

403. F. Adickes: Über die Anlagerung von Alkalialkoholaten an Säure-ester (II. Mitteilung).

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

(Eingegangen am 19. Juli 1926.)

In der letzten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß der Oxalsäure-dimethyl- bzw. -diäthylester Alkalimethylat bzw. -äthylat anzulagern vermag. Die in Äther hergestellten und in ihm löslichen Anlagerungsverbindungen konnten durch Verdampfen des Äthers in Gestalt fester Körper gewonnen werden. Aus Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat wurde so durch Anlagerung des Äthylates an die eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung eine Verbindung $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ erhalten, die als α -Natriumoxy- α, α -diäthoxy-essigsäure-äthylester bezeichnet werden kann.

Die Feststellung, ob auch bei anderen Estern solche Anlagerungen von Natriumalkoholat an die Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung der Carboxylgruppe nachzuweisen sei, war von Interesse, da es bei vielen Reaktionen nahe liegt, eine derartige Anlagerung als Zwischenstufe anzunehmen. Die Untersuchungen hatten bisher folgende Ergebnisse: Wird wie im Halborthoxalester die eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung des Oxalesters aufgehoben, so ist die andere nicht mehr fähig, Alkoholat anzulagern. Auch die mit keinem Kohlenstoff verbundene Carboxylgruppe des Kohlensäure-diäthylesters vermag Alkoholat nicht zu addieren. Ersetzt man die eine Carboxylgruppe des Oxalesters durch Wasserstoff, so kommt man zum Ameisensäure-ester. Bei ihm kann man eine lebhafte Reaktion mit alkohol-freiem Natriumäthylat in absol. Äther feststellen. Bei Vorversuchen vor etwa 1 $\frac{1}{2}$ Jahren wurde ein krystallinischer Körper erhalten, dessen Bearbeitung verschoben wurde, da er wegen seiner Unlöslichkeit in Äther nicht das gesuchte Anlagerungsprodukt sein konnte. Mittlerweile hat H. Scheibler²⁾ diesen Körper auch erhalten und als Natriumoxy-äthoxy-methylen, ein Derivat des Kohlenoxyds, beschrieben.

Die Entstehung des Körpers denkt er sich so, daß zuerst Anlagerung des Äthylats stattfindet und hierauf Alkohol-Abspaltung, wobei der vierwertige Kohlenstoff spontan in den zweiwertigen übergehen müßte. Beim Oxalester, wo keine Möglichkeit zur Alkohol-Abspaltung besteht, tritt die Rückspaltung in Alkoholat und Ester leicht ein. Hier würde dagegen das Äthoxyl den Wasserstoff vom Kohlenstoff abzuspalten vermögen. Wenn der Glyoxylsäure-ester, wie es den Anschein hat, Alkalialkoholat anzulagern vermag, so wäre hier eine ähnliche Möglichkeit der Alkohol-Abspaltung gegeben, die zum Natriumoxy-äthoxy-keten $\text{O}:\text{C}:\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ führen müßte, das aber vielleicht ebenso unbeständig ist, wie das dimolekulare Kohlenoxyd³⁾ und dann in Kohlenoxyd und H. Scheiblers Natriumoxy-äthoxy-methylen zerfallen müßte. Die Untersuchung soll noch durchgeführt werden.

Ist das Natriumoxy-methoxy-methylen ebenso einfach rein zu erhalten wie das Natriumoxy-äthoxy-methylen nach H. Scheibler, so soll geprüft werden, ob hier tatsächlich zunächst, so wie H. Scheibler annimmt, eine Anlagerung von Alkoholat an den Ester stattfindet. Denn das bei der Einwirkung von Ameisensäure-äthyl- bzw. -methylester auf Natrium-methylat bzw. -äthylat als Zwischenstufe zu denkende Natriumoxy-methoxy-äthoxy-methan, $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)(\text{ONa})$, müßte nach den Erfahrungen am Oxalester bei der Alkohol-Abspaltung zu etwa gleichen Teilen in Natriumoxy-äthoxy- und Natriumoxy-methoxy-methylen zerfallen.

¹⁾ B. 58, 1992 [1925]. ²⁾ B. 59, 1022 [1926].

³⁾ H. Staudinger, B. 46, 1426 [1913].

Denkt man sich die zweite Carboxylgruppe des Oxalesters durch Phenyl ersetzt, so erhält man den Benzoesäure-ester, der wie in der ersten Mitteilung gezeigt wurde, entgegen der Ansicht L. Claisens⁴⁾, nicht anzulagern vermag. Auch beim Essigester konnte keine Anlagerung festgestellt werden. Ebensovienig erhält man eine Anlagerungsfähigkeit, wenn man im Essigester 1, 2 oder alle 3 Methyl-Wasserstoffatome durch Phenyl-Reste ersetzt.

Bei dem Diphenyl-essigester nimmt H. Staudinger⁵⁾ zwar ein Gleichgewicht mit der Anlagerungsverbindung als Zwischenstufe für die Bildung des Enolates aus Ester und Kaliumalkoholat an: $(C_6H_5)_2CH.C(:O)(OC_2H_5) \rightleftharpoons (C_6H_5)_2CH.C(OK)(OC_2H_5)_2 \rightleftharpoons (C_6H_5)_2C:C(OK)(OC_2H_5) + C_2H_5.OH$. Es ließe sich aber auch ein Reagieren des Esters in der Enolform denken, wobei Alkohol und Enolat direkt entstünden ohne die Zwischenstufe des Anlagerungsproduktes. Wenn eine Anlagerungsverbindung mit Kaliumäthylat bestünde, so gäbe es sicher eine analoge mit Natriumäthylat. Diese konnte aber nicht festgestellt werden.

Die CCl_3 -Gruppe in ihrer Wirkung auf die Anlagerungsfähigkeit einer benachbarten Carboxylgruppe zu prüfen, war unmöglich. Trichlor-essigester reagiert mit alkohol-freiem Natriumäthylat in absol. Äther sofort lebhaft unter Abscheidung von Natriumchlorid. Das war nach den Angaben der Literatur⁶⁾ nicht zu erwarten.

Trennt man nun die beiden Carboxylgruppen des Oxalesters durch Kohlenstoffatome, so bietet sich als nächstliegendes Untersuchungsobjekt der Malonsäure-ester. Mit alkohol-freiem Natriumäthylat in absol. Äther wurde sofort Natrium-malonester erhalten, ohne daß eine Andeutung für die Existenz einer Anlagerungsverbindung als Vorstufe zu finden war. Die endgültige Entscheidung, ob der Natrium-malonester aus einer Anlagerungsverbindung durch Abspaltung von Alkohol entsteht oder direkt, indem der Malonester in der Enolform als Säure auf das Natriumäthylat wirkt, schien auf dem Wege möglich, daß man bei Verwendung von Diäthylester und Natriumäthylat den im ersten Fall durch Anlagerung und darauf folgende Abspaltung neben Methylalkohol notwendig entstehenden Äthylalkohol im Filtrat von Natrium-malonester nachzuweisen versuchte.

