

0.9094 g Sbst. verbrauchten zur Verseifung 187.20 mg KOH; die so erhaltene Lösung verbrauchte zur Neutralisation gegen Lackmoid 6.15 ccm Säure, entsprechend 187.41 mg KOH. — 0.1922 g Sbst.: 0.4899 g CO<sub>2</sub>, 0.1915 g H<sub>2</sub>O. — 0.2929 g Sbst.: 0.0248 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

C<sub>78</sub>H<sub>150</sub>O<sub>12</sub>PK (1349.34). Ber. Verseif.-Zahl 207.9, Basen-Zahl 207.9.  
Gef. „ 205.8, „ 206.0.

Ber. C 69.38, H 11.21, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5.25. Gef. C 69.52, H 11.15, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5.40.

Die Isolierung eines aktiven Salzes des sekundären Esters gelang nicht. Wir zerlegten das Strychnin-Salz bei niedriger Temperatur in viele Fraktionen und setzten dieselben möglichst schonend in die Kaliumsalze um. Sie erwiesen sich sämtlich als inaktiv.

Hr. Ing. R. Winkler hat die Darstellung von primärem Distearinphosphorsäure-ester, die Umlagerung zu sekundärem Ester und die Trennung der beiden in Form der Kaliumsalze wiederholt, die — vielleicht technisch interessanten — Natriumsalze dargestellt und zahlreiche Kontrollanalysen ausgeführt. Wir danken ihm auch an dieser Stelle für seine wertvolle Mitwirkung.

## 50. F. Adickes: Über die Anlagerung von Alkalialkoholat an Ameisensäure-ester (III. Mitteilung über Anlagerung von Alkali-alkoholaten an Säure-ester).

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

(Eingegangen am 17. Dezember 1926.)

In der letzten Mitteilung<sup>1)</sup> wurde gezeigt, daß es unmöglich ist, zu entscheiden, ob die Natriumverbindung des Malonesters aus Ester und Alkoholat über die Anlagerungsverbindung C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>C·CH<sub>2</sub>·C(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> entsteht. Hierüber Aufklärung zu erhalten, wurde auf dem Wege der Einwirkung von Malonsäure-diäthylester auf Natrium-methylat versucht. Aus einem gemischten Anlagerungsprodukt hätten bei der Alkohol-Abspaltung beide Alkohole entstehen müssen. Der Versuch scheiterte daran, daß die äquivalente Menge Methylalkohol in allen Lösungsmitteln auf Natrium-malonsäure-diäthylester umesternd einwirkt.

Damals war die Abhandlung H. Scheiblers<sup>2)</sup>, in der er das von mir (l. c.) auch schon beobachtete, schön krystallisierte Einwirkungsprodukt von Ameisensäure-ester auf Natriumäthylat als Natriumoxy-äthoxy-methylen, C(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), beschreibt, soeben erschienen. Er bezeichnet dessen Entstehung über die Anlagerungsverbindung HC(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> als wahrscheinlich. Da zu erwarten war, daß der so glatt entstehende, äther-unlösliche Körper C(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) als äther- oder acetalartig nicht so leicht durch die äquivalente Menge Methylalkohol in ätherischer Suspension umgeestert würde, lockte der Versuch des indirekten Nachweises einer intermediären Anlagerung bei dieser der Natrium-malonesterbildung ganz analogen Reaktion. Das Gemisch der gegebenenfalls zu erwartenden Körper C(ONa)(OCH<sub>3</sub>) und C(ONa)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) wäre analytisch leicht nachzuweisen gewesen.

Meine Versuche zur Herstellung des Natriumoxy-äthoxy-methylens verliefen aber unerwartet. Ich erhielt zwar, wie schon früher, auch nach

<sup>1)</sup> B. 59, 2522 [1926].

<sup>2)</sup> B. 59, 1022 [1926].

