

ganzen 5-mal durchgeführt. Schließlich wird zum Sirup eingengt und dieser längere Zeit im Vakuum über Schwefelsäure bis annähernd zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der gelbbraunliche, lackartige Rückstand zeigt, in 20 ccm Wasser gelöst, sofort die konstante Drehung $\alpha_D^{21} = +1.28^\circ$ ($l = 2$), d. h. $[\alpha]_D^{21} = +24.80^\circ$ (auf das ursprüngliche Gewicht der angewandten Säure berechnet). Diese Drehung entspricht einem Gemisch von etwa 40% *d*-Glykuronsäure und 60% *d*-Glykuron. 10 ccm der Lösung brauchen zur Neutralisation gegen Phenolphthalein sofort 7.8 ccm $n/_{10}$ -NaOH. Bei Zugabe von überschüssigem Alkali und Zurücktittieren werden noch 5.3 ccm $n/_{10}$ -NaOH verbraucht. Es entspricht das einem Verhältnis von Säure zum Lacton wie 60:40. Die Differenz in den Resultaten beider Untersuchungsmethoden erklärt sich ebenso wie die Färbung des Rückstandes aus einer neben der Lacton-Bildung verlaufenden anderweitigen Zersetzung.

365. F. Adickes:

Über die Anlagerung von Alkalialkoholat an Säure-ester.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 30. Juli 1925.)

Bei der Synthese der α -Keto-pimelin- und α -Keto-korksäure¹⁾ über die α -Oxalester, die aus Adipinsäure- bzw. Pimelinsäure-ester und Oxal-ester mit alkoholfreiem Natriumäthylat erhalten wurden, war mir aufgefallen, daß das in Äther suspendierte Natriumalkoholat beim Hinzufügen von Oxalester unter starker Erwärmung in Lösung geht. Wislicenus²⁾ vermutet, daß sich dabei ein ähnliches Anlagerungsprodukt $C_2H_5.OOC.C(OC_2H_5)_2ONa$ bilde, wie Claisen³⁾ es aus Natriumalkoholat und Benzoesäure-ester erhalten habe. Solche Anlagerungsverbindungen von Alkalialkoholat an Säure-ester herzustellen und zu untersuchen, schien aus verschiedenen Gründen von großem Interesse. Neff⁴⁾ formuliert den Natrium-Malonsäure-ester als Alkohol-Abspaltungsprodukt aus dem entsprechenden Natrium-Anlagerungsprodukt. Hückel⁵⁾ nimmt bei der von ihm entdeckten Umlagerung von *cis*-Hexahydro-phthalsäure-ester in *trans*-Ester durch wenig Natriumalkoholat nach der Anschauung von Aschan und von Mohr Umlagerung über die Ester-Enol-Form an, die durch Anlagerung von Natriumalkoholat und Abspaltung von Alkohol entstanden wäre. Ebenso liegt es nahe, anzunehmen, daß der von Scheibler⁶⁾ bisher nur für Natrium als Kondensationsmittel aufgeklärte Verlauf der Acetessigester-Synthese bei der Anwendung von Natriumalkoholat genau denselben Weg nimmt. Es müßte dann das Essigester-Enolat erst aus einem Natriumalkoholat-Anlagerungsprodukt unter Abspaltung von Alkohol entstehen. Auch Staudinger⁷⁾ nimmt bei der Entstehung des [diphenyl-methylen]-kohlenestersauren Kaliums, $(C_6H_5)_2C:C(OC_2H_5).OK$, aus Diphenyl-essigester und Kaliumäthylat als Zwischenstufe ein Alkoholat-Anlagerungsprodukt an. Bisher stützten sich alle solche Annahmen auf die von Claisen beschriebene Anlagerungsverbindung von Natriumalkoholat an

¹⁾ B. 58, 211 [1925]. ²⁾ A. 246, 313. ³⁾ B. 20, 651 [1887].

⁴⁾ A. 298, 318. ⁵⁾ B. 58, 448 [1925].

⁶⁾ B. 58, 388 [1920], 55, 789, 3921 [1922]. ⁷⁾ Helv. 5, 658.

Benzoessäure-ester, das, wie im weiteren Verlauf noch besprochen wird, gar nicht nachweisbar existiert.