Der einwandfreie Nachweis des Äthylalkohols hatte Schwierigkeiten. Bei ihrer Untersuchung zeigte sich aber, daß die Voraussetzung für den geplanten Beweis fehlt. Die äquivalente Menge Methylalkohol wirkt nämlich auf Natrium-malonsäure-diäthylester in absol. Äther schon beim Stehen in der Kälte umesternd ein. Auch in Lösungsmitteln, in denen an und für sich der Natrium-malonester sehr schwer löslich ist, wie Petroläther, Benzol und Xylol, fand stets teilweise Umesterung statt. Diese Tatsache ist noch kein Beweis für eine intermediäre Anlagerung des entstehenden Natriummethylats an die mit Äthylalkohol veresterten Carboxylgruppen und darauf folgende Äthyl- und Methylalkohol-Abspaltung, wenn man nicht alle Umesterungen⁷⁾ durch einen etwas Alkoholat enthaltenden Alkohol so auffassen will.

Über die Darstellung des reinen Natrium-malonesters wurden in der Literatur keine Angaben gefunden, er wurde anscheinend stets in Suspension weiter verarbeitet und nie analysiert. Man erhält ihn am besten aus

⁴⁾ B. 20, 652 [1887].

⁵⁾ Helv. 5, 658.

⁶⁾ G. Klien, J. 1876, 521.

⁷⁾ Purdie, Soc. 53, 391. — Das Natriumalkoholat stammt hier aus dem Gleichgewicht: Natrium-malonester + Alkohol \rightleftharpoons Malonester + Alkoholat (D. Vorländer, B. 36, 268 [1903]).

pulverisiertem Natrium und etwas mehr als der berechneten Menge Malonester in ätherischer Suspension, der man dann Petroläther zur vollständigen Ausfällung zufügt.

Werden die zwei reaktiven Wasserstoffatome des Malonesters durch Äthylgruppen ersetzt, so ist eine Enolisation unmöglich. Der Diäthylmalonsäure-diäthylester ist aber auch nicht befähigt, Natriumäthylat anzulagern. Es findet keine sichtbare Reaktion statt.

Da sich aber das Natriumäthylat im Gemisch von Äther und Ester zum Teil löst, wurde zum Beweis, daß keine Anlagerung stattfindet, die durch Zugabe von Diäthylmalonsäure-diäthylester zu Natriumäthylat in Äther erhaltene Lösung mit Kohlendioxyd ausgefällt. Man mußte dann im Falle einer Anlagerung ein Gemisch von Natriumäthyl- und Natrium-methyl-carbonat erhalten. Kompliziert wurde die Feststellung durch den unvermeidlichen Mitausfall von Natrium-äthyl-diäthyl-malonat. Bestimmte man aber einerseits das Gesamtnatrium, andererseits das acidimetrisch titrierbare, als Carbonat vorhandene Natrium und berechnete die Hälfte des untitrierbaren Natriums als Natrium-äthyl-diäthyl-malonat, da ja das estersaure Salz bei der Titration verseift wird, so fand man, daß das vorhandene Carbonat aus Natrium-methylcarbonat bestand, also keine Anlagerung stattgefunden hatte. Die Zulässigkeit und Zuverlässigkeit dieser Analysen-Berechnung konnte beim Oxalester geprüft werden, wo man das mitgefällte Natrium-äthylmalonoxalat durch die Bestimmung der Oxalsäure einwandfrei feststellen konnte.

Werden die Carboxylgruppen noch durch weitere Kohlenstoffatome getrennt, so ist keine Reaktion mehr festzustellen. Der von A. Baeyer⁸⁾ erwähnte Niederschlag bei dem Bernsteinsäure-ester dürfte durch Verseifung entstandenes Salz sein. Gehören die beiden, die Carboxylgruppen trennenden Kohlenstoffatome einem aromatischen Ring an, wie im Phthal-säure-ester, so wird dadurch auch keine Anlagerungsfähigkeit hervorgerufen. Erst wenn die beiden Carboxylgruppen durch eine aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung verbunden sind, wie im Fumar-säure-ester, tritt wieder Reaktionsfähigkeit ein.

Ob hier nun eine Anlagerung an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung (in Wahrheit wohl eine 1.4-Addition) stattfindet, wie von Purdie⁹⁾ bei der Anlagerung von Äthylalkohol an den Fumarsäure-ester bei Anwesenheit von Natriumalkoholat und von C. Liebermann¹⁰⁾ beim Benzal-malonester festgestellt wurde, oder ob das Natriumäthylat sich hier auch an die Carboxylgruppe anlagert, soll untersucht werden.

Eine Anlagerung von Natriumalkoholat kann anscheinend immer stattfinden, wenn das System $R.C(:O).C(:O).R'$ vorhanden ist, auch wenn keines der Kohlenstoffatome einer Carboxylgruppe angehört. Hierfür ist die Anlagerungsverbindung aus Benzil und Natriumalkoholat von G. Scheuing¹¹⁾ ein Beispiel.

Vorversuche mit Glyoxylsäure-ester und Mesoxalsäure-ester deuten auf Anlagerung hin. Phenyl-glyoxylsäure-ester, der noch unbekannte Triphenylbrenztraubensäure-ester und der Dioxo-bernsäure-ester sollen aus verschiedenen Gründen ebenfalls noch untersucht werden.

Die Anlagerungsverbindung des Brenztraubensäure-esters erhält man ebenso wie die des Oxalesters. Bei der überaus leichten Verseifbarkeit des Esters läßt sich ohne Anwendung einer ganz geschlossenen Apparatur eine teilweise Verseifung nicht vermeiden. Da das bei der Verseifung ausfallende Salz sehr voluminös ist, ist das In-Lösung-Gehen des Alkoholates

⁸⁾ B. 18, 3454 [1885].

⁹⁾ Soc. 47, 855 [1885].

¹⁰⁾ B. 26, 1876 [1893].

¹¹⁾ B. 56, 252 [1923].

nicht so augenfällig wie beim Oxalester. Doch ist die Reaktion auch von starker Wärme-Entwicklung begleitet. Es geht auch hier genau ein Mol. Alkoholat auf ein Mol. Ester in Lösung.

