

Die Methoxyl-Bestimmung zeigte den verlangten Wert:

1.417 mg Sbst.: 0.995 mg AgJ (Zeisel-Pregl-Friedrich).

$C_{19}H_{19}O_4N$. Ber. CH_3O 9.54. Gef. CH_3O 9.28.

Das *d*-Tetrahydro-berberrubin schmolz im Vakuum-Röhrchen bei 195 bis 196°. Im offenen Röhrchen tritt das Schmelzen unter Dunkelfärbung 2–3° tiefer ein.

Die Mutterlaugen von der Ausscheidung des brom-campher-sulfonsauren Salzes der Rechtsbase wurden 24 Stdn. stehen gelassen, wobei eine neuerliche krystallinische Fällung auftrat. Die aus dieser Salz-Fraktion erhaltene Rohbase erwies sich überraschenderweise als linksdrehend und wurde in ähnlicher Weise wie die Rechtsbase durch fraktionierte Krystallisation aus Äther von der Hauptmenge der Racembase befreit. Das schließlich erhaltene Produkt zeigte $[\alpha]_D = -220^\circ$, machte aber bei den weiteren Reinigungs-Versuchen beträchtliche Schwierigkeiten. Wir haben nun die Lösung der Base in wenig heißem Chloroform mit Äther versetzt und mit 1-proz. wäßriger Salzsäure einige Zeit geschüttelt. Bald schied sich ein krystallinisches Chlorhydrat aus, das nach 1-stdg. Stehen von der Lösung getrennt wurde. Die aus diesem Salz gewonnene freie Base krystallisierte aus wenig Äther rasch aus. Nach Wiederholung dieses Reinigungs-Prozesses wurde das *l*-Tetrahydro-berberrubin völlig rein erhalten. Es schmolz im Vakuum-Rohr bei 195–196°. $[\alpha]_D^{15} = -304^\circ$ (in Chloroform, $c = 0.513$).

2.967 mg Sbst.: 2.215 mg AgJ (Zeisel-Pregl-Friedrich).

$C_{19}H_{19}O_4N$. Ber. CH_3O 9.54. Gef. CH_3O 9.86.

Aus den letzten Mutterlaugen der brom-campher-sulfonsauren Salze wurde in analoger Weise noch eine kleine Menge des *l*-Tetrahydro-berberrubins erhalten. Die Gesamtausbeute an dieser Base war 0.14 g.

Je 3.2 mg von *l*- und *d*-Tetrahydro-berberrubin wurden in wenig Methylalkohol gelöst. Nach dem Einengen schieden sich Krystalle aus, die bei 186–187° (Vak.) schmolzen und im Gemisch mit reinem *d*, *l*-Tetrahydro-berberrubin denselben Schmelzpunkt aufwiesen. Es liegen demnach sicher die optisch aktiven Komponenten dieser Racembase vor.

465. F. Adickes: Über die Anlagerung von Natriumäthylat an Ameisensäure-ester (IV. Mitteil. über Anlagerung von Alkali-alkoholaten an Säure-ester).

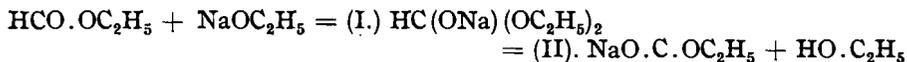
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1930.)

Von den drei höchst interessanten Derivaten des Kohlenoxyds mit 2-wertigem Kohlenstoff, die H. Scheibler¹⁾ beschrieben hat, dem Diäthoxy-methylen, $C(OC_2H_5)_2$, dem Chlor-äthoxy-methylen, $Cl.C.OC_2H_5$, und dem Natriumoxy-äthoxy-methylen, $NaO.C.OC_2H_5$ ist das Diäthoxy-methylen von ihm eingehend untersucht, das Chlor-äthoxy-methylen wurde nicht in Substanz isoliert. Das Natriumoxy-äthoxy-methylen, das Ausgangsmaterial für die beiden anderen, war für mich

¹⁾ I. Mitteil.: B. 59, 1022 [1926], II.: B. 60, 554 [1927].

von besonderem Interesse, weil die für seine Entstehung aus Ameisensäure-ester und Natriumäthylat angenommene Reaktionsfolge:



über eines der von mir untersuchten Anlagerungsprodukte von Estern und Alkoholaten führen sollte. Nach Scheiblers 1. Vorschrift¹⁾ für die Darstellung des Natriumoxy-äthoxy-methylens erhält man dieses in theoretischer Ausbeute, wenn man zu alkohol-freiem Natriumäthylat in Äther zunächst unter Kühlung 1 Mol. Ameisensäure-ester zugibt, 16 Stdn. stehen läßt, im Vakuum abdampft und erneut $\frac{1}{2}$ Mol. Ester zugibt, verreibt, stehen läßt und wieder den Ester-Überschuß mit dem entstehenden Alkohol im Vakuum abdampft. Bei der im Hinblick auf die Anlagerungs-Verbindung ausgeführten Untersuchung dieser Reaktion²⁾ zeigte es sich, daß das so nach Scheiblers Angaben hergestellte Reaktionsprodukt kein Natriumoxy-äthoxy-methylen ist. Die damals aus meinen Analysen-Resultaten gefolgerte Deutung des anscheinend einheitlichen Körpers als ziemlich reines Natriumoxy-diäthoxy-methan (I) kann jetzt nach erneuter Untersuchung nicht aufrecht erhalten werden, wenn dieser Körper auch einen Teil des Reaktionsproduktes bildet. Es wird nämlich im Gegensatz zu Scheiblers Angaben ein großer Teil des angewandten Esters zu Kohlenoxyd und Alkohol zersetzt, ein anderer Teil vom Natriumäthylat gar nicht aufgenommen. Das Reaktionsprodukt besteht deshalb, wie im folgenden gezeigt wird, nach wie vor zum größten Teil aus Natriumäthylat mit mehr oder weniger Krystall-Alkohol (um 30%), etwas Natriumformiat (um 8%) und kann so meist nur wenig (etwa 10–20%) von der Anlagerungs-Verbindung I enthalten. Bei einer solchen Substanz ist aber die Äthoxyl-Bestimmung nach Zeisel nur in einer veränderten Apparatur unter Vorsichts-Maßregeln möglich; sie hatte, im üblichen Apparat nach H. Meyer³⁾ ausgeführt, mit ihren viel zu niedrigen Werten zur irrtümlichen Deutung des Reaktionsproduktes geführt. Auch die Aufnahme von 1 Mol. Ester durch das Alkoholat wurde durch die schon erwähnte Ester-Zersetzung (in Kohlenoxyd und Alkohol) bei meinem damaligen Versuch über die Ester-Aufnahme des Natriumäthylates (berechnet aus der angewandten und der aus den abgesaugten Äther- und Alkohol-Dämpfen zurückerhaltenen Ester-Menge) nur vorgetäuscht.

Die Entgegnung H. Scheiblers⁴⁾, die der Anlaß zur erneuten Untersuchung war, gibt — was nicht zutrifft — als Grund der Unstimmigkeit an, daß von mir ein Produkt untersucht sei, verschieden von dem, das ihm zur Darstellung von Kohlenoxydacetal diene, trotzdem in der ersten Mitteilung genau beschrieben ist, wie eben dies damals erste und letzte, nicht weiter behandelte Reaktionsprodukt aus Ameisensäure-ester und Natriumalkoholat zur Synthese des Kohlenoxydacetals diene.

In dieser 2. Mitteilung wird eine stark veränderte Darstellung gegeben, indem vom vermeintlichen, nahezu reinen Anlagerungsprodukt $\text{HC}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ (hergestellt nach der 1. Vorschrift, nach der man früher

²⁾ Adickes, B. 60, 272 [1927]; H. Scheibler verneint 1927 seltsamerweise meine Berechtigung zu dieser Untersuchung, obwohl der Plan schon B. 59, 2522 [1926] von mir angekündigt wurde, ohne daß Scheibler damals Anspruch auf seine Durchführung gemacht hätte.

³⁾ Monatsh. Chem. 25, 1213 [1904].

⁴⁾ B. 60, 554 [1927].

direkt reines Natriumoxy-äthoxy-methylen erhielt) durch Erwärmen auf 40° Alkohol abgespalten und die Umwandlung durch wiederholte Reaktion mit Ameisensäure-ester und erneutes Abspalten von Alkohol vervollständigt werden soll. Nun lautet die Beschreibung des Natriumoxy-äthoxy-methylens nicht mehr „aus gut ausgebildeten, farblosen Prismen bestehende Krystallmasse“, sondern „schwach gefärbte, krystallinische Masse“. Der Beweis für die abermals als charakteristisch angeführte, von mir bei keinem von vielen Ansätzen beobachtete Zersetzung mit Wasser nach: $\text{NaO.C.OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{CO} + \text{HO.C}_2\text{H}_5$ durch die leichte, quantitative Messung der Kohlenoxyd-Menge ist wieder nicht erbracht. Der tatsächliche Erfolg der veränderten Darstellungsmethode ist der, daß die bei Zimmer-Temperatur langsam stattfindende Zersetzung des Ameisensäure-esters sehr schnell vor sich geht. Es erfolgt, wie auch Scheibler beobachtete, „unter Erwärmung eine lebhaftere Reaktion“. Das Endprodukt ist allerdings nicht „das reine Natriumoxy-äthoxy-methylen“, sondern in der Hauptsache Natrium-äthylat, diesmal je nach der Länge des letzten Erhitzens im Vakuum mehr oder weniger krystallalkohol-frei.

Bei beiden Darstellungsweisen ist in dem Reaktionsprodukt Ameisensäure quantitativ durch Reduktion von Sublimat oder durch Titration nachzuweisen. Die Behauptung Scheiblers, meine Titrationen seien wegen unvollständiger Verseifung auch vorhandenen Ameisensäure-esters nicht zuverlässig, ist irrig. Es wurde die als Säure und Ester vorhandene Ameisensäure zusammen bestimmt. Ausdrücklich wurde angegeben, daß erst mit überschüssiger Lauge erhitzt, dann zurücktitriert wurde. Ameisensäure-ester wird aber bekanntlich⁵⁾ schon durch heißes Wasser sehr schnell verseift, durch verd. Lauge in der Hitze aber fast momentan.

Die Ameisensäure ist im Reaktionsprodukt teils als Natriumformiat vorhanden, da der nach der Scheiblerschen Vorschrift verwandte, gewöhnliche absolute Alkohol und Ameisensäure-ester⁶⁾, der nicht über Phosphor-pentoxyd wasser-frei gemacht wurde, stets eine erhebliche Natriumformiat-Menge ergeben. Überdies geht das aus der Analyse des Salzgemisches hervor, das durch Einleiten von Kohlendioxyd in die ätherische Suspension des vermeintlichen Natriumoxy-äthoxy-methylens erhalten wird. Das vorhandene Natriumformiat bleibt dabei unverändert, das Natriumäthylat wird zum Natrium-äthyl-carbonat.