Bei dem Oxalester war das Anlagerungsprodukt $C_2H_5.OOC.C(OC_2H_5)_2ONa$ durch Verdampfen des Äthers im Vakuum bei Ausschluß von Feuchtigkeit zu isolieren. Die Analyse zeigte, daß ein Mol. Natriumalkoholat sich an ein Mol. Oxalester anlagert. Das feste, weiße Reaktionsprodukt ist sehr hygroskopisch und zersetzlich. Hierbei entsteht Natriumäthylloxalat nicht durch Äther-Abspaltung, sondern durch die verseifende Wirkung von Feuchtigkeitsspuren schon bei längerem Aufbewahren im Schwefelsäure-Exsiccator. Dies ist dann nicht wieder in Äther löslich. Die Reaktionen der ätherischen Lösung, die vielfach denen einer Natriumalkoholat-Lösung gleichen, sowie das Verhalten beim Erhitzen sind im Versuchsbericht angeführt. Durch Zusatz von Wasser entstehen Natriumoxalat und Oxalsäure-ester. Bleibt aber Wasser ausgeschlossen, so wird mit Säuren Oxalester und das Natriumsalz der Säure gebildet. Weil kein Halborthooxalester bei der Umsetzung mit Äthylbromid oder Dimethylsulfat erhalten wurde, schien es zunächst zweifelhaft, ob der Körper so zu formulieren sei, wie Claisen es beim Benzoessäure-ester annahm, oder als lockere Molekülverbindung. Deshalb wurde die leichte Zerlegbarkeit in Oxalester und Natriumäthylcarbonat durch trocknes Kohlendioxyd benützt, um zu sehen, ob aus den gemischten Anlagerungsprodukten von einerseits Oxalsäure-dimethylester und Natriumäthylat, andererseits Oxalsäure-diäthylester und Natriummethylat jedes Mal der Ausgangs-Ester und Natriumäthyl- bzw. -methylcarbonat oder, wie im Falle der Claisenschen Formulierung zu erwarten stand, ein Gemisch von Methyläthyl-oxalester und Dimethylester bzw. Diäthylester und ein Gemisch von Natriummethyl- und -äthylcarbonat entstehen würde. Außerdem war zu erwarten, daß diese gemischten Anlagerungsverbindungen beim Zutritt von Feuchtigkeit durch Abgabe von $C_2H_5.O.CH_3$ (im Effekt) nicht nur von $CH_3.O.CH_3$ bzw. $C_2H_5.O.C_2H_5$ an Gewicht abnehmen und als Reaktionsprodukt ein Gemisch von Natrium-methyl- und -äthylloxalat entstehen würde. Die Versuche zeigten in allen drei Punkten, daß das letzte der Fall ist. Es spricht also nichts gegen die Formulierung $C_2H_5.OOC.C(OC_2H_5)_2ONa$. Daß kein Halb-orthooxalester erhalten werden konnte, läßt sich durch die Annahme eines Gleichgewichts $C(OC_2H_5)_2(ONa).COOC_2H_5 = C_2H_5.OOC.COOC_2H_5 + NaOC_2H_5$ erklären. Auch wenn dies ganz auf der linken Seite liegt, kann bei größerer Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Natriumalkoholat und Äthylbromid kein Halb-orthooxalester entstehen. Diese gemischten Anlagerungsprodukte gleichen in ihren Eigenschaften dem aus Natriumäthylat und Diäthyl-oxalester.

Mehr als 1 Mol. Natriumalkoholat wird nicht von Oxalsäure-ester angelagert. Nimmt man statt Natriumäthylats Kaliumäthylat, so erhält man die entsprechende Kaliumverbindung, die aber bedeutend leichter zersetzlich ist. Bei der Zugabe von Wasser tritt heftige Reaktion ein, bei der ein Teil der Oxalsäure zerstört wird. Auch bei langsamer Zersetzung durch Feuchtigkeit entsteht kein Kaliumäthylloxalat.

