

Destillation:	Kolben	Bad	mm Druck	g	n_D^{20}
I.	—	130—240°	0.02	0.3038	1.4762
Rückstand	—	—	—	0.1520	—

Fraktion I $[\alpha]_D^{20} = +35.8^{\circ}$ (Methylalkohol, $c = 1.200$).

0.1759 g Sbst.: 0.5615 g AgJ. — $C_9H_{18}O_4$. Ber. O, CH₃, 41.90. Gef. O, CH₃, 42.18.

Heptamethyl- β -methyl-melibiosid.

5 g reine Melibiose wurden wie oben methyliert. Nach Verdampfen des Äthers erstarrte das Disaccharid sogleich. Die gesamte Menge ging konstant bei 163° unter 0.015 mm Druck über. Ausbeute 5.9 g = 88.8%. Schöne Nadeln (nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Petroläther) vom Schmp. 98.5°. Konstanten wie oben.

0.1470 g Sbst.: 0.6079 g AgJ. — $C_{20}H_{38}O_{11}$. Ber. O, CH₃, 54.62. Gef. O, CH₃, 54.65.

217. Helmuth Scheibler und Otto Schmidt: Die Einwirkung von Kohlenoxyd auf Keton- und Ester-Enolate. (III.) Mitteilung über die Metallverbindungen der Enolformen von Monocarbonylverbindungen und ihre Verwendung zu Synthesen.)

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

(Eingegangen am 8. April 1925.)

Gegenüber den relativ beständigen Metallderivaten der enolisierten 1,3-Dicarbonylverbindungen (β -Diketone, β -Ketonsäureester) besitzen die nur unter bestimmten Reaktionsbedingungen erhältlichen, unbeständigen Enolate der Monocarbonylverbindungen eine gesteigerte Reaktionsfähigkeit. Diese äußert sich z. B. darin, daß die Enolate befähigt sind, Carbonylverbindungen in der Ketoform anzulagern; so gibt die Kondensation von Essigester-Enolat mit Essigester bzw. Benzaldehyd Veranlassung zur Acetessigester- bzw. Zimtsäureester-Synthese.

Es ist von besonderem Interesse, das als isolierte Carbonylgruppe aufzufassende Kohlenoxyd auf seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Enolaten zu prüfen. Bekanntlich verbindet sich Kohlenoxyd mit verschiedenen Metallen, vornehmlich Kalium und Nickel; auch besonders reaktionsfähige Metallverbindungen wie die Metallalkyle vermögen Kohlenoxyd zu addieren²⁾, während sich dies im allgemeinen sehr reaktionsträg verhält und z. B. erst unter starkem Überdruck und erhöhter Temperatur auf Alkalihydroxyd oder Alkaliäthylat zur Einwirkung gebracht werden kann, wobei Salze bzw. Ester der Ameisensäure entstehen³⁾.

Um die Kohlenoxyd-Aufnahme messend verfolgen zu können, wurde eine besondere Apparatur konstruiert, die es gestattete, die Ester-Enolate in einer Stickstoff-Atmosphäre herzustellen und dann ohne Luftzutritt mit Kohlenoxyd in Reaktion zu bringen. Bei der Umsetzung ätherischer Lösungen von Essigester, Buttersäure-ester, Hydrozimtsäure-ester und Dibenzyl-essigester mit Kalium in Pulverform trat keine Gasent-

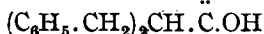
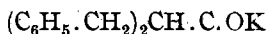
¹⁾ Frühere Mitteilungen: B. 53, 388 [1920], 55, 789 [1922].

²⁾ H. Schlubach, B. 52, 1910 [1919]; vergl. auch W. Schlenk und Ochs, B. 49, 614 [1916].