II. Scheiblers (l. c.) Vorschrift leicht ein schön krystallisiertes Einwirkungsprodukt, bei dem auch, wie im Versuchsteil einwandfrei gezeigt wird, 1 Mol. Ester mit 1 Mol. Natriumalkoholat reagiert hat. Aber ich erhielt ganz andere Eigenschaften und Analysenwerte, als sie H. Scheibler für sein Natriumoxy-äthoxy-methylen anführt. Der erhaltene Körper ist offenbar kein Derivat des zweiwertigen Kohlenstoffs, sondern Natriumoxy-diäthoxy-methan, also das einfache Anlagerungsprodukt aus Ester und Alkohol,  $\text{HC}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , wie die Natrium- und die Äthoxy-Bestimmung zeigen. Die Ameisensäure nimmt also auch in dieser Anlagerungsfähigkeit ihres Esters eine Sonderstellung unter den Carbonsäuren ein, von denen ich (l. c.) zeigte, daß Anlagerungsfähigkeit nur bei der Gruppierung  $\text{R.C}(:\text{O}).\text{C}(:\text{O}).\text{O.R}'$  vorhanden ist. Diese Besonderheit zeigt die Anlagerungsverbindung auch in ihren Eigenschaften. Man kann sie als äthoxyl-substituiertes Natriummethylat betrachten, womit ihre im Gegensatz zu den bisher bekannten Anlagerungsverbindungen stehende Unlöslichkeit in Äther und Petroläther bei großer Löslichkeit in absol. Alkohol gut übereinstimmt. Sie zersetzt sich beim Lösen in Wasser nicht wie die anderen Anlagerungsverbindungen unter Bildung von Säuresalz und Alkohol, sondern unter Bildung von Natronlauge und Kohlenoxyd-diäthylacetal:  $\text{HC}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{HC}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (I). Die von H. Scheibler vermutete Zersetzung nach  $\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{CO} + \text{HO.C}_2\text{H}_5$  findet keinesfalls statt. Der Beweis für die danach entstehenden großen Mengen Kohlenoxyds war auch nicht erbracht. Wie eine quantitative Kohlenoxyd-Bestimmung zeigte, entstehen nur minimale Mengen Kohlenoxyd. Die im Versuchsteil bewiesene Zersetzung zu Kohlenoxyd-acetal nach I, die der Spaltung der Ameisensäure in Kohlenoxyd und Wasser analog ist, wird offenbar verursacht durch die leicht vor sich gehende Wasser-Abspaltung aus dem durch Hydrolyse zunächst entstehenden Oxy-diäthoxy-methan. Dies als Zwischenstufe anzunehmen und keine direkte Natriumhydroxyd-Abspaltung, ist auch wegen der größeren Additionsfähigkeit von Kohlenoxyd an Natriumhydroxyd als an Wasser wahrscheinlicher. Die Äthoxylgruppen haben hier offenbar mehr den Charakter von Acetal- oder gar Äther-Äthoxylen, wie sich auch an der geringen Empfindlichkeit des Kohlenoxyd-diäthylacetals gegen Alkali zeigt, während durch Säuren leichter hydrolytische Abspaltung eintritt.

In den anderen Ester-Anlagerungsverbindungen mit der Gruppierung  $\text{R.C}(:\text{O}).\text{C}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  dagegen bewirkt die Nachbarschaft der Carbonylgruppe eine leichte Verseifbarkeit, wie auch die  $\alpha$ -Ketosäure-ester besonders leicht verseift werden. Daß genau ein Äquivalent Natronlauge entsteht, fand ich nicht bestätigt. Es ist ein kleiner Teil des Natriums acidimetrisch nicht titrierbar. Er liegt als Natriumformiat vor, wie durch die quantitative Ameisensäure-Bestimmung entgegen H. Scheiblers Angaben, der keine Ameisensäure nachweisen konnte, sowie durch die Bestimmung des in absol. Alkohol unlöslichen Teiles, der aus Natriumformiat besteht, festgestellt wurde<sup>3)</sup>. Das Ergebnis seiner Natrium-Bestimmung ist nicht verwunderlich. Er bewahrt den Körper in Petroläther auf und wird ihn vor

<sup>3)</sup> Hierin gibt mir die von H. Scheibler angeführte Titration auch Recht, in der für 0,8150 g Sbst. 0,31 g NaOH gefunden werden, „ber. 0,31 g“, während sich in Wirklichkeit 0,34 g berechnen.

der Analyse im Vakuum davon befreit haben. Da geht der Körper aber allmählich in ein Gemisch von Ameisensäurem Natrium und Natriumalkoholat über, die denselben Natrium-Gehalt haben, so daß man nach entsprechenden Wartezeiten alle Natriumwerte von 16–34% finden kann. Die genaue Untersuchung dieser Zersetzung, sowie die Bearbeitung anderer, sich auf das Natriumoxy-diäthoxy-methan beziehender Fragen soll noch durchgeführt werden. Die Angabe über die 100-proz. Ausbeute an  $C(ONa)(OC_2H_5)_2$  (aus 23 g Natrium 88 g) muß wohl ebenfalls auf einem Druck- oder Rechenfehler beruhen, denn das Molekulargewicht von Natriumoxy-äthoxy-methylen ist 96.