Diese Anlagerungsverbindungen des Oxalsäure-esters haben ganz andere Eigenschaften als die, die Claisen⁸⁾ in einem Fall aus alkohol-

⁸⁾ B. 20, 651 [1887].

freiem Natriumalkoholat und Benzoessäure-ester, im anderen Fall⁹⁾ aus a) Benzoessäure-methylester und Natriumbenzylat, b) aus Benzoessäurebenzylester und Natriumäthylat, c) aus Benzaldehyd und Natriumäthylat erhalten zu haben glaubte. Auch Vorländer¹⁰⁾, der anlässlich seines Konstitutionsbeweises für den Natrium-Malonsäure-ester durch Molekulargewichts-Bestimmung, deren Resultat sich auch durch Bildung von Anlagerungsverbindung hätte erklären lassen, das Molekulargewicht eines Gemisches von Benzoessäure-ester und Natriumalkoholat in siedendem absol. Alkohol bestimmte, fand keine Andeutung von einer Anlagerung. Aus diesen Gründen, und weil die Claisenschen Versuche bisher als Stütze für alle auf Anlagerung von Natriumalkoholat an Ester basierenden theoretischen Erörterungen dienten, schien mir eine Nachprüfung nötig.

Im ersten Fall erhitze Claisen alkohol-freies Natriumäthylat und Benzoessäure-äthylester auf dem Wasserbad. Nach kurzer Zeit bekam er einen braunen Kuchen, den er für das Anlagerungsprodukt $C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5)_2 \cdot ONa$ hielt. Er hat diesen Körper nicht gereinigt und analysiert. Die Analysen der mit Äther ausgewaschenen Masse ergaben je nach der Erhitzungsdauer einen Natrium-Wert von 31.6—26.1 %, während Natriumäthylat 33.8, Natriumbenzoat 15.95 und das Anlagerungsprodukt 10.2 % Natrium enthalten. Die Vermutung, daß es sich um ein Gemisch von Natriumäthylat und gallertig ausgeschiedenem Natriumbenzoat handle, wurde bestätigt. Eine Probe mit bekanntem Natrium-Gehalt wurde titriert und so das als Natriumalkoholat vorhandene Natrium bestimmt. Das restliche Natrium müßte entweder als Natriumbenzoat oder als Anlagerungsprodukt vorhanden sein. Die Rechnung ergab, daß es nur Natriumbenzoat sein konnte. Diese Bestimmung ist einwandfrei; denn etwa vorhandenes Anlagerungsprodukt konnte beim Auflösen des gereinigten Kuchens in Wasser nur 1. unverändert bleiben oder 2. in Natriumalkoholat und Ester zerfallen oder 3. zu Natriumbenzoat und Alkohol verseift werden. Bei Fall 1 und 2 würde das Gesamt-Natrium auch maßanalytisch bestimmbar gewesen sein. Bei 3 wären bei Berechnung des neutralisiert vorhandenen Natriums als Natriumbenzoat nicht 100 % erreicht.

Die Möglichkeit der Bildung eines löslichen Anlagerungsproduktes zu einem kleinen Bruchteil ist nicht ausgeschlossen. Im Filtrat eines Gemisches von alkohol-freiem Natriumäthylat, Äther und Benzoessäure-ester (in Äther allein ist das Alkoholat unlöslich) fällt nach kurzem Stehen Natriumbenzoat aus. Ob das Natriumalkoholat sich als solches oder an Benzoessäure angelagert darin befand, läßt sich ohne weiteres an keinen Reaktionen erkennen. Eine Isolierung ist bei der Schwerflüchtigkeit des Esters, der in großem Überschuß vorhanden ist, unmöglich. Eine Entscheidung durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung von Natriummethylat in Benzoessäure-äthylester verspricht wegen der geringen Veränderung der Analysenwerte bei so wenig gegebenenfalls vorhandenem Methyl- in viel Äthylester wenig Erfolg. Die Untersuchung, ob andererseits Natrium-äthyl- neben Natrium-methylcarbonat ausgefallen ist, bringt wieder wegen der Verunreinigung mit Natriumbenzoat Schwierigkeiten, soll aber in diesem Fall und bei anderen Estern noch versucht werden.

Im zweiten Fall erhitze Claisen jeweils die beiden unter a, b, c genannten Komponenten und erhält wieder einen Kuchen, den er als Anla-

⁹⁾ B. 20, 646 [1887].