Ein anderer Teil der Gesamt-Ameisensäure wird dagegen beim Kohlendioxyd-Einleiten aus dem Natriumäthylat als Ester zurückerhalten. Es fragt sich, als was dieser Ester enthalten war. Vermutlich als Anlagerungs-Verbindung $\text{HC(ONa)(OC}_2\text{H}_5)_2$, denn Natriumoxy-äthoxy-methylen ($\text{NaO.C.OC}_2\text{H}_5$) könnte mit Kohlendioxyd nicht Ester regenerieren.

Dieser schwer zu entscheidenden Frage wurde zunächst direkt analytisch gemeinsam mit Hrn. Dr. A. Wächterowitz, dann mit Hrn. Dr. H. du Mont beizukommen versucht. Der Weg war folgender: Das Reaktionsprodukt nach der ersten Darstellungsart enthält Natriumäthylat, Krystall-Alkohol, Natriumformiat und den Ester in fraglicher Bindung. Bestimmen lassen sich: Gesamt-Natrium, Gesamt-Ameisensäure, Natriumformiat (durch die Kohlendioxyd-Zerlegung), Gesamt-Äthoxygehalt (veränderte Zeisel-Bestimmung) und der Krystall-Alkohol nach Zerevitinoff, da er die einzige Verbin-

⁵⁾ Houben-Weyl, Methoden d. Organ. Chemie, Bd. II, S. 514.

⁶⁾ M. Failliebin, Bull. Soc. chim. France [4] 29, 272: Sdp.-Minimum in der Nähe des Ester-Sdp. bei binärem Ester-Wasser-Gemisch.

dung mit aktivem Wasserstoff ist. Für den Fall, daß das Natriumoxy-äthoxy-methylen entgegen der Scheiblerschen Ansicht bei Wasser-Zusatz Ameisensäure (oder Ester) regeneriert, läßt sich aus diesen Daten errechnen, welche der fraglichen Verbindungen vorhanden ist, $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2.\text{ONa}$ (I) oder $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2.\text{ONa}$ (II). Denn nach Abzug des Natriumformiates, des Krystall-Alkohols und des ungebundenen Natriumäthylats bleibt eine der beiden Verbindungen. I läßt sich in Rechnung stellen als Natriumäthylat + CO + Alkohol, II als Natriumäthylat + CO. Wenn man also vom Gesamt-Äthoxylgehalt das dem Krystall-Alkohol und dem Natrium des „Gesamt“-Natriumäthylats (= Gesamt-Natrium minus Formiat-Natrium) entsprechende Äthoxyl abzieht, muß sich ergeben, ob entsprechend I (Anlagerungs-Verbindung) je Mol CO (berechnet aus Gesamt-Ameisensäure minus Formiat-Ameisensäure) noch ein Mol Alkohol da ist oder nicht. Im letzten Fall läge II (Scheiblers Natriumoxy-äthoxy-methylen) vor. Noch mit Korrekturgrößen erhaltene Resultate sind im Versuchs-Teil wiedergegeben. Sie stimmen für die Anlagerungs-Verbindung $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2.\text{ONa}$. Die zeitraubende Anwendung der später mühsam ausgearbeiteten genaueren Bestimmungen von Äthoxyl und Krystall-Alkohol (s. Versuchs-Teil) erübrigte sich, da auf andern Wegen Klarheit geschaffen werden konnte.

Falls aber das Natriumoxy-äthoxy-methylen sich, wie Scheibler angibt, mit Wasser zu Kohlenoxyd und Alkohol zersetzte (im folgenden auch auf direktem Wege für die nach Scheiblers Vorschriften erhaltenen Reaktionsprodukte als unzutreffend erwiesen), müßte die Summe der aus den angegebenen Bestimmungs-Möglichkeiten erchenbaren Prozente: Natriumformiat, Natriumäthylat, Ameisensäure-ester und Krystall-Alkohol unter 100 bleiben, wegen des nicht mitbestimmten, bei den Bestimmungen durch Zersetzung mit Wasser entwichenen Kohlenoxyds. Bei den 3 ausgeführten Analysen betrug diese Summe 100.5, 101.3 und 104.4 %. In ihr ist nur die sehr sichere Korrektur für die Äthoxyl-Bestimmung (3 %) enthalten.