Die große Kondensations- und Polymerisations-Fähigkeit des Esters machte sich überall bemerkbar. Das Anlagerungsprodukt nahm nicht, wie bei dem Oxalester, beim Stehenlassen im Vakuum-Exsiccator um das für den vollständigen Verlust des Alkohols durch Verseifung berechnete Gewicht ab, sondern behielt einen geringen Äthoxygehalt. Das bei der Verseifung entstehende Natriumsalz ist nie das der einfachen Brenztraubensäure, sondern stets das der durch Polymerisation entstandenen Parabrenztraubensäure. Auch die Bestimmung der Konstitution nach der beim Oxalester bewährten Methode: Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der Anlagerungsverbindung von Natriummethylat und Äthylester scheiterte an der großen Reaktionsfähigkeit des Esters, die nicht Natriumäthyl- bzw. -methylcarbonat ausfallen läßt, sondern eine brenztraubensäure-haltige Verbindung ungeklärter Konstitution. Ebenso wenig war der Schwefelkohlenstoff zur Zerlegung zu verwenden. Das aus der ätherischen Lösung ausfallende Salz gibt zwar nach dem Lösen in Wasser die Kupferxanthogenat-Fällung, ist aber stark brenztraubensäure-haltig. Seine Konstitution ist völlig ungeklärt.

Wenn so ein direkter Beweis für die Konstitution auch nicht möglich war, so ist doch die Wahrscheinlichkeit, daß die Anlagerung an der Carboxylgruppe und nicht an der Carbonylgruppe stattfindet, groß, denn die Brenztraubensäure ist offenbar im Anlagerungsprodukt schon in polymerisierter Form als Parabrenztraubensäure vorhanden, was auf eine noch nicht durch Anlagerung immunisierte Ketogruppe schließen läßt. Diese ist ja der Sitz der Polymerisationsfähigkeit, denn Parabrenztraubensäure ergibt kein Phenylhydrazon. Mit Äthyljodid konnte auch nicht der im Fall der Anlagerung an die Carbonylgruppe zu erwartende Diäthoxypropionsäure-ester erhalten werden.

Die zweite, zur Anlagerung notwendige Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung kann durch eine aliphatische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ersetzt werden. Das zeigten der Acrylsäure-ester, der Crotonsäure-ester und der Zimtsäure-ester.

Bei längerem Stehen tritt allerdings eine Reaktion ein, die sich in Gelb- oder Rotfärbung des Äthers äußert. Schneller tritt sie beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Wahrscheinlich entstehen hier die schon von H. Scheibler¹²⁾ dargestellten Ester-Enolate. Ob die dreifache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung ersetzen kann, soll untersucht werden.

Der erkannten Gesetzmäßigkeit scheint das von H. Scheibler¹³⁾ isolierte Zwischenprodukt bei der Acetessigester-Synthese zu widersprechen. Er hat es zunächst als $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$ formuliert. Danach stünde zu erwarten, daß es sich entweder, seiner Beständigkeit entsprechend, leicht aus der Ketoform des Acetessigesters und Natriumäthylat herstellen ließe, oder sich in Lösung, wie das Anlagerungsprodukt des Oxalesters, zu einem kleinen Teil in Ester und Natriumalkoholat spaltete. Versucht man die Darstellung aus Acetessigester und Natriumalkoholat, so erhält man sofort Natracetessigester. Es wäre also auch im zweiten Fall zu erwarten, daß der Natracetessigester sich als der beständigste Körper bildet. Diese Ansicht läßt sich durch einen Modellversuch stützen, bei dem man die 2 reagierenden Gruppen des Moleküls allerdings an 2 Molekülen nebeneinander hat. Läßt man nämlich Acetessigester auf die Anlagerungsverbindung

¹²⁾ H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 388 [1920]. ¹³⁾ B. 55, 789 [1922].

von Natriumäthylat und Oxalsäure-diäthylester in ätherischer Lösung in molekularen Mengen einwirken, so läßt sich das Natriumalkoholat sofort nicht mehr durch Schwefelkohlenstoff als Xanthogenat fällen, wie das in der Lösung der reinen Anlagerungsverbindung der Fall ist. Der Acetessigester wirkt also wie eine Säure auf das Anlagerungsprodukt.

Nach der Scheiblerschen Formulierung müßte der Körper, analog wie das Oxalester-Anlagerungsprodukt an Natrium-äthylloxalat, mit Wasser sofort in Acetessigester oder acetessigsäures Natrium zerlegt werden und dürfte sich nicht in Keten-acetal und Essigsäure spalten. Scheibler spricht dem Körper aber schon selbst in der Arbeit über die Claisensche Zimtsäure-Synthese¹⁴⁾ mit der Formel nicht übereinstimmende Eigenschaften zu: „Das Kondensationsprodukt hat demnach den Charakter einer lockeren Verbindung nach Art der Molekülverbindungen, in der dem Essigester-enolat eine gewisse Selbständigkeit zukommt“. Man wird deshalb den Körper wohl nicht mehr als Anlagerungsprodukt von Alkoholat an Acetessigester formulieren dürfen.

Auch bei dem Produkt, das sich aus Isobuttersäure-ester auf dem Wege der Acetessigester-Synthese bildet, kommt man mit der Formulierung $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}(:\text{O}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$ in Widersprüche. Es wäre einem Anlagerungsprodukt aus Diäthyl-malonsäure-diäthylester und Natriumalkoholat in der Gruppierung $\text{R} \cdot \text{C}(:\text{O}) \cdot \text{C}(\text{Alkyl})_2 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$ ganz analog. Letzteres konnte aber, wie soeben berichtet, nicht erhalten werden. Die Existenz des von Scheibler in verschiedenen Arbeiten zur Erklärung herangezogenen Essigester-Anlagerungsproduktes $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{ONa})$ läßt sich durch die Erfahrungen bei der Suche nach beständigen Alkalialkoholat-Anlagerungsprodukten an Säure-ester nicht stützen.

Beschreibung der Versuche.

1. Das Verhalten der neutralen Äthylester der Triäthoxy-essigsäure, Kohlensäure, Trichlor-essigsäure, Benzoesäure, Phenyl-essigsäure, Diphenyl-essigsäure, Triphenyl-essigsäure, Bernsteinsäure und Phthalsäure Natriumäthylat gegenüber.

Die Ester, die fast alle nach den in der Literatur angegebenen Verfahren hergestellt werden mußten, wurden wie die Oxalester¹⁶⁾ in etwa 10% geringerer als der berechneten Menge zu einer ätherischen Suspension von alkohol-freiem Natriumäthylat hinzugegeben.