³⁾ Berthelot, vergl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chemie, I 1, S. 494 und 511. — A. Stähler, B. 47, 580 [1914].

wicklung ein; der nach der Reaktionsgleichung erwartete Wasserstoff wurde vielmehr vollständig absorbiert, wobei ein Teil der Ester-Enolate eine Umwandlung in Hydrierungsprodukte erleidet⁴⁾. Ein anderes Verhalten gegenüber Kalium zeigt dagegen der Phenyl-essigester. Hier machte sich an dem mit dem Reaktionsgefäß verbundenen Manometer sofort ein beträchtlicher Überdruck bemerkbar, herrührend von einem während der Umsetzung entwickelten Gase. Dieses wurde mit Stickstoff in einen Gasometer gedrückt und das Gasgemisch nach Beendigung des Versuches analysiert. Hieraus ergab sich, daß außer Stickstoff nur Wasserstoff vorhanden war, und zwar 67.6% der bei der Umsetzung von Kalium mit Phenyl-essigester gebildeten Menge. Hydrierungen können also nur in geringem Umfange stattgefunden haben, und der so hergestellte „Kalium-Phenyl-essigester“ dürfte im Vergleich mit den anderen zur Untersuchung gelangten Ester-Enolaten in viel reinerer Form vorliegen, daher zu Umsetzungsreaktionen weit mehr als diese geeignet sein⁵⁾. Der Kalium-phenylessigester ist auch viel weniger autoxydabel als Kalium-essigester⁶⁾ und gleicht in dieser relativen Indifferenz gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff dem beiden Reagenzien gegenüber völlig unempfindlichen Natrium-Malonsäure-ester, von dem er sich aber durch seine Empfindlichkeit gegenüber hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (z. B. Alkohol) unterscheidet.

Im Verhalten gegenüber Kohlenoxyd besteht zwischen Kalium-phenyl-essigester und den rein aliphatischen Ester-Enolaten kein Unterschied. Die frisch hergestellten ätherischen Lösungen der Emulsionen der Metallverbindungen nehmen beim Schütteln erhebliche Mengen von trockenem Kohlenoxyd auf. Nur das Einwirkungsprodukt von Kalium auf Dibenzyl-essigester macht eine Ausnahme, da hier überhaupt keine Kohlenoxyd-Absorption festgestellt werden konnte. Dieses Verhalten steht in auffallendem Gegensatz zu der hier beobachteten lebhaften Reaktion mit Sauerstoff. Als autoxydabler Körper ist aber in diesem Falle das durch Hydrierung aus 2 Mol. Ester-Enolat entstandene „Endiolat“:



erkannt worden⁷⁾, und nach Beendigung der Umsetzung ist wahrscheinlich gar kein Ester-Enolat mehr im Reaktionsgemisch enthalten. Hierfür spricht das Verhalten bei der Alkylierung⁷⁾.

Bei den Metallverbindungen der einfachen Fettsäureester stieß die Untersuchung der bei der Einwirkung von Kohlenoxyd entstandenen Reaktionsprodukte auf erhebliche Schwierigkeiten, da sich diese von den bereits während der Umsetzung der Ester mit Alkalimetall gebildeten Körpern nur unvollkommen trennen ließen. Beim Kalium-phenylessigester gelang es dagegen, als Produkt der Kohlenoxyd-Anlagerung Oxymethylen-

⁴⁾ H. Scheibler, H. Ziegner, E. Pfeffer, B. 55, 3921 [1922].

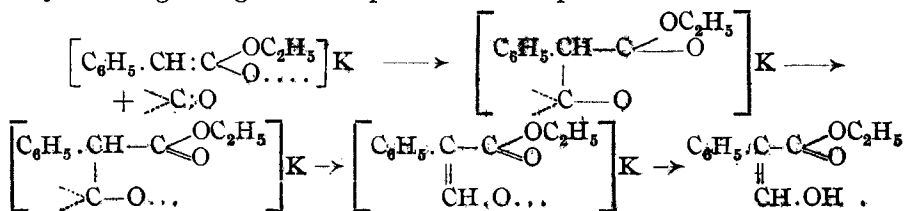
⁵⁾ vergl. die folgende Mitteilung.

⁶⁾ Autoxydationsfärbung (vergl. B. 58, 400 [1920] und A. 434, 269 [1923]) tritt gleichfalls auf, wenn sich Essigester-Enolat im Verlaufe der Acetessigester-Synthese unter Verwendung von Natrium-äthylat als Kondensationsmittel bildet. In diesem Falle kann kein Endiolat, sondern nur Ester-Enolat vorhanden sein.

⁷⁾ H. Scheibler und F. Emden, A. 434, 272 [1923].

phenylessigester (Formyl-phenylessigester), $C_6H_5 \cdot C(:CH:OH) \cdot COOC_2H_5$, festzustellen, da dessen Isolierung durch α, γ -Diphenyl-acetessigester, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, das nebenher gebildete Kondensationsprodukt von 1 Mol. Kalium-phenylessigester mit 1 Mol. nicht enolisiertem Phenyl-essigester⁸⁾ nicht behindert wurde.