Keinesfalls kann das Natriumoxy-äthoxy-methylen oder die Anlagerungs-Verbindung in den nach der 1. oder 2. Mitteilung Scheiblers hergestellten Reaktionsprodukten nahezu rein vorliegen⁷⁾, sondern die Anlagerungs-Verbindung könnte nach dem 1. Verfahren höchstens bis zu etwa 25% vorhanden sein, nach dem 2. gar nicht. Für die Existenz des Natriumoxy-äthoxy-methylens mit den von Scheibler angegebenen Eigenschaften besteht nach beiden Verfahren keine Möglichkeit mehr. Denn bei keinem von vielen, nach beiden Darstellungsweisen erhaltenen Reaktionsprodukten konnte eine Kohlenoxyd-Entwicklung bei der Zersetzung mit Wasser beobachtet werden. Außerdem wurde von mir bei beiden Methoden die durch das Äthylat bewirkte Zersetzung des Esters in Kohlenoxyd und der Verbleib des angewandten Esters quantitativ untersucht. Dabei wurde der Ester teils als Kohlenoxyd während der Reaktion, teils als Natriumformiat und als Ester im Reaktionsprodukt so gut wie quantitativ zurückerhalten, so daß für eine aus ihm entstehende Verbindung, die sich nicht schon während der Reaktion in Kohlenoxyd zersetzen oder andererseits bei der Zugabe von Wasser zum Reaktionsprodukt nicht Ameisensäure oder Ester regenerieren soll, kein Platz bleibt⁸⁾. Die Entstehung von Kohlenoxyd-diäthylacetal ist auch bei der Weiterverarbeitung der Anlagerungs-Verbindung nach der Scheiblerschen Vorschrift theoretisch ohne weiteres möglich. Es ist sogar

⁷⁾ Wodurch auch die ganz geringe Ausbeute Scheiblers an Kohlenoxyd-diäthylacetal erklärt werden könnte.

⁸⁾ Über die Erscheinungen, die bei der Reaktion die Bildung einer neuen, einheitlichen Substanz vortäuschten: Quellung, charakteristische große Krystalle s. Versuchs-Teil S. 3021.

viel wahrscheinlicher, daß die energie-reichere⁹⁾ Stufe des 2-wertigen Kohlenstoffs erst bei dem Umsatz mit Phosphoroxychlorid oder noch später eintritt, wo sie in gekoppelter Reaktion mit der energie-spendenden Natriumchlorid-Bildung möglich ist. Dagegen ist bei dem milden Umsatz von Natriumäthylat mit Ameisensäure-ester die Bildung einer energie-reichen Verbindung unwahrscheinlich¹⁰⁾.

Mittlerweile scheint aber auch die Existenz des Diäthoxy-methylens in Zweifel gezogen werden zu müssen. Denn W. A. Roth teilte auf der Nordwestdeutschen Chemie-Dozenten-Tagung in Amsterdam (Ostern 1930) mit, daß die Verbrennungswärme des ihm von H. Scheibler übersandten Präparates fast gleich der eines normalen Paraffins war, nämlich gleich der des Lösungsmittels, trotzdem Diäthoxy-methylen 30% Sauerstoff enthält und man ca. 6600 cal/g statt 10000 cal/g erwarten sollte. Wahrscheinlich enthielt jenes Präparat kaum Diäthoxy-methylen. Alle auf den hohen Energie-Gehalt von C¹¹ früher gezogenen Schlüsse sind hinfällig¹¹⁾.

Daß in den Reaktionsprodukten nach den Scheiblerschen Vorschriften der noch gebundene Ester so gut wie sicher als Anlagerungs-Verbindung enthalten ist, konnte nun auch auf präparativem Wege gezeigt werden, indem gemeinsam mit Hrn. Dr. O. Lückner die Existenzfähigkeit dieser Verbindung durch ihre Reindarstellung und Untersuchung erwiesen wurde. Erhitzt man sie nach der 2. Scheiblerschen Natriumoxy-äthoxy-methylen-Darstellung im Vakuum auf 40°, so bleibt nach kurzer Zeit nur die Formiat-Ameisensäure zurück. Das Endprodukt ist krystallalkohol-freies Natriumäthylat + Natriumformiat, mit dem für beide gleichen berechneten Natriumgehalt. Es bleibt hier also auch für ein Natriumoxy-äthoxy-methylen, das im Gegensatz zu Scheiblers Angaben mit Wasser Ameisensäure oder Ester regenerierte, keine Möglichkeit, in merklichen Mengen aufzutreten.

Die Anlagerungs-Verbindung aus Ameisensäure-äthylester und Natriumäthylat.

Als man die Einwirkung des Esters auf alkohol-freies Natriumäthylat in ätherischer Suspension bei 0° vor sich gehen ließ, zeigte sich auch bei möglichster Ausschaltung von Feuchtigkeit und bei Verwendung reiner Reagenzien eine Volum-Vermehrung des Äthylates, ohne daß gelatinöse Kuchenbildung eintrat. Zersetzung des Esters zu Kohlenoxyd findet bei dieser Temperatur nicht statt. Der Ester mußte also von dem Äthylat aufgenommen sein. Die Möglichkeit der Adsorption wurde durch Vergleichs-Versuche mit Ester-Überschüssen und langen Reaktionszeiten ausgeschlossen, bei denen nach kurzer Zeit 1 Mol., aber nie mehr als ein Mol. Ester gebunden wurde. Die analytischen Befunde zeigten die Zusammensetzung: 1 Mol. Ester auf 1 Mol. Natriumäthylat. Man erhält den Körper, der in Äther fast unlöslich ist, nach der Entfernung des Äthers durch Abfiltrieren oder Evakuieren als farbloses, wohl mikro-krystallines Pulver. Es ist äußerst hygroskopisch. Schon bei Zimmer-Temperatur wird der Ester zu Kohlenoxyd zersetzt, teils wohl auch als solcher abgegeben.

⁹⁾ B. 60, 556 [1927] und H. Scheiblers Vortrag auf der Frankfurter Tagung der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten 1927.

¹⁰⁾ Diskussions-Bemerkung von H. Wieland auf der genannten Frankfurter Tagung.