Nach $\frac{1}{2}$ -, bei dem zweiten Versuch nach 1-stdg. Stehen wurde die ätherische Lösung durch einen Jenaer Glasfiliertiegel abgesaugt und im Filtrat durch Einleiten von Kohlendioxyd auf als Anlagerungsverbindung in Lösung gegangenes Natriumäthylat geprüft. Es hätte dann als kohlen säure-monoäthylestersäures Salz ausfallen müssen. Es wurden entweder gar keine oder nur ganz geringe Trübungen beobachtet. Aus dem ätherischen Filtrat wurden die Ester durch Verdampfen des Äthers in der berechneten Menge zurückgewonnen. Demnach war also keine Anlagerung festzustellen. Kalium-äthylat ist trotz seiner größeren Reaktionsfähigkeit für diese Versuche wegen seiner Löslichkeit in Äther ungeeignet.

Der Trichlor-essigsäure-ester reagierte sofort unter starker Selbsterhitzung mit dem Natriumäthylat. G. Klien¹⁷⁾ gibt an, daß mit alkohol.

¹⁴⁾ H. Scheibler und H. Friese, A. **445**, 143 [1925].

¹⁵⁾ H. Scheibler und H. Friese, A. **445**, 149 [1925].

¹⁶⁾ B. **58**, 1996 [1925]. ¹⁷⁾ J. **1876**, 521.

Natriumäthylat erst in der Hitze eine Reaktion eintritt. Aber auch das konnte nicht bestätigt werden. Nach etwa einer Viertelminute tritt schon starke Erwärmung und Abscheidung von Natriumchlorid ein, genau wie bei dem Mono- und Dichlor-essigester von H. Heintz¹⁸⁾ und A. Scheibler¹⁹⁾ beobachtet wurde. Auch in ätherischer Lösung mit alkohol-freiem Natriumäthylat entsteht aus dem Trichlor-essigester kein Triäthoxy-essigsäure-ester, den G. Klien bei seinen Versuchen erwartet hatte.

Bei dem Phenyl-essigester tritt bald Gelbfärbung des Äthers ein, und ein Teil des Natriumäthylates erscheint in der Struktur etwas verändert. Trotzdem befand sich im Äther-Ester-Gemisch von 10 g Ester und Alkoholat aus 2 g Natrium nach $\frac{1}{4}$ Stde. nur etwa 0.015 g Natrium, nach 2 Stdn. 0.05 g. Im ungelösten Natriumäthylat ist etwas phenyl-essigsäures Natrium. Bildung von α, γ -Diphenyl-acetessigester wurde nicht beobachtet.

Mit Bernsteinsäure-diäthylester und trockenem Natriumäthylat erhielt A. Baeyer²⁰⁾ auf der Suche nach einem Anlagerungsprodukt „bei Anwesenheit von reinem Äthyläther“ einen gelatinösen Niederschlag, der mit verd. Schwefelsäure keinen Bernsteinsäure-ester regenerierte. Es dürfte bernsteinsäures oder bernsteinsäure-äthylestersäures Natrium gewesen sein, das durch Verseifung mit Luft-Feuchtigkeit entstanden war. Auch Baeyer fand kein Anzeichen für eine Anlagerung von Äthylat an den Bernsteinsäure-ester.

2. Malonsäure-ester und Alkalialkoholat.

Zur Darstellung des trockenen Natrium-malonesters war die Herstellung aus Natriumäthylat und Malonester in alkohol. Lösung nicht zu gebrauchen. Die Einwirkung von Malonester auf pulverisiertes Natrium verläuft am glattesten in Äther. Folgende Vorschrift bewährte sich.

Zu 8 g pulverisiertem Natrium unter 300 ccm absol. Äther in einem Literkolben werden langsam 60 g Malonester (ber. 54 g) zugegeben. Die Reaktion ist zunächst heftig. Man verschließt mit einem Chlorcalcium-Rohr und läßt stehen. Bald sind die Natrium-Körnchen zu durchscheinenden, gallertigen Kügelchen aufgequollen. Ist die Masse nicht mehr von Äther bedeckt, gibt man noch 150 ccm Äther zu und schüttelt durch. Nach erneutem Aufquellen werden noch 300 ccm Petroläther in 2 Portionen zugegeben und jedesmal durchgeschüttelt. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. haben die Gallertkugeln keinen schwarzen Punkt von unangegriffenem Natrium mehr in sich und bilden eine rein weiße Masse. Man läßt noch 1 Stde. stehen. Das Absaugen geht sehr glatt. Die Löslichkeit im Äther-Petroläther-Gemisch ist gering. Zur Entfernung des überschüssigen Esters wird 3-mal mit 150 ccm Petroläther digeriert. Das Präparat wird im Vakuum mit Paraffin-Schnitzeln vom Petroläther befreit und hat dann den richtigen Natrium-Gehalt.

0.3361 g Sbst.: 0.1294 g Na_2SO_4 . $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4\text{Na}$. Ber. Na 12.6. Gef. Na 12.45.

Die Voraussetzung für den Beweis des Reaktionsverlaufes bei der Entstehung des Natrium-malonesters war, daß in einem Lösungsmittel aufgeschlammter Natrium-malonester von der äquivalenten Menge Methylalkohol nicht umgeestert wurde. Es wurde Umesterung durch den Nachweis entstandenen Äthylalkohols festgestellt bei Äther, Petroläther, Benzol und Xylol, also auch in Lösungsmitteln, in denen der Natrium-malonester nahezu unlöslich ist.

¹⁸⁾ J. 1859, 358.

¹⁹⁾ J. 1870, 641.

²⁰⁾ B. 18, 3454 [1885].