In Analogie mit der für die Addition von Carbonylverbindungen an Ester-Enolate entwickelten Anschauungen⁹⁾ soll auch die Kohlenoxyd-Anlagerung eine entsprechende Interpretation finden:



Nach dieser Auffassung reagiert das Kohlenoxyd mit den Ester-Enolaten unter Betätigung der Restvalenzen der Carbonylgruppe, die am Kohlenstoffatom befindlichen Affinitätsbeträge treten unter normalen Druck- und Temperaturverhältnissen nicht in die Erscheinung, sonst müßte sich das monomolekulare Kohlenoxyd spontan zu der dimolekularen Form dem „Dikohlenoxyd“ polymerisieren. Letzteres ist bisher noch nicht erhalten worden; vielmehr bildet sich immer sofort das einfache Kohlenoxyd, wo die Entstehung von Dikohlenoxyd zu erwarten war¹⁰⁾.

Auch die anderen Ester-Enolate dürften mit Kohlenoxyd unter Bildung von α -Oxymethylen-fettsäureestern (α -Formyl-fettsäureestern) reagieren. Da diese in ihrem chemischen Verhalten weitgehend den β -Keton-säureestern gleichen, die immer nebenher entstehen, so wurden aus den Kaliumverbindungen die Acetyl-derivate dargestellt und versucht, diese durch fraktionierte Destillation von einander zu trennen. Dies ist aber nur unvollkommen gelungen, da z. B. beim Versuch mit Essigester die Siedepunkte der *O*-Acetate des Formyl- und Acet-essigesters zu nahe beieinander liegen. Ferner ist auch noch mit der Bildung von Acetaten der Endiolate zu rechnen¹¹⁾.

Kohlenoxyd-Anlagerung könnte auch bei Enolaten von Ketonen festgestellt werden, z. B. bei Natrium-Aceton und Kalium-Acetophenon. Bei letzterem gelang es, Oxymethylen-acetophenon und aus diesem durch „Säurespaltung“ entstandene Benzoesäure als Reaktionsprodukt nachzuweisen.

Um die Bildung der bei der Umsetzung der Ester mit Alkalimetall entstehenden Hydrierungsprodukte, vornehmlich der Endiolate, zu vermeiden, wurde versucht, Ester-Enolate durch Umsetzung von Triphenylmethyl-natrium mit Fettsäureestern darzustellen¹²⁾ und diese dann mit Kohlen-

⁸⁾ J. Volhard, A. 296, 1 [1897].

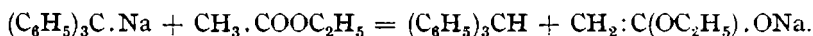
⁹⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 792 [1922]; H. Scheibler, Z. Ang. 86, 6 [1923]; sowie H. Scheibler und H. Friese: Über den Reaktionsverlauf bei der Claisenschen Zimtsäureester-Synthese (erscheint demnächst).

¹⁰⁾ H. Staudinger und Anthes, B. 46, 1426 [1913].

¹¹⁾ Bouveault und Loquin, Bl. [3] 85, 635 [1906].

¹²⁾ W. Schlenk und Marcus, B. 47, 1665 [1914]; W. Schlenk und Ochs, B. 49

oxyd umzusetzen. Das gleichzeitig gebildete Triphenyl-methan konnte als indifferente Verbindung nicht als die Untersuchung störend in Betracht kommen:



Auf Zusatz von Essigester zur purpurroten ätherischen Lösung des Triphenylmethyl-natriums trat sofort Entfärbung ein. Als dann aber unter Schütteln Kohlenoxyd eingeleitet wurde, konnte keine Absorption festgestellt werden.

Beschreibung der Versuche.

Einwirkung von Kalium auf Phenyl-essigester.

I. Untersuchung des gasförmigen Reaktionsproduktes.

Nachdem bei einem Vorversuch eine beträchtliche Gasentwicklung während der Umsetzung von Kalium mit einer ätherischen Lösung von Phenyl-essigester festgestellt worden war, wurde die abgespaltene Gasmenge in folgender Weise quantitativ ermittelt.