¹¹⁾ Briefliche Mitteilung von W. A. Roth. Ergebnislose Versuche zur Herstellung von Diäthoxy-methylen vergl. Anm. 14.

Aus der Anlagerungs-Verbindung durch Substitution Derivate des Orthoameisensäure-esters zu bekommen, gelang weder mit Chlor-ameisensäure-ester, noch mit Benzylbromid. Die Konstitution als Natriumoxydiäthoxy-methan läßt sich also nicht direkt beweisen. Neben dieser einzig möglichen hauptvalenz-chemischen Deutung kommt aber sonst nur die Konstitution einer Molekülverbindung in Frage. Daß die früher zur Konstitutions-Ermittlung der Anlagerungs-Verbindungen ausgeführten Abspaltungen (von äquivalenten Mengen Äthyl- und Methylalkohol durch Wasser, oder von Natriummethylat bzw. -äthylat mittels Chlendlendioxyds) aus den gemischten Äthylester-Methylat- bzw. Methylester-Äthylat-Verbindungen nicht in dem damals angenommenen Sinne beweisend sind, weil die Ester wider Erwarten in ätherischer Lösung schon durch das unlösliche suspendierte Alkoholat umgeestert werden können, wurde von mir experimentell festgestellt, noch bevor H. Scheibler¹²⁾ diese von ihm nicht bewiesene Ansicht äußerte.

Durch die Umesterung, die auch nach dem Sonderfall¹³⁾ der Umesterung beim Natrium-malonester durchaus nicht zu erwarten war, da die Bedingungen ganz andere sind als bei der bekannten Umesterung in alkoholischer Lösung, würde nun natürlich auch im Falle einer Molekülverbindung schon in den Molekülen teils Natriumäthylat, teils Natriummethylat enthalten sein und reagieren können.

Da nun aber die Schnelligkeit der Umesterung, wie auch Scheibler meint, nur durch intermediäre Bildung der Anlagerungs-Verbindung und darauffolgende, entsprechende Dissoziation zu erklären ist (wenn auch das Gleichgewicht bei allen keine stabilen Anlagerungs-Verbindungen liefernden Estern ganz auf der Seite: Ester + Äthylat liegt), so bezeugen die Versuche schließlich doch dasselbe, wie wenn keine Umesterung einträte.

In ätherischer Suspension mit Oxalester versetzt, geht die Anlagerungs-Verbindung des Ameisensäure-esters in Lösung, wobei der Ester in Freiheit gesetzt wird. Dementsprechend ist beim Versetzen der ätherischen Lösung des Oxalester-Anlagerungsproduktes mit Ameisensäure-ester keine Reaktion bemerkbar.

Es gelang weder nach H. Scheiblers Vorschrift für die Verarbeitung des Natriumoxy-äthoxy-methylens von der Anlagerungs-Verbindung aus zum Diäthoxy-methylen zu kommen, noch auch durch Natriumhydroxyd-Abspaltung mittels Phosphorpentoxyds durch Zusammenreiben und Stehenlassen unter Petroläther bei 0°. Doch möchte ich daraus so wenig, wie aus mehreren früheren vergeblichen Versuchen, genau nach H. Scheiblers Vorschriften¹⁴⁾ das Diäthoxy-methylen zu erhalten, auf dessen Nicht-existenz schließen, schon weil ich nicht mit den riesigen Mengen der Vorschriften arbeitete.

Die Zersetzlichkeit der Anlagerungs-Verbindung zu Kohlenoxyd unter Ausschluß von Feuchtigkeit ist in Äther und Luft ungefähr gleich und größer

¹²⁾ A. 458, 9—12 [1927]. Auf die weiteren, die Anlagerungs-Verbindungen betreffenden Ausführungen Scheiblers, die der experimentellen Stützen entbehren, werde ich in einer späteren Arbeit eingehen.

¹³⁾ B. 59, 2523 [1926].

¹⁴⁾ Auch H. Staudinger hat (Diskussions-Bemerkung nach meinem Vortrag auf der Südwestdeutschen Chemie-Dozenten-Tagung in Freiburg, April 1929) vergeblich versucht, den Körper nach Vorschrift darzustellen. Vergl. auch W. A. Roth, Anm. II.

als die eines äquivalenten Ansatzes Ester-Äthylat-Äther. In Alkohol ist sie bedeutend geringer¹⁵⁾.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist also, kurz zusammengefaßt, erwiesen, daß das Natriumoxy-äthoxy-methylen mit den von H. Scheibler beschriebenen Eigenschaften keinesfalls, weder nach seiner 1., noch nach der 2. Darstellungs-Vorschrift entsteht (Beweise: Summe der analytisch festgestellten Bestandteile, Aufklärung des Ester-Verbleibs, Fehlen der Kohlenoxyd-Entwicklung mit Wasser).

Für ein Natriumoxy-äthoxy-methylen mit anderen Eigenschaften, nämlich der Fähigkeit, mit Wasser Ester oder Säure zurückzubilden, besteht bei der 2. Herstellungsart bei 40° ebenfalls keine Existenz-Möglichkeit (wenigstens, wenn man ihm die zur Darstellung notwendige Beständigkeit bei dieser Temperatur beilegt) (Beweis: es entsteht nur Natriumformiat und Natriumäthylat als Endprodukt).