20 g Natrium-malonester wurden mit 4.5 ccm Methylalkohol in 200 ccm Lösungsmittel versetzt. Nach 2 Stdn. wurde abfiltriert. Im Filtrat wurde das Natrium als Natrium-methyl- bzw. Natrium-äthyl-carbonat durch Einleiten von CO_2 gefällt. Eine andere Möglichkeit der Entfernung des als Natrium-malonester oder Natriumalkoholat gelösten Natriums aus der Lösung ohne Umesterungs-Gefahr wurde nicht gefunden. So entging zwar die dem gelösten Natrium äquivalente Menge Alkohol dem Nachweis, doch enthielt das Filtrat noch genügende Mengen. Die Analyse des ungelösten Natrium-malonesters konnte nichts sagen, da er estersaures Salz enthalten konnte. Ebenso wenig ließ sich in der wäßrigen Lösung der ausgefällten ester-kohlensauren Salze Äthylalkohol nachweisen, obwohl das in der Lösung der reinen Salze ging, weil mitgerissener Malonester die Fällung des Jodoforms verhinderte. Erst nach der Verseifung mit Kalilauge tritt die Fällung wieder ein, beweist dann aber ja nichts mehr. Das Filtrat wurde bei den leicht flüchtigen Lösungsmitteln aus einem Wasserbad destilliert, beim Xylol die Fraktion bis 125° aufgefangen. Die alkohol-haltigen Fraktionen wurden mit 8 ccm Wasser auf 100 ccm Lösungsmittel ausgeschüttelt. Dann wurde zum Sieden erhitzt und so das Lösungsmittel aus dem Wasser vertrieben. Durch die Abscheidung als Jodoform ließen sich dann bei allen Proben reichliche Mengen Äthylalkohol nachweisen. Bei dem Versuch mit Benzol war schätzungsweise die Umesterung eines Drittels des angewandten Natrium-malonesters eingetreten.

3. Diäthyl-malonsäure-diäthylester und Natriumalkoholat.

Bei der Zugabe des Esters zu in Äther suspendiertem, alkohol-freiem Natriumäthylat war ein teilweises In-Lösung-Gehen des Äthylats zu beobachten, wobei jedoch keinerlei Erwärmung eintrat. Dies ließ von vornherein darauf schließen, daß das Alkoholat sich als solches im Äther-Ester-Gemisch löst. Durch Filtration, Ausfällung als Natrium-äthylcarbonat mit Kohlendioxyd und Bestimmung als Natriumsulfat, wurde festgestellt, daß sich 23%, ein zweites Mal mit mehr Äther 30% des für die Anlagerung eines Moles berechneten Natriumäthylates gelöst hatten. Das Ungelöste war unverändertes Natriumäthylat, in dem sich nur etwa 0.4% des Esters als Salz befanden.

Um ganz sicher zu stellen, daß es sich um Lösungen ohne Anlagerung handelte, wurden zu alkohol-freiem Natriummethylat aus 2 g Natrium in 150 ccm absol. Äther 20 g (ber. 18.8 g) Diäthyl-malonsäure-diäthylester gegeben. Nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Stehen wurde durch einen Glasfilter-Tiegel filtriert, wobei ein Phosphorperoxyd-Rohr zwischen Pumpe und Saugflasche geschaltet wurde. Die Lösung war noch etwas trübe. Es wurde nun Kohlendioxyd eingeleitet zur Ausfällung des Natriummethylats als methylester-kohlensaures Salz. Das gallertige Salz wurde 3-mal mit viel Äther digeriert und jedesmal $\frac{1}{4}$ Stde. stehen gelassen vor dem Absaugen. Dann wurde es im Exsiccator vom Äther befreit, fein gepulvert und nun nochmals 2 Stdn. unter Äther stehen gelassen. Es war nun pulverig geworden. Nach dem Absaugen wurde es darauf in Wäggläschen gefüllt und im Vakuum-Exsiccator vom Äther befreit.

0.4174, 1.0921 g Sbst.: 0.2842, 0.7398 g Na_2SO_4 . — Gef. Na 22.04, 21.93.

0.4633, 0.4552 g Sbst., mit je 200 ccm n_{10} -HCl 2 Stdn. erhitzt, verbrauchten 40.56 ccm, 40.10 ccm n_{10} -HCl (Indicator: Phenol-phthalein). — Gef. Na 20.14, 20.26.

Das untitrierbare Natrium muß als diäthyl-malonsäure-äthylestersaures Natrium enthalten sein. Dieses wird bei der Titration in der Hitze zu diäthyl-malonsaurem Natrium verseift. Es darf also bloß die Hälfte der gefundenen 1.79% an nicht titrierbarem Natrium als diäthyl-malonsäure-äthylestersaures Salz in Rechnung gestellt werden. Die andere Hälfte muß als Natrium-

methylcarbonat berechnet werden. Man erhält so 21.09% titrierbares Natrium, die, berechnet als Natrium-methylcarbonat, 89.90% ergeben. 0.89% nicht titrierbares Natrium, als diäthyl-malonsäure-äthylestersaures Natrium berechnet, ergeben 8.13%, zusammen = 98.03%.

Daß diese Methode anwendbar ist, zeigt die gleiche Analyse, ausgeführt am Natrium-äthylcarbonat, das aus der ätherischen Lösung des Anlagerungsproduktes von Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat durch Einleiten von Kohlendioxyd und sorgfältiges Auswaschen mit absol. Äther gewonnen war.

0.6838 g Sbst.: 0.4298 g Na_2SO_4 . — Gef. Na 20.35. — 0.2032 g Sbst. mit 250 ccm n_{10} -HCl erhitzt, verbrauchten 179.3 ccm n_{10} -HCl (Indicator: Phenol-phthalein). — Gef. Na 18.72.

Berechnet man die Hälfte des untitrierbaren Natriums als Natrium-äthyloxalat, das bei der Titration verseift wird, so erhält man 0.81% untitrierbares Natrium = 4.96% Natrium-äthyloxalat. Die 19.53% titrierbares Natrium ergeben 95.00% Natrium-äthylcarbonat. Also zusammen 99.96%. Hier war eine Kontrolle durch die Oxalsäure-Bestimmung möglich.

4.0086 g Sbst.: 0.2548 g CaSO_4 . — Gef. Oxalsäure 4.2.

Das sind 1.07% Natrium, als Natrium-äthyloxalat gebunden. Gefunden durch Titration wurden 0.81%. Die Annahme, das untitrierbare Natrium liege hier als Natriumoxalat vor, führt zu ganz falschen Resultaten, nämlich zu einer Summe von 95.8% statt 100%. Diese Art der Berechnung ergäbe auch nur 1.95% Oxalsäure, während 4.2% Oxalsäure durch direkte Bestimmung gefunden wurden.

Bei der Analyse des aus der ätherischen Diäthyl-malonsäure-diäthylester-Lösung gefällten Salzes würde zwar eine Berechnung des titrierbaren Natriums als eines Gemisches von je 50% Natrium-methyl- und Natrium-äthylcarbonat (92.3%) im Verein mit der Berechnung des untitrierbaren Natriums als diäthylmalonsaurem Natrium (8.0%) einen scheinbar besseren Wert ergeben, nämlich 100.3%. Trotzdem ist diese Möglichkeit auszuschließen, einmal aus Analogie mit den Verhältnissen beim Oxalester, wo ganz sicher das estersaure Salz mit ausfällt, und zweitens, weil ein unter 100% liegender Betrag sicher richtiger ist als ein über 100% liegender, da es sehr schwierig ist, das gallertig ausfallende Salz durch Waschen mit Äther von dem mitgerissenen, schwer flüchtigen Ester zu reinigen. Das zeigte ein erster Versuch, bei dem das völlige Verdampfen des Äthers im Vakuum, darauf folgendes Pulverisieren und erneutes Digerieren der Substanz mit Äther unterlassen war, dagegen auch 4-mal mit viel Äther digerierend ausgewaschen worden war. Die Werte lagen weit unter 100%.