In einer Schüttel-Ente, die nacheinander mit einem Manometer, einem Kühlgefäß und einem Gasometer verbunden war (siehe Fig. 1), befanden sich 8.7 g Kaliumpulver, bedeckt mit 150 ccm trockenem Äther. In der ganzen Apparatur wurde die Luft durch trocknen Stickstoff ersetzt. Dann wurde in kaltes Wasser gestellt und aus einem Tropftrichter 36.9 g Phenyl-essigester, mit 30 ccm trockenem Äther verdünnt, durch Senken des

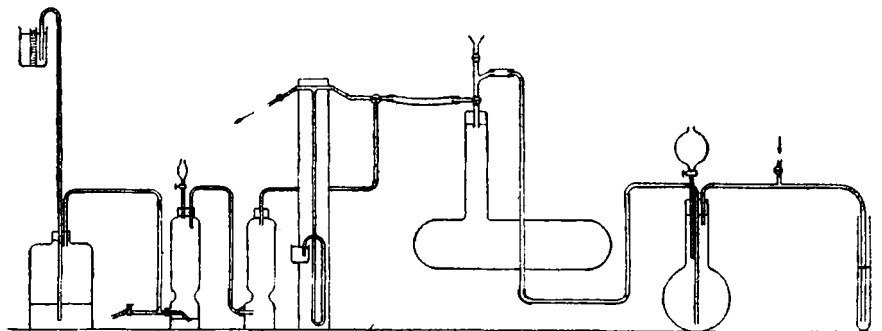


Fig. 1.

Niveaugefäßes am Gasometer eingesaugt. Der Ester reagierte lebhaft, doch infolge der Kühlung nicht zu stürmisch mit dem Metallpulver, und in dem Gasometer sammelte sich eine größere Menge Gas. Die Kaliumpartikel verwandelten sich in lockere Körner, die zunächst weiß waren, dann aber eine gelbe Farbe annahmen. Schließlich bildete sich eine bröckelige Masse, die einen etwa 5-mal so großen Raum einnahm als das Kaliumpulver zuvor. Die überstehende ätherische Lösung war hellgelb gefärbt. Dieses Reaktionsprodukt wurde nachher mit Kohlenoxyd behandelt (siehe unten). Die Gasentwicklung kam nach 5 Stdn. zum Stillstand; während dieser Zeit wurde das Reaktionsgefäß zeitweise auf der Maschine geschüttelt. In dem Gasometer waren abzüglich des durch die Esterlösung verdrängten Volumens 1500 ccm Gas aufgefangen worden. Dann wurde noch das in der Apparatur befindliche Gas mit Stickstoff in den Gasometer gedrückt, so daß dieser

schließlich 2950 ccm Gas enthielt. Zur Untersuchung des mit Stickstoff verdünnten, bei der Reaktion entstandenen Gases wurde eine abgemessene Menge mit Luft gemischt, durch Palladiumasbest verbrannt und nach der Verbrennung die Kontraktion festgestellt.

	Gas	dazu Luft bis	nach der Verbrennung	Kontraktion	dayon $\frac{2}{3}$ = H	H in %
		ccm	ccm	ccm	ccm	ccm
1.	25.0	85.4	67.0	18.4	12.3	49.2
2.	20.2	50.6	35.0	15.6	10.4	51.4

Von den 2950 ccm Gas im Gasometer waren 1500 bei der Reaktion des Esters mit Kalium entstanden, das sind 50.8%, was mit dem Resultat der Gasanalyse übereinstimmt. Das entwickelte Gas besteht demnach aus Wasserstoff.

Die unter 750 mm Druck und 20° über Wasser gemessenen 1500 ccm Wasserstoff wiegen 0.1509 g. Da die angewandte Menge Kalium (8.7 g) theoretisch 0.2231 g Wasserstoff liefert, so sind 67.6% als gasförmiger Wasserstoff abgespalten worden; der Rest dürfte für Hydrierungsvorgänge verbraucht worden sein.