¹⁰⁾ B. 36, 268 [1903].

gerungsprodukt anspricht. Diesen zerlegt er durch Zufügen von Eisessig und erhält nun nach Zugabe von Wasser ein Öl, das bei der Destillation eine Fraktion von Benzylalkohol, gemischt mit Benzoesäure-methylester, und eine zweite Fraktion von Benzoesäure-benzylester gibt.

Zerlege man mit Wasser, so erhalte man Benzoesäure und Benzylalkohol, wie bei der Cannizzaroschen Reaktion. Dies letztere kann nur zutreffen, wenn man mit wenig Wasser noch länger erhitzt. Man erhält nämlich auch beim Zersetzen mit Wasser ein Öl, das bei der Destillation in der Benzylalkohol-Fraktion viel Benzoesäure-methylester enthält, der nur bei längerem Erhitzen verseift werden konnte. (35 g Benzaldehyd, 4 g Natrium und 50 g Methylalkohol, 4 Stdn. erhitzt und mit Wasser zerlegt, gaben 13 g Benzylalkohol-Fraktion, in der 6 g veresterte Benzoesäure und nur 0.8 g unveränderter Benzaldehyd enthalten war.)

Für den bei a, b und c entstehenden Kuchen hat Tischtschenko¹¹⁾ nachgewiesen, daß er aus Natriumbenzoat, manchmal mit etwas Natriumalkoholat vermischt, besteht. Die Resultate einer Reihe von Versuchen, die unternommen wurden, ehe ich auf diese Arbeit aufmerksam wurde, bestätigten dies vollkommen. Die Menge des Kuchens wächst mit der Erhitzungszeit und dem Wassergehalt der Reagenzien. Die Ester entstehen bei a trotz der Natriumbenzoat-Abscheidung, und zwar um so mehr, je weniger Natriumbenzoat auch bei längerem Erhitzen abgeschieden wurde. Die durch den Eisessig in Freiheit gesetzte Benzoesäure konnte Claisen entgehen, weil sie von dem Öl, das aus Benzoesäure-benzyl- und -methyl-ester, Benzyl- und Methylalkohol besteht, gelöst wird. Nimmt man das Öl in Äther auf und schüttelt mit Natriumcarbonat aus, so erhält man die Benzoesäure. Die hierbei nicht verseiften Ester sind dann im Öl noch durch Verseifen nachzuweisen, entstehen also nicht durch Veresterung bei der Destillation. Daß man bei diesen Versuchen mit Benzaldehyd und Natriummethylat nur sehr wenig Benzoesäure-benzylester und viel Methylester erhält, spricht nicht gegen Tischtschenkos, auch durch Cohns¹²⁾ Arbeit gestützte Annahme, daß das erste Reaktionsprodukt hier Benzoesäure-benzylester ist, dessen Entstehung bei der eigentlichen Cannizzaroschen Reaktion sich Wieland¹³⁾ als verschobene Aldol-Kondensation denkt. Ein Versuch zeigte nämlich, daß beim 3-stdg. Erhitzen von 35 g Benzoesäure-benzylester mit einer Natriummethylat-Lösung von 4 g Na in 50 g absol. Methylalkohol, wobei nur 4 g Benzoesäure gebildet wurden, der Benzoesäure-benzylester bis auf 4 g zu Benzoesäure-methylester umgeestert war.

Die Claisenschen Anlagerungsverbindungen bestehen also nach den vorliegenden Versuchen nicht. Damit sind die hier beschriebenen Anlagerungsverbindungen des Oxalesters meines Wissens die einzigen bisher isolierten Anlagerungsprodukte von Alkalialkoholaten an Säure-ester. Ob die von Wislicenus¹⁴⁾ aus Diphenylen-essigester und Kalium unter Zugabe von Alkohol erhaltene, als

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} + \text{HOC}_2\text{H}_5$$

angesprochene Verbindung dieser Formel entspricht, wird noch geprüft.

Die Untersuchungen sollen in verschiedenen Richtungen fortgesetzt werden.

¹¹⁾ C. 1912, I 1823, 1912, II 1357; J. pr. [2] 86, 322.

¹²⁾ Soc. 75, 1155. ¹³⁾ B. 47, 2089, Anm. [1914]. ¹⁴⁾ B. 46, 2772 [1913].