4. Acrylsäure-äthylester, Crotonsäure-äthylester und Zimtsäure-äthylester und Natriumäthylat.

Der Acrylsäure-ester wurde aus α, β -Dibrom-propionsäure-ester mit Zink in ätherischer Lösung dargestellt. Bei der Zugabe des Esters zu alkoholfreiem Natriumäthylat in absol. Äther zeigt sich keine Reaktion durch Wärme-Entwicklung an. Natriumäthylat geht binnen 15 Min. nur in geringen Spuren in Lösung. Beim Stehenlassen tritt etwa nach 10–15 Min. Gelbfärbung des Alkoholates auf, die sich bei längerem Stehen auch dem Äther mitteilt. Der Natrium-Gehalt des Äther-Ester-Gemisches ist nach $\frac{1}{2}$ Stde. minimal und wird erst nach tagelangem Stehen beträchtlich. Jedoch ist es weder ein Anlagerungsprodukt noch Natriumäthylat als solches, was sich in der Lösung befindet. Denn sie gibt nach dem Versetzen mit Schwefelkohlenstoff, Stehenlassen, Ausschütteln mit Wasser und Ansäuern mit Essigsäure mit Kupfersulfat keine gelbe Xanthogenat-Fällung. Aus dieser tagelang stehen gelassenen Lösung läßt sich kein Acrylsäure-ester mehr zurückgewinnen.

Es wäre vielleicht die Bildung von Natrium-acrylsäureester-enolat möglich. H. Scheibler²¹⁾ beschreibt das Kalium-crotonsäureester-enolat als ockerfarbiges, wenig äther-lösliches Salz. Erhitzt man Natriummetall in Äther mit Acrylsäure-ester, so erhält man ebenfalls eine allerdings etwas heller gelbe Äther-Lösung und ein gelbes Pulver. Das ungelöste Natriumäthylat enthält nach seinem Gesamt-Natriumgehalt und dem an titrierbaren Natrium natrium-haltige Polymerisationsprodukte des Esters. Das deutet mehr auf eine Analogie mit der von H. v. P e c h m a n n²²⁾ beobachteten Polymerisation beim Crotonsäure-ester hin.

Der Crotonsäureäthylester verhielt sich fast genau so.

Auch H. v. P e c h m a n n²²⁾ konnte bei der Polymerisation zum β -Methyl- α -äthyliden-glutarsäure-diäthylester, die beim Erhitzen des Esters mit alkohol-freiem Natrium-äthylat in Ester erfolgt, beim Zusammengehen in der Kälte keine Reaktion feststellen. Beim Stehenlassen scheint sich diese Polymerisation auch ohne Erhitzen zu vollziehen, da bald die von v. P e c h m a n n auf dem Wasserbade beobachtete Gelbfärbung eintrat.

Auch der Zimtsäure-ester zeigte keine Anzeichen für die Bildung eines Anlagerungsproduktes. $\frac{1}{2}$ Stde. nach der Zugabe des Esters zur Äthylat-Suspension war weder Natriumäthylat im Äther-Ester-Gemisch, noch Zimtsäure im ungelösten Natriumäthylat, wie sich nach der Verseifung mit alkohol. Kali zeigte.

Auch hier scheint die Bildung des Enolates aus dem Alkoholat und dem Ester möglich zu sein. Man erhielt wenigstens, wenn man Kaliumäthylat mit Zimtsäure-ester stehen ließ, eine ähnliche tiefrote Färbung des Esters und gelbrotes Salz, wie wenn man Kalium mit Zimtsäure-ester in Äther nach der Vorschrift H. Scheiblers²³⁾ erhitzte.

5. Die Anlagerung von Natriumäthylat an Brenztraubensäure-ester.

Bei der Zugabe von Brenztraubensäure-methyl- oder -äthylester zu alkohol-freiem Natrium-äthylat in absol. Äther war fast sofort eine ziemlich lebhaftere Reaktion zu bemerken. Es trat starke Erwärmung ein. Ein Teil des Natriumäthylats ging in Lösung. Der Äther färbte sich bald gelbbraun. Filtrierte man nach $\frac{1}{4}$ Stde. durch einen Jenaer Glasfilter-Tiegel, indem man einen Vorstoß mit Glashahn verwandte, um ohne den Zutritt feuchter Luft in die Saugflasche den leicht sich verstopfenden Tiegel auswechseln zu können, so erhält man ein klares oder nur ganz wenig getrübbes Filtrat. Zwischen Pumpe und Saugflasche mußten ein Chlorcalcium- und Phosphorperoxyd-Rohr, sowie ein Glashahn eingeschaltet werden. Man evakuierte erst bei geschlossenem Vorstoßhahn und ließ dann langsam durch die Trockenröhren Luft in die Saugflasche einströmen. Nun goß man die durch Absitzenlassen möglichst geklärte Äther-Lösung in den Tiegel, bedeckte ihn mit einem Uhr-glas, öffnete den Hahn des Vorstoßes und saugte möglichst langsam an; wurde gleich stark gesaugt, so war der Tiegel im nächsten Augenblick verstopft. Um die Äther-Verdampfung und damit die Verstopfung des Tiegels von unten möglichst einzuschränken, wurde der Hahn zur Pumpe geschlossen, sobald ein Vakuum von 100 mm erreicht war. Kratzte man ab und zu den sich oben schleimig absetzenden Niederschlag mit einem Spatel heraus, so konnte man mit 2 oder 3 Tiegeln bei einem Ansatz auskommen. Es wurden gewöhnlich zu alkohol-freiem Natriumäthylat aus 2 g Natrium in 100 ccm absol. Äther 9 g Ester (ber. 10.8 g), in 300 ccm Äther gelöst, zugegeben. Der mit einem Chlorcalcium-Rohr verschlossene Kolben wurde während 10 Min. einige Male umgeschüttelt und nach 5 Min. langem Absitzenlassen filtriert.

²¹⁾ B. 53, 388 [1920].

²²⁾ B. 33, 3324 [1900].