2. Untersuchung des festen Reaktionsproduktes.

Die Untersuchung des in dem zuvor beschriebenen Versuche erhaltenen festen Reaktionsproduktes lieferte, wie im Folgenden beschrieben wird, bei der Aufarbeitung eine erhebliche Menge α, γ -Diphenyl-acetessigester. Um dessen Bildung nach Möglichkeit einzuschränken, wurden in einem anderen Versuche 16.4 g Phenyl-essigester, gelöst in 50 ccm Äther, nicht auf einmal, sondern wie bei Kalium-essigester beschrieben¹³⁾, tropfenweise mit 3.9 g Kaliumpulver unter 150 ccm Äther in Reaktion gebracht. Die Umsetzung, die anfänglich so stürmisch erfolgte, daß gekühlt werden mußte, wurde durch schwaches Erwärmen in 2 Stdn. zu Ende geführt. Dann wurde die Reaktionsmasse in einen leeren Vakuum-Exsiccator gegossen und der Äther unter vermindertem Druck bei Zimmertemperatur verdampft. Der Rückstand wurde mit niedrig siedendem Petroläther extrahiert, um nicht umgesetzten Phenyl-essigester zu entfernen. Die feste Reaktionsmasse wurde mit Eiswasser zersetzt und das abgeschiedene Öl sofort mit Äther extrahiert. Die beim Ansäuern der alkalischen Lösung erhaltenen sauren Bestandteile (4.8 g) wurden als Phenyl-essigsäure identifiziert. Die in der ätherischen Lösung zurückbleibenden neutralen Bestandteile lieferten bei der Destillation unter 16 mm Druck 4.9 g einer bei 120–130° siedenden Fraktion, die aus Phenyl-essigester bestand, und einen zum Teil krystallinisch erstarrenden Rückstand. Beim Verreiben mit Petroläther krystallisierten hieraus 3.9 g α, γ -Diphenyl-acetessigester aus. Die Petroläther-Lösung enthielt noch 0.7 g Phenyl-essigester. Aus der erhaltenen Menge an Phenyl-essigester und Phenyl-essigsäure kann man schließen, daß das ursprüngliche Reaktionsprodukt zu 69% aus Kalium-Phenylessigester bestand.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalium-Phenylessigester.

1. Versuch: Das in der Schüttel-Ente unter Stickstoff hergestellte Reaktionsprodukt aus 8.7 g Kalium und 36.9 g Phenyl-essigester wurde mit Kohlenoxyd in Reaktion gebracht, indem zunächst in der ganzen Apparatur

¹³⁾ H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 398 [1920].

der Stickstoff durch Kohlenoxyd verdrängt wurde. Während nun auf der Maschine geschüttelt wurde, blieb das Reaktionsgefäß mit dem Kohlenoxyd-Gasometer verbunden (siehe Fig. 2), so daß die Absorption dauernd kontrolliert werden konnte. Die Kohlenoxyd-Aufnahme betrug anfänglich 100 ccm in 10 Min., fiel im Laufe von 3 Stdn. auf je 60 ccm und kam nach weiterem $1\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln zum Stillstand. Es waren im ganzen etwa $1\frac{1}{2}$ l Kohlenoxyd aufgenommen worden. Hierbei färbte sich das Reaktionsprodukt allmählich rotbraun. Bei der Zersetzung mit verd. Schwefelsäure ließ sich von der wäßrigen Lösung eine klare, hellgelbe ätherische Schicht abtrennen, die, mit zwei weiteren ätherischen Auszügen vereinigt, zunächst mit Kaliumbicarbonat-Lösung mehrmals extrahiert wurde (A). Hieraut wurde nach Konzentrierung der ätherischen Lösung mit 40-proz. Natriumbisulfit-Lösung ausgeschüttelt (B), und schließlich blieben noch neutrale Produkte in der ätherischen Lösung zurück (C).

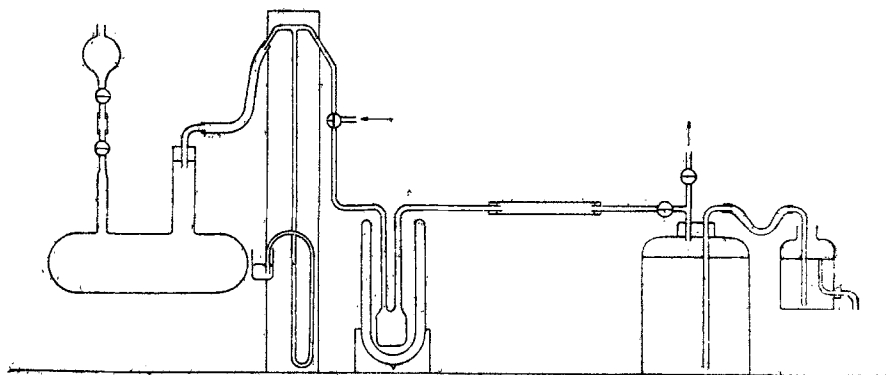


Fig. 2.