Beschreibung der Versuche.**1. Anlagerung von Natriumäthylat an Oxalsäure-diäthylester.**

Das alkohol-freie Alkalialkoholat wurde stets so hergestellt, daß 4 g Alkalimetall in Xylol pulverisiert wurden. Dann wurde das Xylol durch absol. Äther ersetzt und die berechnete Menge von absol. Alkohol hinzugegeben. Der mit Chlorcalcium-Rohr verschlossene Kolben blieb dann einige Stunden stehen. Hier wurden zu dem Natriumalkoholat aus 4 g Natrium und 8 g absol. Äthylalkohol in absol. Äther 25 g (etwas weniger als 1 Mol.) Oxalsäure-diäthylester gegeben. Unter starker Erwärmung geht die äquivalente Menge Natriumalkoholat in Lösung. Nach kurzem Stehen wurde durch eine Nutsche schnell in eine Saugflasche mit vor der Pumpe eingeschaltetem Chlorcalcium-Rohr gesaugt, die Saugflasche verschlossen und im Vakuum ohne Luftstrom der Äther aus der klaren gelblichen Lösung verdampft. Die Anlagerungsverbindung bleibt als fester, weißer, nicht sichtbar krystalliner Körper zurück. Sie ist äußerst hygroskopisch und wird durch Feuchtigkeit sofort klebrig. Zur Analyse wurden Stücke im Wägelglas möglichst schnell verrieben und im Vakuum-Schwefelsäure-Exsiccator vollständig von Äther befreit.

0.7838 g Sbst.: 0.2632 g Na_2SO_4 . — $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Na}$. Na. Ber. 10.72. Gef. 10.8.

0.7410 g Sbst.: 0.4775 g CaSO_4 . — Oxalsäure. Ber. 42.04. Gef. 42.61.

Die Oxalsäure-Bestimmungen wurden stets so ausgeführt, daß die Substanz mit ca. $\frac{1}{5}$ -n. Lauge heiß verseift und die Oxalsäure dann in essigsaurer Lösung mit Calciumchlorid gefällt wurde (der Oxalester wird sehr leicht verseift, z. B. schon wenn man eine ätherische Lösung mit 2-n. Natriumcarbonat durchschüttelt). Die etwas zu hohen Werte an Oxalsäure rühren offenbar von der Zersetzung im Natrium-äthylloxalat bei Zutritt von Feuchtigkeit her, was sich nur in einer geschlossenen Apparatur ganz vermeiden ließe. Für den Natrium-Wert macht das wenig aus.

Das Produkt geht bis auf eine geringe Trübung — eben Natrium-äthylloxalat — in Äther wieder in Lösung. Ebenso löst es sich leicht in Benzol, Toluol, Xylol und Petroläther. Auch im Aceton-Kohlensäureschnee-Gemisch fällt es nicht aus. Die Zersetzung in Natrium-äthylloxalat geht bei längerem Stehen sogar im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure vor sich. Es ist jedoch eine Verseifung, keine Äther-Abspaltung. Schneller erreicht man sie, indem man kurz an der Luft stehen läßt und dann im evakuierten Exsiccator. Die Gewichtsabnahme entspricht genau $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

1.6898 g Sbst. nahmen 0.5876 g ab. — $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Na}$ — $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Ber. 34.6. Gef. 34.65.

1.4399 g Sbst.: 0.7205 g Na_2SO_4 . — $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4\text{Na}$. Na. Ber. 16.4. Gef. 16.2.

0.7624 g Sbst.: 0.7419 g CaSO_4 . — Oxalsäure. Ber. 64.28. Gef. 64.35.

Das Anlagerungsprodukt zersetzt sich, im Reagenrohr im Schwefelsäure-Bad erhitzt, bei ca. 115° Bad-Temperatur unter starker Gasentwicklung. Der Siedepunkt der entstehenden Flüssigkeit steigt von 80° auf 120° bis 125° bei einer Bad-Temperatur von 150° . Es entsteht Kohlenoxyd und Diäthylcarbonat. Der Rückstand reagiert stark alkalisch und enthält viel Oxalsäure. Diese Zersetzung gleicht der beim Erhitzen von Diäthylloxalat mit Natrium oder Natriumalkoholat. Eine ähnliche Zersetzung scheint beim Erwärmen einer Xylol-Lösung des Anlagerungsproduktes vor sich zu gehen.