²³⁾ E. 53, 388 [1920].

Das Ungelöste ist ein Gemisch von überschüssigem Natriumäthylat und parabrenztraubensaurem Natrium.

0.3760 g Sbst.: 0.2666 g Na_2SO_4 . — Gef. Na 22.9. — Ber. brenztraubensaures Na 20.9, Natriumäthylat 29.6. — 0.6309 g Sbst. verbrauchten heiß mit Phenol-phthalein 29.9 ccm n_{10} -HCl. — Gef. 10.8 titrierbares Natrium. — Berechnet man diese Resultate auf Procente brenztraubensaures Natrium und Natriumäthylat, so kommt man zu 58.3 und 31.9%, zusammen nur zu 90.2%. Die fehlenden 9.8% waren vom Äthylat aufgenommen, bei der Verseifung entstandener Alkohol. Es war nicht mehr die berechnete Menge Alkohol, weil $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ im Vakuum Äthylalkohol verliert. Wäscht man den Rückstand mit Alkohol, so bleibt reines parabrenztraubensaures Natrium zurück.

0.1666 g Sbst.: 0.1060 g Na_2SO_4 . — Ber. Na 20.9. Gef. Na 20.6.

Es ist nicht brenztraubensaures Natrium, da eine Fällung des Phenyl-hydrazons erst nach dem Kochen eintritt. Das so erhaltene Phenyl-hydrazon zeigte den richtigen Schmelzpunkt. Auch die Farbreaktion der Brenztraubensäure mit Nitro-prussidnatrium und Ammoniak erscheint erst nach dem Kochen des Salzes.

Durchschnittlich fällt etwa 1 g parabrenztraubensaures Natrium aus. Es geht auf 1 Mol. Ester genau 1 Mol. Alkoholat in Lösung, was durch die Titration des im Ungelösten enthaltenen Natriumäthylates festgestellt werden konnte.

Leitet man Kohlendioxyd in die ätherische Lösung der Anlagerungsverbindung ein, so entsteht eine starke Fällung. Sie bestand aber nicht aus dem erwarteten, höchstens durch parabrenztraubensaures Natrium verunreinigtem Natrium-äthylcarbonat. Nach gründlichem mehrmaligem Digerieren und Auswaschen mit absol. Äther wurde ein gelbes Pulver erhalten.

0.4182 g Sbst.: 0.2073 g Na_2SO_4 . Gef. NaO.COOC $_2\text{H}_5$ 16.05. — 0.3778 g Sbst.: 0.2940 g AgJ (nach Zeisel). Gef. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 14.9. — 0.5288 g Sbst. verbrauchten kalt 2 ccm n_{10} -HCl (Indicator: Phenol-phthalein). Gef. Na 0.86. — Heiß mit 100 ccm n_{10} -HCl 1 Stde. erhitzt, 7.1 ccm n_{10} -HCl. Gef. Na 3.1. — 2.0086 g Sbst., mit $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ im CO_2 -freien Luftstrom in der Hitze zersetzt, ergaben 0.2814 g CO_2 . Gef. CO_2 14.00.

Eine Verbindung von einem Mol. brenztraubensaurem Natrium, einem Atom Natrium, einem Mol. CO_2 und einem Mol. Brenztraubensäure-ester, die durch 1% brenztraubensaures Natrium verunreinigt ist, ergäbe nach Abzug des 1% brenztraubensauren Natriums ungefähr passende Werte für das Kondensationsprodukt.

Ber. Na 15.7. Gef. Na 15.8. — Ber. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 15.4. Gef. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 15.6. — Ber. CO_2 15.00. Gef. CO_2 14.7.

Die Reaktionen auf Brenztraubensäure sind auch nach dem Kochen mit Wasser, ebenso nach der Zersetzung mit normaler Schwefelsäure nur schwach. Der Äther des Filtrates der Ausfällung enthält nur noch ganz wenig Brenztraubensäure-ester. Auf reines Natrium-äthylcarbonat wirkt Brenztraubensäure-ester bei 6-tägigem Stehen in Äther nicht ein. Auf die weitere Untersuchung der Ausfällung wurde verzichtet, da das Wesentliche war, daß die Konstitution des Anlagerungsproduktes, ob nämlich Anlagerung an die Carboxylgruppe oder an die Carbonylgruppe stattfindet, durch Zerlegung der Verbindung von Brenztraubensäure-äthylester und Natrium-methylat mit Kohlendioxyd nicht zu entscheiden war.

Fügte man zur ätherischen Lösung der Anlagerungsverbindung Schwefelkohlenstoff, so erfolgte sofort eine starke, flockige Ausfällung. Schüttelte man mit Wasser aus, machte die wäßrige Lösung schwach essigsauer und gab Kupfersulfat-Lösung zu, so erhielt man eine starke, gelbe Ausfällung von Kupferxanthogenat. Die Analysen ergaben aber, daß kein Natrium-xanthogenat vorlag.

Die Ausfällung hatte eine Zusammensetzung, die der mit Kohlendioxyd erhaltenen durchaus nicht analog, aber ebenso undeutbar war.

Ein Umsatz mit Äthyljodid trat beim Stehenlassen der ätherischen Lösung der Anlagerungsverbindung mit einem Überschuß von Äthyljodid unter Verschluss mit einem Phosphorpentoxyd-Rohr gegen Feuchtigkeits-Zutritt ebensowenig ein wie beim Oxalester.

Sowohl mit Acetylchlorid wie mit Benzoylchlorid trat in der ätherischen Lösung der Anlagerungsverbindung lebhafte Reaktion unter Natriumchlorid-Abscheidung ein.

Bei der Destillation der Reaktionsprodukte wurde ein Öl bzw. ein krystallinischer Körper erhalten, dessen Untersuchung zurückgestellt wurde, da durch sie keine Klärung der Konstitutionsfrage zu erwarten war.

Zur Isolierung der Anlagerungsverbindung wurde der Hahn des Vorstoßes geschlossen und das Filtrat vom ungelösten Natriumäthylat in der Saugflasche bei Zimmer-Temperatur im Vakuum von Äther befreit. Es blieb ein goldbrauner, erstarrter Schaum zurück, der schnell losgekratzt und in Wäggläschen gefüllt wurde. Dieser feste Körper war schon kein reines Anlagerungsprodukt mehr, was sich beim Versuch, ihn durch Äther-Zugabe wieder in Lösung zu bringen, zeigte. Ein kleiner Teil blieb stets ungelöst, es war parabrenztraubensaures Natrium.

0.1936 g Sbst.: 0.1256 g Na_2SO_4 . — Ber. Na 20.9. Gef. Na 21.0.