Der Bicarbonat-Auszug (A) gab nach dem Ansäuern Phenyl-essigsäure neben hochmolekularen Kondensationsprodukten. Aus dem Bisulfit-Auszug (B) schieden sich feine, nadelförmige Krystalle ab, die von der Mutterlauge getrennt und besonders untersucht wurden. Die krystallisierte Bisulfitverbindung lieferte bei der Zersetzung mit verd. Schwefelsäure 2 g einer krystallisierten Substanz, die durch den Schmelzpunkt ($80.5-81^{\circ}$) und die Analyse als α, γ -Diphenyl-acetessigester identifiziert wurde. Bei gleicher Behandlung gab die Mutterlauge 10.7 g eines dunkelbraunen, dickflüssigen Öls von starkem Aldehyd-Geruch, das durch Vakuum-Destillation in folgende Fraktionen zerlegt wurde:

1. Fraktion, Sdp.₂₀ $130-140^{\circ}$: 2.0 g farbloses Öl.
 2. „ „ „ $140-144^{\circ}$: 3.5 g „ „
 3. „ „ „ $144-220^{\circ}$: 2.0 g gelbes Öl.
- (Hauptmenge $214-220^{\circ}$).

Der Rest blieb im Kolben als dunkel gefärbtes Harz zurück.

Die zweite Fraktion gab folgende Reaktionen: Mit Eisenchlorid trat in alkohol. Lösung intensive Violettfärbung ein (diese Reaktion gaben auch die anderen Fraktionen), Verdünnte Kalilauge löste zum größten Teil, beim Ansäuern dieser Lösung schied sich ein bald krystallinisch erstarrendes Öl ab. Letzteres gab in alkohol. Lösung mit Kupferacetat ein in feinen, grünen Nadeln krystallisierendes Kupfersalz.

Beim Erhitzen mit Phenyl-hydrazin in essigsaurer Lösung entstand ein gelbgefärbtes, in Nadeln krystallisierendes Phenyl-hydrazon, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 197.5—198° schmolz.

0.1712 g Subst.: 0.4770 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.1189 g Subst.: 12.45 ccm N (20°, 768 mm).

C₁₆H₁₂ON₂ (236.12). Ber. C 76.23, H 5.12, N 11.87. Gef. C 75.99, H 5.20, N 12.11.

Es handelt sich also um 1.4-Diphenyl-5-pyrazolon, eine Verbindung, die bereits aus Oxymethylen-phenylessigester dargestellt wurde¹⁴⁾. Auch die übrigen Reaktionen sprechen für die Anwesenheit dieser Verbindung, die hier nur durch Anlagerung von Kohlenoxyd an Kalium-Phenylessigester entstanden sein kann.

Die Untersuchung der neutralen Produkte (C), die nach dem Verdampfen des Äthers 10 g wogen, ergab hauptsächlich α,γ-Diphenyl-acetessigester. Ein Teil, der nicht sofort krystallisierte, konnte aus der Mutterlauge mittels Phenyl-hydrazins als 1.4-Diphenyl-3-benzyl-pyrazolon-(5) (Schmp. 229°) abgeschieden werden¹⁵⁾.

2. Versuch: Bei der Wiederholung mit der gleichen Menge Kalium und Phenyl-essigester wurde der Ester tropfenweise zu dem unter Äther befindlichen Kaliumpulver gegeben und nach Beendigung der Einwirkung 48 Stdn. mit Kohlenoxyd unter Schütteln behandelt. Zur Isolierung des Oxymethylen-phenylessigesters wurde nun aber eine andere Methode der Aufarbeitung angewandt. Der Inhalt des Schüttelgefäßes wurde in Eiswasser eingetragen und die wäßrige Schicht von der Ätherlösung abgetrennt. Die alkalische Lösung, die das Natriumsalz des Oxymethylen-phenylessigesters enthalten mußte, wurde sofort mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Dieser ätherischen Lösung wurden stark sauer reagierende Substanzen mit Kaliumbicarbonat entzogen: 4.4 g, darunter 3.7 g Phenyl-essigsäure. Der Rest, der den schwach sauer reagierenden Oxymethylen-phenylessigester enthalten mußte, wog nach dem Verdampfen des Äthers 4.5 g. Hieraus wurde das Kupfersalz dargestellt¹⁶⁾, indem zur warmen Lösung in 50 ccm Alkohol eine wäßrige Lösung von 2.5 g Kupferacetat gegeben wurde. Das nach 12-stdg. Stehen abfiltrierte Kupfersalz (4.1 g) wurde aus Alkohol umkrystallisiert.