Die ätherische Lösung des Anlagerungsproduktes verhält sich oft wie eine Lösung von Natriumalkoholat. Beim Einleiten von trockenem Kohlendioxyd fällt sofort ein gelatinöser Niederschlag von Natrium-äthylcarbonat. Auch

nach sorgfältigem Auswaschen mit Äther enthielt ein Produkt noch 4.19% Oxalsäure, die offenbar in Form von Natrium-äthyloxalat, durch Feuchtigkeit entstanden, enthalten ist.

Da die Natrium-Werte für Natrium-äthyloxalat und Natrium-äthylcarbonat nicht weit auseinanderliegen, ergab die Natrium-Bestimmung einen stimmenden Wert.

0.8178 g Sbst.: 0.5220 g Na_2SO_4 . — $\text{C}_8\text{H}_6\text{ONa}$. Na. Ber. 20.54. Gef. 20.67.
(Ber. $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{Na}$: Na 16.4.)

Bei der Zersetzung mit nicht ganz wasserfreiem Eisessig wurden von 26 g Oxalester 20 g beim Destillieren der ätherischen Schicht, die durch Ausschütteln mit Wasser vom Natriumacetat befreit war, zurückerhalten. Mit wasserfreien Säuren findet anscheinend immer Zerlegung in Natriumsalz, Oxalester und Alkohol statt.

Mit Schwefelkohlenstoff scheidet sich Xanthogenat aus, das, in Wasser gelöst, mit Kupfersulfat den charakteristischen Niederschlag ergab. Mit Wasser wurde ein Teil des Oxalesters ganz verseift, der andere bleibt als Oxalester im Äther. Mit Dimethylsulfat oder Äthylbromid entstand kein Halb-ortho-oxalester. Ersteres reagierte sofort, letzteres erst nach langem Stehen. Eine Xylol-Lösung des Anlagerungsproduktes ließ nach langem Stehen mit wenig Äthylbromid beim Erwärmen Äther-Geruch erkennen. Mit Acetylchlorid war die Reaktion heftig. Es entstand Natriumchlorid, Essigester und Oxalester.

2 Mol. Natriumäthylat anzulagern, ist der Oxalester nicht fähig. Zu Natriumäthylat aus 4 g Natrium wurden 13 g Oxalester ($\frac{1}{2}$ Mol.) gegeben. Es blieb viel Natriumäthylat ungelöst, nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. wurde abgesaugt und der Äther verdampft. Der zurückbleibende feste Körper hatte Aussehen und Eigenschaften des Anlagerungsproduktes von 1 Mol. Natriumäthylat und 1 Mol. Oxalester.

0.5172 g Sbst.: 0.1742 g Na_2SO_4 . — 1.4514 g Sbst.: 0.9196 g CaSO_4 .
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}$. Ber. Na 10.72, Oxalsäure 42.04. Gef. Na 10.93, Oxalsäure 41.9.

Bei längerem Stehen der Lösung mit dem überschüssigen Natriumäthylat tritt Zersetzung ein.

2. Anlagerung von Natriummethylat an Oxalsäure-diäthylester und von Natriumäthylat an Oxalsäure-dimethylester.

Das Anlagerungsprodukt von Natriummethylat an Oxalsäure-diäthylester wurde genau so dargestellt wie das von Natriumäthylat. Die ätherische Lösung zeigte alle Reaktionen in entsprechender Weise. Die Analyse des isolierten Körpers ergab die richtigen Werte.

0.9502 g Sbst.: 0.3430 g Na_2SO_4 . — $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}$. Na. Ber. 11.5. Gef. 11.69.
0.8320 g Sbst.: 0.5722 g CaSO_4 . — Oxalsäure. Ber. 45.00. Gef. 45.48.

Bei der Zersetzung mit Feuchtigkeit entstand ein Gemisch gleicher Mole Natrium-äthyloxalat und Natrium-methyloxalat. Dies war sowohl aus dem Gewichtsverlust bis zur Gewichtskonstanz, wie aus der Analyse des entstandenen 50-proz. Gemisches von Natrium-methyl- und Natrium-äthyloxalat zu bestätigen.