Da auch Natriumoxy-diäthoxy-methan bei der Behandlung mit Phosphoroxchlorid und darauf mit Natriumäthylat unter Bildung von Kohlenoxyd-diäthylacetal reagieren kann, was nach den Gleichungen:  $2HC(OC_2H_5)_2(ONa) + POCl_3 = 2HC(OC_2H_5)_2.Cl + NaPO_3 + NaCl$ ;  $HC(OC_2H_5)_2.Cl + HCl + C(OC_2H_5)_2$ ;  $HCl + NaOC_2H_5 = NaCl + HO.C_2H_5$  vor sich gehen wird, so werden alle anderen wichtigen und interessanten Ergebnisse der zitierten Arbeit H. Scheiblers durch meine Feststellungen nicht berührt.

### Beschreibung der Versuche.

Zur

#### Darstellung des Natriumoxy-diäthoxy-methans

kann man genau nach der Vorschrift H. Scheiblers<sup>4)</sup> für die Darstellung des Natriumoxy-äthoxy-methylen verfahren. Auf den Schutz vor Feuchtigkeit ist besonders zu achten. Es ist vorteilhafter, statt mit der zweiten Ester-Portion allein zu verreiben, den Ester mit der 3-fachen Menge absol. Äthers zu verdünnen, da dann besser für eine gleichmäßige Durchmischung gesorgt ist. Ebenso ist es beim Arbeiten mit  $\frac{1}{2}$ – $\frac{1}{5}$ -Mol.-Portionen angenehmer, die ganze Behandlung im selben Gefäß durchzuführen, wozu sich ein weithalsiger Rundkolben oder eine Saugflasche eignet.

Bei der ersten Zugabe des Esters geht, bevor die eigentliche Reaktion eintritt, Natriumalkoholat in Lösung, wie sich nach dem Abfiltrieren durch die starke Ausfällung beim Einleiten von Kohlendioxyd zeigte. Ob das Alkoholat als solches oder als Anlagerungs-Verbindung enthalten ist, wurde noch nicht entschieden.

1. Ein Ansatz von 8 g Natrium ergab den Körper in schönen Krystallen. Mit Schwefelkohlenstoff reagiert auch diese Anlagerungsverbindung unter Xanthogenat-Bildung. Ein Teil wurde in Wägegläschen möglichst schnell abgefüllt, ein anderer Teil zeigte, mit Wasser übergossen, nur eine ganz geringe Gasentwicklung.

0.4780 g Subst.: 0.2444 g  $Na_2SO_4$ . —  $C_3H_{11}O_3Na$ . Ber. Na 16.2. Gef. Na 16.5.

1.2784 g, 0.4862 g Subst. verbrauchten (Indicator: Phenol-phthalein) 7.1 ccm  $n$ -HCl und 27 ccm  $n/10$ -HCl. — Gef. Na 12.8, 12.7.

1.0621 g, 0.5772 g Subst. wogen nach 3 Tagen im Vakuum über Schwefelsäure 0.5084 und 0.2850 g und hatten einen Gehalt von 33.4% Na, von denen 16.3% titrierbar waren. Die sich daraus ergebenden 17.1% an untitrierbarem Natrium müssen 50.8% Natriumformiat sein, da sich kein Salz mit kleinerem Molekulargewicht gebildet haben kann. (Die Abwesenheit von Carbonat und Oxalat wurde bewiesen.) Die titrierbaren 16.3% Natrium können darum nicht Natriumoxy-äthoxy-methylen sein, da das 68% entspräche. Es muß das Kohlenoxyd des Ameisensäure-esters fast ganz entwichen sein, und dieser

<sup>4)</sup> B. 59, 1029 [1926].