Zur Analyse war 5 Stdn. bei 100° im Vakuum-Trockenapparat aufbewahrt worden. 0.0855 g Subst.: 0.0155 g CuO. — C₂₂H₂₂O₆Cu* (445.75). Ber. Cu 14.26. Gef. Cu 14.48.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalium-Essigester.

In der beim Kalium-Phenylessigester benutzten Apparatur wurde auch das Reaktionsprodukt aus 7.8 g Kaliumpulver und 17.6 g Essigester in 190 ccm Äther unter Schütteln mit Kohlenoxyd behandelt. Nach kurzer Zeit färbte sich die in der Stickstoff-Atmosphäre schwach gelbliche Lösung hellrot, dann weinrot, der schleimige Bodenkörper wurde allmählich dunkelgelb, dann rotgelb. Die Kohlenoxyd-Aufnahme erfolgte rasch (140 ccm in 10 Min.) und ging dann schnell auf 70, 30 und 10 ccm in der gleichen Zeit zurück. Nach 1½-stdg. Schütteln waren 420 ccm absorbiert worden, die gleiche Menge wurde noch aufgenommen, als das Reaktionsgefäß während 12 Stdn. mit dem Gasometer unter einem Überdruck von etwa 2 m. Wassersäule verbunden blieb; beim Schütteln erfolgte alsdann keine Absorption mehr.

¹⁴⁾ W. Wislicenus, B. 20, 2933 [1887]

¹⁵⁾ J. Völhard, A. 296, 12 [1897].

¹⁶⁾ W. Wislicenus, A. 291, 211 [1896]

Um den als Reaktionsprodukt erwarteten Formyl-essigester von dem gleichfalls entstandenen Acet-essigester trennen zu können, wurde das die Natriumsalze enthaltende Reaktionsgemisch mit 16 g Acetylchlorid umgesetzt. Von dem sofort abgeschiedenen Kaliumchlorid wurde abfiltriert und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende dunkelbraune Öl destilliert. Die unter 50 mm Druck bei 110—120° siedende Fraktion (2.5 g), die das Acetat des Formyl-essigesters enthalten konnte, wurde gesondert aufgefangen. Zur Abtrennung eines Eisenchlorid dunkelrot färbenden Körpers wurde in Petroläther gelöst und mehrmals mit durch Eis gekühlter 5-proz. Kalilauge durchgeschüttelt, bis die Eisenchlorid-Reaktion nicht mehr auftrat. Nach nochmaliger Destillation wurde analysiert:

0.1487 g Sbst.: 0.2986 g CO₂, 0.0984 g H₂O.

C₇H₁₀O₄. Ber. C 53.14, H 6.38. — C₈H₁₂O₄. Ber. C 55.78, H 7.03, Gef. C 54.77, H 7.41.

Es scheint sich um ein Gemisch der *O*-Acetate von Formyl-essigester und Acet-essigester zu handeln.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalium-Buttersäureester und Kalium-Hydrozimtsäureester.

In gleicher Weise wie oben beschrieben wurde das Reaktionsprodukt aus 7.8 g Kaliumpulver, 32.2 g Buttersäureester und 200 ccm Äther mit Kohlenoxyd behandelt. Die Gasabsorption setzte sehr lebhaft ein; 120 ccm in den ersten 7 Min., 150 ccm in den nächsten 5 Min., am Ende der ersten Stunde je 40 ccm in 5 Minuten. Nach 6-stdg. Schütteln waren 1.2 l Kohlenoxyd aufgenommen worden. Hierbei hatte sich der anfangs farblose Inhalt der Ente allmählich rotgelb und schließlich dunkelorange gefärbt.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Acetylchlorid umgesetzt, doch gelang es nicht, das Acetat des Formyl-buttersäureesters in analysenreiner Form zu isolieren.