Die Möglichkeit der Entstehung des andersartigen Natriumoxy-äthoxy-methylens in kleiner Menge bei der 1. Darstellungsweise bei Zimmer-Temperatur ist analytisch nicht ganz exakt widerlegt, da die strikt dagegen sprechenden, direkten Analysen vielleicht noch etwas zu große Korrekturen enthalten. Jedoch ist die Entstehung so gut wie ausgeschlossen aus energetischen Gründen, ferner durch den geklärten Ester-Verbleib im Verein mit der Ester-Rückbildung durch Kohlendioxyd in Äther, die aus $\text{NaO} \cdot \text{C} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ nur mit Hilfe von Krystall-Alkohol möglich ist, wobei aber eine direkte Vereinigung mit dem Krystall-Alkohol zu der stabilen Anlagerungs-Verbindung $\text{HC}(\text{ONa})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ aus Ester und Natriumäthylat viel wahrscheinlicher wäre. Die Reindarstellung dieser Anlagerungs-Verbindung ist hier beschrieben. Endlich sprechen wohl auch die an mehreren Orten mißglückten Darstellungs-Versuche des Diäthoxy-methylens dagegen.

Den HHrn. Doktoren A. Wächterowitz, H. du Mont und O. Lücker danke ich für ihre eifrige, experimentell mühsame Arbeit. Für die Ermöglichung dieser Mitarbeit bin ich der J.-Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichtes zu größtem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Untersuchung der Darstellung des „Natriumoxy-äthoxy-methylens“ in der Kälte¹⁶⁾.

I. Die Kohlenoxyd-Entwicklung und der Ester-Verbleib: Da man das während des Abdampfens des Äthers im Vakuum entstehende Kohlenmonoxyd nicht gut bestimmen kann, wurde nur der Ester-Verbleib beim Stehenlassen von Ester und Äthylat unter Äther untersucht, wobei nach Scheiblers 1. Vorschrift ja auch schon Natriumoxy-äthoxy-methylen gebildet wird. Es wurde 1) das Kohlenoxyd aufgefangen, 2) zur Bestimmung des Esters im Äther nach bestimmter Zeit schnell der Äther vom Äthylat auf der Nutsche abgesaugt unter Vorschaltung einer Waschflasche mit Amylalkohol. Natriumhydroxyd (100 ccm Amylalkohol, 4 g Na, 3 ccm

¹⁵⁾ siehe auch eine demnächst erscheinende Arbeit über Kinetik und Statik der Ameisensäure-ester-Zersetzung durch Alkoholate. Als energie-reichere Zwischenstufe dieser Zerfalls-Reaktion könnte man immer noch das Natriumoxy-äthoxy-methylen annehmen, da für die Reaktionsgeschwindigkeit eine minimale Konzentration genügen würde.

¹⁶⁾ B. 59, 1022 [1926]. Kurze Wiedergabe am Anfang dieser Arbeit.

Wasser), um den verdampften Ester zu bestimmen. Die Bestimmung des Esters im Äther geschah durch 4-maliges Ausschütteln mit je 100 ccm 2-n. Natronlauge. Ein Kontrollversuch zeigte, daß der Ester so quantitativ aus dem Äther erhalten wird. Genau so wurde der Amylalkohol aus der Waschflasche behandelt. In einem aliquoten Teil der vereinigten Laugen wurde die Ameisensäure nach Franzen bestimmt¹⁷⁾. 3) wurde im gründlich mit absol. Äther gewaschenem Äthylat die Gesamt-Ameisensäure nach dem Lösen in Wasser und Erhitzen (zur sicheren Verseifung) bestimmt.

Bei 0° tritt so gut wie keine Zersetzung ein. Äthylat aus 4 g Natrium in 150 ccm Äther mit 12.9 g Ester entwickelte in 6 Tagen bei 0° im Weinhöld-Gefäß nur 170 ccm CO.

Beim Stehen bei Zimmer-Temperatur während 16 Stdn. (nach der ersten Vorschrift Scheiblers) wurden nach dem Mischen bei -5° meist etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des Esters zersetzt. Jedoch hängt die Schnelligkeit, wie es bei der Reaktion im inhomogenen Medium selbstverständlich ist, davon ab, ob man ganz ruhig stehen läßt oder häufiger schüttelt.

Bei Zugabe des weiteren halben Moles Ester nach Entfernung des Ester-Überschusses und Äthers durch Absaugen, war die Kohlenoxyd-Entwicklung noch schneller, da ja kein Verdünnungsmittel mehr vorhanden war. In den vorgeschriebenen 16 Stdn. waren 104% des neu zugesetzten Esters zersetzt, also auch noch etwas von dem von der ersten Ester-Gabe her im Äthylat verbliebenen Ester.

Versuche über Kohlenoxyd-Entwicklung und Ester-Verbleib bei ruhigem Stehen bei Zimmer-Temperatur ergaben (Versuche von Lücker) im einen Fall nach dem Mischen bei -15° nach 16 Stdn. bei einem Ansatz von Äthylat aus 4 g Na in 150 ccm Äther mit 20 g Ester: Erhalten als CO 2.56 g Ester, aus dem abfiltrierten und Waschäther 5.92 g, aus dem Alkoholat 9.55 g; Ester-Verlust 2 g. Bei einem 2. geradeso ausgeführten, aber nicht bei -15°, sondern gleich bei Zimmer-Temperatur angesetzten Versuch: Erhalten als CO 6.97 g Ester, aus dem Äther 5.42 g, aus dem Natriumäthylat 5.49 g; Ester-Verlust 2.1 g.