Die Natrium-Werte bei verschiedenen Ansätzen zur Herstellung des Anlagerungsproduktes lagen zwischen 12.87 und 13.6%. — $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Na}$. Ber. 12.5% Natrium.

1.1962, 0.8582 g Sbst.: 0.4754, 0.2648 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Na}$. Ber. Na 12.5. Gef. Na 12.87, 13.02.

Beim Stehenlassen gibt die Substanz Alkohol ab. Jedoch entsprach die Gewichtsabnahme nicht wie beim α -Natriumoxy-diäthoxy-essigester²⁴⁾ einem Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, sondern blieb darunter. 1.1962 g Sbst. zeigten nach 3 Tagen im evakuierten Exsiccator 0.3637 g Gewichtsabnahme. Nach der Natrium-Bestimmung muß man mit einem Gemisch von 9 Mol. Anlagerungsprodukt und 1 Mol. brenztraubensaurem Natrium rechnen, das den Natrium-Gehalt von 13.05% hätte. Das ergibt 37.7% Abnahme, gef. 30.6.

Um das Verhalten aufzuklären, wurde bei einer neuen Darstellung sofort und nach dem Abnehmenlassen im Exsiccator der Äthoxygehalt des Anlagerungsproduktes nach Zeisel bestimmt.

0.5880 g Sbst.: 0.2482 g Na_2SO_4 . — $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_4$. Ber. Na 12.5. Gef. Na 13.6. — 0.2322 g Sbst.: 0.4670 g AgJ. Ber. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 48.9. Gef. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 38.5.

Beim Stehenlassen im Vakuum über Schwefelsäure zeigten nach $2\frac{1}{2}$ Tagen 1.4132 g Sbst. 0.4054 g Gewichtsabnahme, das sind 28.7%. Die Hauptabnahme erfolgte schon am ersten Tag. Eine Äthoxyl-Bestimmung ergab jetzt noch:

0.9954 g Sbst.: 0.6414 g AgJ. — Gef. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 12.36.

Berechnet auf das Ausgangsgewicht vor der Abnahme 8.78%. Nach der Natrium-Bestimmung ist ein Gemisch von höchstens $2\frac{1}{2}$ Mol. brenztraubensaurem Natrium und $7\frac{1}{2}$ Mol. Anlagerungsverbindung möglich. Dies hätte schon einen Natriumgehalt von 13.9% und einen Äthoxygehalt von 40.7%. Da die Abgabe von Alkohol schon bei kurzem Stehen im geschlossenen Wäggläschen am Geruch deutlich erkennbar ist, ist der zu geringe Befund an Äthoxyl erklärlich. Der Alkohol-Verlust muß schon während der Wägung und Überführung in den Methoxybestimmungs-Apparat eintreten. Die Anwendung eines Kühlers bei dem Methoxybestimmungs-Apparat von H. Meyer ergab keinen besseren Wert.

²⁴⁾ B. 58, 1996 [1925].

Bei 40.7% Äthoxyl wäre eine Abnahme von 33.5% zu erwarten. Bei der wirklich erfolgten Abnahme um 28.7% entspräche das Zurückbleiben um 4.8% gegenüber der erwarteten Abnahme einem Äthoxylgehalt der Substanz nach der Abnahme von 5.8% Äthoxyl. Gefunden wurden aber nach der Abnahme 8.78%. Es tritt also offenbar eine Kondensation unter Wasser-Abspaltung ein.

Auch dieses Produkt gibt erst nach dem Kochen mit Wasser die Reaktionen der Brenztraubensäure. Ein zweiter Ansatz ergab ähnliche Resultate. Über die Konstitution des äthoxyl-haltigen Kondensationsproduktes lassen die Zahlen keine Schlüsse zu.

6. Acetessigester und α -Natriumoxy- α,α -diäthoxy-essigsäure-äthylester.

Um die Unwahrscheinlichkeit der Existenz eines Körpers $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ ²⁵⁾ durch einen Modellversuch zu erweisen, wurde zu einer ätherischen Lösung der Anlagerungsverbindung von Oxalsäure-diäthylester und Natriumäthylat die für molekulare Mengen berechnete Menge Acetessigester gegeben. Die erwartete Ausscheidung von Natracetessigester trat auch beim Abdampfen des Äthers wegen der Anwesenheit des Oxalesters nicht ein. Es konnte aber das Verschwinden der Anlagerungsverbindung dadurch gezeigt werden, daß bei der Zugabe von Schwefelkohlenstoff kein Xanthogenat ausfiel, was aus der Lösung der Anlagerungsverbindung sonst fast sofort ausfällt. Das Natrium-xanthogenat läßt sich schon in kleinsten Mengen durch Ausschütteln mit Wasser und Fällen mit Kupfersulfat in essigsaurer Lösung scharf nachweisen. Dagegen wurde Xanthogenat erhalten, wenn statt der berechneten Menge Acetessigester nur die Hälfte zugegeben worden war. Die Lösung der Anlagerungsverbindung verhielt sich dem Acetessigester gegenüber genau so, wie eine alkohol. Natriumäthylat-Lösung, die auch nur Xanthogenat ergibt, wenn weniger als die berechnete Menge Acetessigester zugegeben wird.

404. A. Stepanow, N. Preobraschensky und M. Schtschukina: Über die Bromierungsprodukte des Paraldehyds. (Zweite Abhandlung, von M. Schtschukina.)

[Aus d. Laborat. für Organ. Chemie d. Medizin. Fakultät u. d. Wissenschaftl. Forsch.-Institut für Chemie der I. Universität, Moskau.]

(Eingegangen am 20. September 1926.)

In unserer ersten Abhandlung¹⁾ haben wir die Bromierung des Paraldehyds bereits beschrieben. Wir haben schon damals den Tribrom- und den Dibrom-paraldehyd dargestellt; aus dem letzteren erhielten wir reinen Monobrom-acetaldehyd, dessen Hydrat und Polymeres. Inzwischen haben wir uns mit dieser Reaktion, welche eine gewisse Bedeutung für die Erklärung des Mechanismus der Bromierung, sowie für die präparative Darstellung des Brom-acetaldehyds hat, noch etwas eingehender beschäftigt.

Wir untersuchten zunächst die Einwirkung von 1, 2 und 3 Mol. Brom auf 1 Mol. Paraldehyd. 1 Mol. Brom reagiert mit dem Paraldehyd ziemlich

²⁵⁾ H. Scheibler, B. 55, 789 [1922].

¹⁾ Stepanow, Preobraschensky, Schtschukina, B. 58, 1718 [1925].