Rest aus Natriumalkoholat bestehen, was 48.2% ergibt, zusammen mit dem Natriumformiat also fast 100%.

2. Beim Aufbewahren eines anderen Ansatzes unter Petroläther wurden die Krystalle zunächst noch schöner und glänzender. Im Vakuum werden sie über Schwefelsäure nach kurzer Zeit matt und weiß. Nach 8 Tagen in Petroläther und schnellem Befreien von diesem im Vakuum gaben:

0.1592 g Sbst.: 0.0794 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . —  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Na}$ . Ber. Na 16.2. Gef. Na 16.15.

0.7794 g Sbst. verbrauchten 49.2 ccm  $n/_{10}$ -HCl (Indicator: Phenol-phthalein). Gef. Na 14.5.

Der Titer ändert sich nicht, ob man erst mit überschüssiger verd. Säure oder mit verd. Lauge erhitzt. Bei längerem Aufbewahren in Petroläther bilden sich Gasblasen, und der Natrium-Gehalt der Substanz steigt. Es entstehen anscheinend Natriumäthylat, Kohlenoxyd und Alkohol.

3. In einem neuen Ansatz wurde nach Zeisel der Äthoxyl-Gehalt bestimmt.

0.2604 g Sbst.: 0.1390 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Gef. Na 17.28. — 0.3782 g Sbst.: 1.2332 g AgJ. Gef.  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  62.5. — 0.6690 g Sbst. verbrauchten 33.2 ccm  $n/_{10}$ -HCl (Indicator: Phenol-phthalein). Gef. Na 11.4.

Berechnet für Natriumoxy-diäthoxy-methan 16.2% Na und 63.4%  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ .

Das Produkt hatte sich also schon etwas zersetzt. Nach den Erfahrungen an anderen Ester-Alkalialkoholat-Verbindungen mußte ein Zuwenig an Äthoxyl und Zuviel an Natrium erwartet werden, weil kleine Feuchtigkeitsmengen verseifend wirken können. Der entstehende Alkohol kann aber hier vom unzersetzten Anlagerungsprodukt als Krystall-Alkohol aufgenommen werden, wofür dessen Ähnlichkeit mit Natriummethylat spricht. Daß mit Luft-Feuchtigkeit offenbar Natriumformiat-Bildung eintritt, im Gegensatz zur Kohlenoxyd-diäthylacetal-Bildung beim Lösen in Wasser erkläre ich mir so, daß beim festen Körper das Hydrolysen-Gleichgewicht der Natriumoxygruppe mit Wasser mehr auf Seiten des unhydrolysierten Körpers liegt, weil hier das gebildete NaOH nicht wie beim Lösen in Wasser fortgeschafft wird. Die Hydrolyse der Äthoxylgruppen ist hier im festen Körper aber begünstigt, weil der entstehende Alkohol gleich von unverändertem Anlagerungsprodukt als Krystall-Alkohol gebunden wird.

4. Qualitativ wurde in allen Ansätzen durch die Kalomelprobe Ameisensäure nachgewiesen. Im folgenden Versuch geschah es quantitativ nach H. Franzen<sup>5)</sup> nach der Neutralisation der wäßrigen Lösung mit Essigsäure.

0.8196 g Sbst.: 0.3996 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ber. Na 16.2. Gef. Na 15.8. — 0.8668 g Sbst. verbrauchten 48.2 ccm  $n/_{10}$ -HCl. Gef. Na 12.8. — 0.8236 g Sbst.: 0.5260 g  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Gef. H. COOH 6.24.

Die Ameisensäure-Bestimmung entspricht 3.12% untitrierbarem Natrium, aus der Titration und dem Gesamtnatrium werden 3% berechnet. Die Prüfung auf Carbonat ergab bei frischem Anlagerungsprodukt 0.96%  $\text{CO}_2$ , bei einem älteren, in Petroläther aufbewahrten Produkt wurden 1.5%  $\text{CO}_2$  gefunden.

5. Löst man frisch dargestelltes Natriumoxy-diäthoxy-methan in absol. Alkohol, so bleibt ein unlöslicher Rückstand von Natriumformiat, der dem Gehalt an untitrierbarem Natrium bzw. Ameisensäure entspricht.