1.8696 g Sbst.: Abnahme 0.6290 g.
 $\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)$. Ber. 33.5. Gef. 33.65.

1.2406 g Sbst.: 0.6552 g Na_2SO_4 . — Na. Ber. 17.3. Gef. 17.1.

Zu alkohol-freiem Natriummethylat aus 4 g Natrium wurden 26 g Oxalester hinzugegeben. Nach 1 Stde. Stehen wurde abfiltriert und in die klare Äther-Lösung trocknes Kohlendioxyd eingeleitet. Das ausgeschiedene gallertige Salz wurde gut mit Äther gewaschen, im Vakuum äther-frei gemacht und das Natrium bestimmt.

1.4718, 1.0184 g Sbst.: 0.9808, 0.6804 g Na_2SO_4 . — Gef. 21.58, 21.64.

Die Substanz enthielt aber noch etwas Oxalsäure.

4.1832 g Sbst.: 0.0664 g CaO . — Gef. Oxalsäure 2.54.

Sie kann nur als Natrium-äthyl- bzw. -methyloxalat enthalten sein.

Aus 2.5% Oxalsäure berechnen sich 3.77% eines Gemisches beider mit dem Natrium-Gehalt von 0.78%. Errechnet man nun den Natrium-Gehalt des reinen Gemisches von Natrium-äthyl- und -methylcarbonat nach Abzug des enthaltenen Oxalats aus der zweiten Analyse, so ergibt sich: Gef. Na 21.75, ber. für $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{Na} + \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$ 21.80.

Der Äther des Filtrats vom Natrium-äthyl- bzw. -methylcarbonat wurde verdampft und der Oxalsäure-ester bei gewöhnlichem Druck destilliert. Es war ein Gemisch von Diäthylester und Methyl-äthyl-ester. Fraktion I 165—172°, $\frac{1}{2}$ ccm; Fraktion II 172—175°, $1\frac{1}{2}$ ccm; Fraktion III 175—178°, 8 ccm; Fraktion IV 178—179°, 2 ccm. Der Siedepunkt von Methyl-äthyl-oxalester liegt bei 174°, von Diäthylester bei 185°.

Analyse von Fraktion II:

0.7254 g Sbst.: 0.7142 g CaSO_4 .

Ber. Oxalsäuremethyläthylester: 68.1 Oxalsäure, Diäthyl-oxalester: 61.6. Gef. 65.11.

I. 0.3948 g Sbst.: 0.3914 g CaSO_4 . — Gef. 65.56.

III. 0.9128 g Sbst.: 0.9020 g CaSO_4 . — Gef. 65.35.

Das Anlagerungsprodukt von Natriumäthylat an Oxalsäure-dimethylester wurde genau so erhalten. Die Reaktionen sind auch hier entsprechend.

0.7002 g Sbst.: 0.2674 g Na_2SO_4 . — $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{Na}$. Na. Ber. 12.35. Gef. 12.37.

0.6676 g Sbst.: 0.4972 g CaSO_4 . — Oxalsäure. Ber. 48.4. Gef. 49.25.

Der Gewichtsverlust beim Zersetzen durch Feuchtigkeit:

0.7316 g Sbst.: 0.2140 g Abnahme. — $\frac{1}{2}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}.\text{CH}_3)$. Ber. 28.5. Gef. 29.2.

Die Analyse des durch Luft-Feuchtigkeit entstandenen 50-proz. Natrium-äthyl- und -methyloxalat-Gemisches ergab den berechneten Wert:

0.5176 g Sbst.: 0.2824 g Na_2SO_4 . — Na. Ber. 17.3. Gef. 17.26.

Durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in die ätherische Lösung wurde das Anlagerungsprodukt zerlegt, was Natrium-äthyl- und -methylcarbonat wurde abgesaugt, der Äther verdampft und der Oxalester bei gewöhnlichem Druck destilliert. I: 162—166°, 1 ccm; II: 166—160°, $2\frac{1}{2}$ ccm; III: 169—173°, $1\frac{1}{2}$ ccm. Es entstand ein Gemisch von Oxalsäure-dimethylester und -methyl-äthyl-ester. Der Siedepunkt des ersteren liegt bei 163°, des zweiten bei 174°.

