoffs (v. Baeyers Potenzengesetz) an *ortho*- und *para*-, jedoch nicht an *meta*-ständigem Kohlenstoff.

Bereits 1906²⁾ wurde meinerseits darauf hingewiesen, daß diese Tatsachen in meinen früheren Ableitungen über Affinitätsverschiebungen durch Kernsubstituenten ihre Begründung fänden, und 1910 wurde dies von mir ausführlicher entwickelt³⁾ und auch graphisch erläutert. Insofern daher Kauffmann und Kieser die erwähnten Beobachtungen auf stärkere Beanspruchung des Methan-Kohlenstoffs, infolge der durch den ungesättigten Substituenten veranlaßten Affinitätsverschiebungen im Kern zurückführen, decken sich ihre Ausführungen mit den von mir früher veröffentlichten. Dasselbe gilt für die analogen Ableitungen von Staudinger und Kou⁴⁾, sowie von Borsche⁵⁾. Dem Sinne nach ist es im vorliegenden Falle ganz gleichgültig, ob man graphisch, wie ich, den Gedankengang durch dickere und dünnere Bindungsstriche, oder, wie alle diese Autoren, durch punktierte Linien und Bögen veranschaulicht.

¹⁾ B. 46, 3788 [1913]. ²⁾ B. 39, 2017 [1906].

³⁾ Soc. 97, 91 [Januar 1910]. ⁴⁾ A. 384, 38 [1912].

⁵⁾ A. 375, 145 [August 1910].