Bei der Behandlung des aus 5 g Kaliumpulver, 20 g Hydrozimtsäureester und 200 ccm Äther hergestellten Reaktionsproduktes mit Kohlenoxyd trat ebenfalls sehr energische Absorption ein. Nach 1 Stde. waren bereits 900 ccm aufgenommen worden. Bei der Aufarbeitung wurde, wie bei Kalium-Phenyl-essigester beschrieben, ein Bisulfit-Auszug erhalten, der 3.5 g eines rotbraunen Öles bei der Zersetzung mit Schwefelsäure lieferte. Beim Destillieren siedete nach einem geringen Vorlauf eine Fraktion von 135—150° unter 20 mm Druck (1.2 g), die folgende Reaktionen gab: Eisenchlorid-Lösung wurde intensiv blauviolett gefärbt, Fuchsin-Schweflige-Säure nach kurzer Zeit rotviolett, Kaliumpermanganat und Soda wurde sofort entfärbt, mit Kupferacetat trat Grünfärbung ein, die in Benzol übergang. Verdünnte Kalilauge löst den Hauptanteil, der durch Schwefelsäure wieder abgeschieden wurde. Es dürfte sich um α -Oxymethylen-hydrozimtsäureester handeln.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf das Reaktionsprodukt von Kalium auf Dibenzyl-essigester.

Bei der Behandlung des aus 4.8 g Kaliumpulver, 27 g Dibenzyl-essigester in 230 ccm Äther hergestellten Reaktionsproduktes mit Kohlenoxyd trat selbst nach 24-stdg. Schütteln keine Absorption auf.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natrium-Aceton und Kalium-Acetophenon.

Bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine ätherische Lösung von Natrium-Aceton, die unter Verwendung von Natriumamid frisch hergestellt

worden war, konnte Absorption des Gases festgestellt werden. Einheitliche Reaktionsprodukte waren aber nicht zu fassen.

Da Natrium-Acetophenon nur träge Kohlenoxyd addierte, so wurde in der gleichen Weise, wie oben bei den Estern beschrieben, die Kaliumverbindung unter Verwendung von Kaliumpulver hergestellt, wobei allerdings mit der gleichzeitigen Bildung von Hydrierungsprodukten zu rechnen war.

Das aus 7.8 g Kaliumpulver, 24 g Acetophenon und 200 ccm Äther hergestellte Reaktionsprodukt, ein ockergelbes Pulver, das sich zum Teil mit rotgelber Farbe in Äther löste, wurde 5 Stdn. mit Kohlenoxyd behandelt. Nach der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure wurden der ätherischen Lösung die stark sauren Bestandteile zunächst mit Sodalösung und alsdann die schwach sauren Körper (Enole) mit verdünnter Natronlauge entzogen. Aus dem Soda-Auszug konnte eine geringe Menge Benzoesäure (Schmp. 120.5 bis 121°) gewonnen werden, der Natronlauge-Auszug lieferte 0.2 g eines gelben Öles, das Rotfärbung mit Eisenchlorid gab und Fehlingsche Lösung reduzierte. Es handelt sich wahrscheinlich um Oxymethylen-acetophenon.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf das aus Triphenylmethylnatrium und Essigester erhaltene Reaktionsprodukt:

3.2 g Natrium wurden mit 13 g Quecksilber amalgamiert und das Amalgam in die Schüttel-Ente gebracht. Hierzu wurden unter Stickstoff 18.5 g Triphenylchlor-methan, in 200 ccm Äther gelöst, gegeben. Beim Schütteln trat ziemlich plötzlich Farbenschlag in Hellrot ein. Die Farbe vertiefte sich bald zu klarem Purpurrot, ein Zeichen, daß sich die Metallverbindung des Triphenyl-methyls gebildet hatte. Es wurde nun 5.8 g Essigester, mit 20 ccm Äther verdünnt, eingesaugt. Der Inhalt der Schüttel-Ente entfärbte sich sofort. Nun wurde Kohlenoxyd eingeleitet und kräftig geschüttelt. Nach 6 Stdn. war noch kein Kohlenoxyd aufgenommen worden.

Hrn. Dr. H. Friese sind wir für Ausführung einiger ergänzender Versuche zu Dank verpflichtet. Ferner sprechen wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für ihre Unterstützung unseren Dank aus.