0.2670 g Sbst.: 0.1266 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Gef. Na 15.35.

0.9820 g Sbst. verbrauchten 51.4 ccm  $n/_{10}$ -HCl (Indicator: Phenol-phthalein). Gef. Na 12.03. — Daraus errechnen sich 9.8%  $\text{NaOOC.H}$ .

<sup>5)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 83, 323.

15,377 g Subst. desselben Ansatzes wurden zugleich in 200 ccm absol. Alkohol aufgeschlämmt und verschlossen 24 Stdn. stehen gelassen. Es blieben 1,124 g ungelöst. Es müssen nach dem Gehalt an untitrierbarem Natrium 1,51 g ungelöst geblieben sein. Da sich von wasser-freiem Natriumformiat in 200 ccm absol. Alkohol 0,4 g lösten, stimmt es genau. Die Analyse ergab aus Natrium- und Ameisensäure-Bestimmung, daß fast reines, wahrscheinlich nur noch etwas Alkohol enthaltendes Natriumformiat vorlag.

Auch dieser Versuch macht die unter 3 gemachte Annahme, daß Natriumformiat an den Krystall-Oberflächen entstehen kann, ohne daß der entstehende Alkohol austritt, indem er als Krystall-Alkohol der Anlagerungs-Verbindung im Krystall bleibt, notwendig.

6. Um sicherzustellen, daß von dem im Überschuß angewandten Ameisensäure-ester pro Mol. Natriumalkoholat ein Mol. in Reaktion tritt, wurde nach einem Verfahren gesucht, den im Vakuum verdampften Ester quantitativ zu bestimmen. Da kein genügend großes Dewarsches Gefäß zur Verfügung stand, konnte das Äther-Ester-Dampfgemisch nicht kondensiert werden. Es war aber möglich, ihm den Ester vollkommen zu entziehen, indem man den Dampf durch mehrere Waschflaschen mit amyalkoholischem Natriumamylat und den berechneten ccm Wasser leitete. Das zeigt ein Probeversuch:

8 g Ameisensäure-ester wurden mit 250 ccm Äther im Vakuum durch 3 vor die Pumpe geschaltete Waschflaschen mit 10 g Natrium in 250 ccm Amylalkohol und  $7\frac{1}{2}$  ccm Wasser durchgesaugt. Der Amylalkohol wurde mit Wasser in Portionen ausgeschüttelt. Nach dem Trennen waren es 1142 ccm Wasser. Davon wurden 100 ccm mit Essigsäure neutralisiert und die Ameisensäure nach H. Franzen bestimmt. Es waren 0,4051 g ( $4,1448$  g  $Hg_2Cl_2$ ). Ber. 0,4335 g. Die Übereinstimmung genügte; durch einen größeren Überschuß an Natrium und eine weitere Waschflasche war noch eine Verbesserung zu erwarten, die auch eintrat.

Es wurde ein Ansatz mit  $\frac{1}{4}$  Mol., also 18,5 g Ester als erste, 9,25 g als zweite Zugabe durchgeführt. Das Äther-Ester-Dampfgemisch perlte beim Absaugen mittels der Wasserstrahl-Pumpe aus Capillaren durch die 400 ccm Amylalkohol mit 17 g Natrium und 15 ccm Wasser in 4 Waschflaschen. Nachdem die erste Äther-Ester-Portion in 24 Stdn. abgesaugt war, hatte sich noch kaum etwas Natriumformiat im Amylalkohol gebildet. Die zweite Ester-Zugabe wurde nach 12-stdg. Stehen in 24 Stdn. abgesaugt. Obwohl der Gasstrom sehr lebhaft war, wurde doch fast aller Ester in der ersten Waschflasche verseift, in der sich eine große Menge Natriumformiat abschied, während die anderen Waschflaschen fast klar blieben. Der aus der letzten verdampfte Amylalkohol wurde vor dem zweiten Abdampfen ersetzt.

Das bei diesem Ansatz erhaltene Natriumoxy-diäthoxy-methan roch beim Öffnen des Exsiccators weder nach Äther, noch Alkohol, noch Ester.