Um zu zeigen, daß der beim Filtrieren und Auswaschen unvermeidliche Verlust nicht etwa von der Entstehung einer kleinen Menge eines weder mit Wasser Ameisensäure regenerierenden, noch sich während der Reaktionsdauer in Kohlenoxyd zersetzenden Körpers herrühre, wurde bei einem neuen Versuch das Reaktionsprodukt nicht abfiltriert, sondern durch Wasser-Zugabe zu der ätherischen Suspension zersetzt, und so der gesamte, noch nicht zersetzte Ester zusammen bestimmt. Angewandt 20 g Ester. Erhalten als CO 4.5 g, aus dem Kolbeninhalt 15.33 g; Ester-Verlust 0.17 g. Der Verbleib des Esters war also quantitativ nachgewiesen.

II. Die Bindungs-Arten der Gesamt-Ameisensäure: Um etwas über diese Frage zu erfahren, wurde ein Teil des nach Scheibler mit Ameisensäure-ester behandelten Äthylates in ätherischer Suspension mit Kohlendioxyd in Natrium-äthyl-carbonat verwandelt, wobei ein Teil des Gesamt-ameisensäure-Gehaltes als Ester in Freiheit gesetzt und als solcher zurück-erhalten wurde. Der Rest der Gesamt-Ameisensäure liegt schon im Äthylat als Natriumformiat vor (entstanden durch Wasser-Gehalt von Alkohol

¹⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 88, 323.

und Ester bzw. durch Feuchtigkeits-Zutritt) und kann nun im Äthyl-carbonat durch eine Ameisensäure-Bestimmung oder aus der Differenz des Gesamtnatriums und des maßanalytisch bestimmbaren Natriums (Natrium-äthylcarbonat wird durch Säure zersetzt) bestimmt werden.

Ein Produkt von 17.7% Natrium-Gehalt, 10.4% Gesamt-Ameisensäure ergab durch Einleiten von Kohlendioxyd usw., wie schon beschrieben, daß 3.8% der Ameisensäure als Formiat vorgelegen haben mußten. Von den restlichen 6.6% Ameisensäure, die sich zweifellos als Anlagerungs-Verbindung im Äthylat befanden, wurden im Äther nach der CO₂-Zerlegung 4.2% gefunden. — Ein 2. Versuch mit einem Produkt von 18.4% Na, 16.4% Ameisensäure ergab 7.5% Ameisensäure als Formiat, 8.9% als Ester, von denen 6.9 im Äther-Filtrat wiedergefunden wurden. — Ein 3. Versuch mit einem Produkt von 19.8% Na, 15.7% Ameisensäure ergab 7.3% Ameisensäure als Formiat, von den restlichen 8.4% wurden 5.6% als Ester zurückerhalten (Wächterowitz).

Daß bei diesen Versuchen nicht aller, durch das Kohlendioxyd in Freiheit gesetzter Ester im Äther-Filtrat wiedergefunden wurde, liegt an Verdampfungs-Verlusten trotz aufgesetztem Kühler und daran, daß ohne amyalkohol. Lauge als Vorlage abgesaugt wurde. Doch auch bei später in dieser Hinsicht mit aller Vorsicht von O. Lückner ausgeführten Versuchen, bei denen die Zersetzung unter CO₂-Druck bei häufigem Schütteln in einem vorher mit CO₂ gefüllten Gefäß vorgenommen wurde und das Absaugen unter Vorschtaltung einer Waschflasche mit der amyalkohol. Lauge geschah, zeigte sich, daß der Ester-Anteil der Gesamt-Ameisensäure im ersten Reaktionsprodukt infolge von Verdampfungs-Verlusten beim Abfiltrieren und durch Ester-Zersetzung während des Kohlendioxyd-Einleitens nie quantitativ zurückzuerhalten ist. Als Beispiel 2 Versuche von denen der 2. fast reine Anlagerungs-Verbindung enthielt (also nicht nach Scheiblers Vorschrift hergestellt): 18.16% und 16.3% Na, 26.6 und 50.8% Gesamt-Ameisensäure, ber. als Ester. Als Formiat gefunden 12.67 und 2.95%, als Ester 9.36 und 37.6%. Summe des wiedergefundenen Esters also statt 26.6 und 50.8% nur 22.02 und 40.55%.

Den Ester-Anteil im Reaktionsprodukt kann man auch durch Erhitzen der Substanz im Vakuum bestimmen, wobei der Ester zersetzt wird, das Formiat unverändert bleibt. So wurden im ersten der beiden Versuche durch Titration und Natrium-Bestimmung des 24 Stdn. im Vakuum bei 40° erhitzten Gemisches 12.5% der Ursbstanz an Ester, enthalten als Formiat, gefunden; durch Ameisensäure-Bestimmung 11.6%. Der Unterschied der beiden Bestimmungen beruht auf der Oxydation des Äthylates zu Acetat. Bei einem anderen Versuch, in dem nur wenig Ester als solcher enthalten war, waren die Zahlen 12.6% durch Kohlendioxyd-Zerlegung, 11.9% durch Vakuum-Erhitzung. Es herrscht also genügende Übereinstimmung.