III. 0.5064 g Sbst.: 0.5338 g CaSO_4 .

Ber. Oxalsäure-dimethylester: 76.2 Oxalsäure, Oxalsäure-methyl-äthylester: 68.1. Gef. 69.7.

3. Anlagerung von Kaliumäthylat an Oxalsäure-diäthylester.

Das alkohol-freie Kaliumäthylat wurde wie das Natriumalkoholat hergestellt. Zu Äthylat aus 4 g Kalium wurden 15 g Oxalester hinzugegeben. Die Reaktion ist hier noch heftiger als dort. Nach kurzem Warten wurde von einer Trübung abgesaugt und der Äther verdampft. Es entsteht erst ein Öl,

dann ein gelber Schaum, der erstarrt. Er löst sich bis auf eine Trübung wieder in Äther.

1.1108, 1.0530 g Sbst.: 0.4266, 0.4000 g K_2SO_4 .

$C_8H_{16}O_6K$. K. Ber. 16.99. Gef. 17.23, 17.04.

Eine Oxalsäure-Bestimmung ist hier nicht möglich. Bei der Zugabe von Wasser tritt heftige Reaktion ein, bei der ein Teil der Oxalsäure zerstört wird. Auch bei der Zersetzung durch Luft-Feuchtigkeit ist kein Halt beim Kalium-äthylloxalat. Der Körper ist viel empfindlicher. Die Reaktionen der ätherischen Lösung sind dieselben wie beim natrium-haltigen Produkt, nur heftiger. So tritt z. B. mit Äthylbromid viel schneller Salzabscheidung ein. Doch auch hier konnte die erwartete Bildung von Halb-ortho-oxalester nicht nachgewiesen werden. 2 Mol. Kaliumäthylat an 1 Mol. Oxalester anzulagern, ist nicht möglich. Das Kaliumäthylat geht erst bei Zusatz von 1 Mol. Ester ganz in Lösung.

4. Benzoesäure-äthylester und alkohol-freies Natriumäthylat¹⁵⁾.

Der kompakte bräunliche Kuchen, der beim Erhitzen von alkohol-freiem Natriumäthylat mit Benzoesäure-äthylester auf dem Wasserbad nach Claisens Angaben entsteht, wurde gut mit absol. Äther ausgewaschen, in Wägegläschen gefüllt und im Vakuum von Äther befreit. Mit der Länge der Erhitzungszeit nimmt der Natrium-Gehalt des Produktes ab.

0.2160 g Sbst.: 0.2110 g Na_2SO_4 . — Gef. Na 31.6 (nach 20 Min.). — 0.3246 g Sbst.: 0.4042 g Na_2SO_4 . — Gef. Na 30.1 (nach 1 Stde.). — 0.4206 g Sbst.: 0.3317 g Na_2SO_4 . — Gef. Na 26.1 (nach 3 Std.).

Ber. für Natriumäthylat: Na 33.8, für Natriumbenzoat: Na 15.95, für Claisens Anlagerungsprodukt: Na 10.2.

Im Filtrat des Kuchens schied sich ein fester Körper ab. Es war Natriumbenzoat. Der Kuchen war ein Gemisch von Natriumbenzoat und Natriumalkoholat.

1.4396 g Sbst. mit dem Natrium-Gehalt von 30.1 % wurden mit Phenol-phthalein als Indicator titriert. Sie verbrauchten 16.29 ccm *n*-Säure. Das entspricht 76.95 % Natriumäthylat (= 26.3 % Natrium). Es bleiben 23.05 % für Natriumbenzoat oder Anlagerungsprodukt. Die übrigen 3.8 % (30.1—26.3) Natrium ergeben als Natriumbenzoat berechnet 23.79 %, als Anlagerungsprodukt Claisens aber 36.1 %.

Es kann neben dem Natriumalkoholat also nur Natriumbenzoat vorhanden sein. Da sich dieses sehr voluminös ausscheidet, entsteht der Kuchen. Spuren Feuchtigkeit bewirken in der Hitze die Verseifung des Esters.

¹⁵⁾ Claisen, B. 20, 651 [1887].