An Ameisensäure wurde auf die beschriebene Weise nur so viel aus dem Amylalkohol erhalten, wie dem überschüssigen Ester entspricht. Es war 1 l Wasser nach dem Ausschütteln, davon wurden 50 ccm abpipettiert. Es wurden 2,8888 g  $Hg_2Cl_2$  gefunden. Das entspricht 0,2823 g Ameisensäure. Berechnet aus 9,25 g Ester: 0,2862 g.

Die Substanz wurde analysiert: 0,3066 g Subst.: 0,1632 g  $Na_2SO_4$ . — Gef. Na 17,24, 0,6730 g Subst. verbrauchten 29,9 ccm  $n_{10}$ -HCl (Indicator: Phenol-phthalein). — Gef. Na 10,2 %.

Bei der Zersetzung mit verd. Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion wurden aus 8,713 g, die nach der Titration 63 % Natriumoxy-diäthoxy-methan enthalten mußten,

in 3 Stdn. nur 4 ccm Kohlenoxyd — ca. 0,57% des beim Zerfall der Anlagerungsverbindung in Alkohol, Natriumhydroxyd und Kohlenoxyd zu erwartenden Kohlenoxyds. Die Bestimmung geschah durch Überführung aus dem Zersetzungskölbchen in ein Azotometer mittels Kohlendioxyds und Adsorption des Kohlenoxyds aus dem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch.

7. Zur Isolierung des Kohlenoxyd-diäthylacetals, das beim Lösen des Natriumoxy-diäthoxy-methans in Wasser neben Natronlauge entsteht, wurden je 8 g eines wie gewöhnlich gemachten Ansatzes mit 11% titrierbarem Natrium in 25 ccm Wasser gelöst. Bei quantitativer Ausbeute waren ungefähr 4 g Acetal zu erwarten. Die eine Portion wurde mit Kolonne abdestilliert. Von 70—85° gingen etwa 3 ccm über. Diese hatten stark den von H. Scheibler als eigentümlich dumpf bezeichneten Geruch des Kohlenoxyd-diäthylacetals. Aber auch der Rückstand hatte noch diesen Geruch. In die 3 überdestillierten ccm wurde so viel Calciumchlorid gegeben, daß noch etwas fest blieb. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt und destilliert. Zwischen 70° und 78° gingen etwa  $\frac{3}{4}$  ccm über. Zu einer Destillation über Natrium war es zu wenig. Die wäßrige Calciumchlorid-Lösung enthielt, wie sich bei erneuter Destillation zeigte, noch Kohlenoxyd-acetal. Die zweite Portion wurde 2-mal mit 40 ccm Äther ausgeschüttelt und dieser mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation mit Kolonne und dann aus kleinen Kölbchen wurde 1 ccm einer zwischen 73° und 76° destillierenden Flüssigkeit erhalten, die mit Natriumstücken nur kurze Zeit Wasserstoff entwickelte. Auch hier enthielt die ausgeätherte, wäßrige Lösung noch reichlich Acetal, was sich bei der Destillation mit Kolonne zeigte.

Die Entstehung von Kohlenoxyd-diäthylacetal beim Lösen von Natriumoxy-diäthoxy-methan ist also erwiesen.

Um die offenbar quantitative Spaltung durch Wasser für die Darstellung<sup>6)</sup> des Kohlenoxyd-acetals nutzbar zu machen, wurden 15 g Substanz mit 10,5% titrierbarem Natrium unter Äther mit nur 8 ccm Wasser zersetzt. Die nach längerem Stehen und Umschütteln entstehende Lauge blieb so zähflüssig. Der abgossene Äther wurde mit Kolonne destilliert, wobei 6,5 g bei 70—76° übergingen. Berechnet 7 g. Dies Kohlenoxyd-acetal war aber noch nicht rein, da mit Natrium noch lebhaftere Wasserstoff-Entwicklung eintrat.

---

<sup>6)</sup> Die Darstellung mit Thionylchlorid an Stelle von Phosphoroxychlorid gelingt nicht. Es entsteht Schwefligsäure-ester, ebenso wie mit Acetylchlorid Essigester entsteht. Der Grund für die geringe Ausbeute mit Phosphoroxychlorid dürfte also die Bildung von Phosphorsäure-ester sein. Die Darstellungs-Möglichkeiten für Kohlenoxyd-acetal wurden als zu dem Gebiet der Arbeiten H. Scheiblers gehörig nicht weiter verfolgt.