Um sicher zu stellen, daß die Ester-Zersetzung nicht durch Nebenreaktionen Formiat entstehen läßt, wurde ein Ansatz mit möglichst wasserfreien Materialien gemacht. Äthylat aus 4 g Natrium, in 250 ccm absol. Äther mit 32 g Ameisensäure-ester versetzt, wurde stehen gelassen, bis 2900 ccm Kohlenoxyd entwickelt waren, und nun sofort in den Reaktionskolben trockenes Kohlendioxyd eingeleitet. Es durfte nach dem Abfiltrieren nur Natrium-äthylcarbonat und soviel Formiat enthalten sein, wie dem aus einer anderen Arbeit (vergl. Anm. 19) bekannten Wasser-Gehalt der Materialien entsprach.

Im Salz von 20.86% Natrium wurden 1.92% Ameisensäure gefunden, was einer absoluten Wasser-Menge von 0.144 g entsprach. Berechnet an Wasser-Gehalt für den verwendeten Ester und Alkohol waren 0.110 g. Also kann keine Wasser oder Formiat liefernde Nebenreaktion in Frage kommen.

III. Weitere Beobachtungen: Die Zersetzung von Ameisensäure-ester durch Natriumäthylat in ätherischer Suspension tritt auch auf, wenn

das Äthylat krystallalkohol-haltig ist. So wurde nach Zugabe von 1 Mol. Alkohol sogar eine schnellere Kohlenoxyd-Entwicklung beobachtet, offenbar wegen der gesteigerten Löslichkeit. Mit 2 Molen Alkohol wurde dagegen, wohl wegen der Absättigung des Äthylates mit Krystall-Alkohol, die Geschwindigkeit herabgesetzt, wie auch in alkohol. Lösung die Reaktion bei Zimmer-Temperatur eine sehr langsame ist (Versuche im Thermostaten unter Rühren).

Die von Scheibler als für das Natriumoxy-äthoxy-methylen als charakteristisch angegebene Zersetzung mit Wasser zu NaOH, $\text{HO}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ und CO konnte an keinem der vielen Präparate durch quantitative Beobachtung auf CO-Entwicklung festgestellt werden.

Die bei der Einwirkung von Ester auf Äthylat in Äther meist auftretenden charakteristischen, großen Krystalle sind Natriumäthylat mit 2 Mol. Krystall-Alkohol; sie wurden freundlicherweise von Hrn. Privatdoz. Dr. E. Baier im Tübinger Mineralogischen Institut untersucht und, was die Auslöschung, die Größenordnung der Polarisationsfarbe bei gleicher Dicke, die Richtung der Haupt-brechungsindices betrifft, identisch mit kleinen, in Äther aus Natrium und 3 Molen Alkohol hergestellten Krystallen gefunden. Die Auslöschung war gerade, also ist mindestens die Symmetrie des rhombischen Systems vorhanden. Der Brechungsindex wurde wegen der Unbeständigkeit nicht untersucht. Der Habitus war etwas verschieden. Die großen Krystalle waren spießige Nadeln, die kleinen kürzere, gestreckte Blättchen. Bei beiden scheint Spaltbarkeit parallel der Blättchen-Ebene vorhanden zu sein. Bei der Herstellung aus Natrium und Alkohol in Äther wurde nur ein einziges Mal die sonst bei der Zersetzung des Ameisensäure-esters regelmäßig auftretende Krystallgröße erzielt.

Auch das für die Entstehung des Natriumoxy-äthoxy-methylens als charakteristisch angesehene Aufquellen zu einem gallertigen Kuchen tritt bei Alkohol-Zugabe zu alkohol-freiem Natriumäthylat unter Äther ohne die Anwesenheit von Ameisensäure-ester nicht ein. Da dieses Quellen aber auch bei anderen, in keiner Weise mit dem Natriumäthylat reagierenden Estern, wie z. B. Benzoesäure-ester, zu beobachten ist, so führe ich es auf die Verseifung einer kleinen Ester-Menge infolge nicht vollständiger Wasser-Freiheit und Abscheidung des Säure-Salzes in gallertiger Form zurück. Die gelatinöse Quellung wurde unter 0° nicht beobachtet, ihr Eintreten ist offenbar unabhängig von der zersetzten Ester-Menge und wird durch Bewegen gestört. Bei peinlich wasser-freien Materialien trat sie auch nach weitgehender Ester-Zersetzung nicht auf. Ein Teil der Volum-Vermehrung des Äthylates bei der ersten Scheiblerschen Reaktionsvorschrift ist auch auf die Entstehung der Anlagerungs-Verbindung zwischen Ameisensäure-ester und Natriumäthylat zurückzuführen.

Untersuchung der Darstellung des „Natriumoxy-äthoxy-methylens“ in der Hitze¹⁸⁾.

Auch hier stellte ich quantitative Versuche über den Verbleib des Esters an. Die Scheiblersche Arbeitsweise wurde nur insofern geändert, als wegen des Auffangens des Kohlenoxydes kein Vakuum angewandt werden konnte.

Alkohol-freies Natriumäthylat von 4 g Na befand sich in einem Rundkolben im Thermostaten von 40° . Durch einen Tropftrichter wurde der

¹⁸⁾ H. Scheibler, B. 60, 554 [1927], II. Mitteil.

Ester vorsichtig hineingedrückt, da zunächst die Kohlenoxyd-Entwicklung außerordentlich heftig vor sich geht. Das Kohlenoxyd wurde über Wasser aufgefangen, nachdem es 2 Waschflaschen mit Amylalkohol. Natriumhydroxyd zur Absorption von Ester-Dampf passiert hatte. Bei der Stärke des Kohlenoxyd-Stromes und dem bei 40° hohen Ester-Dampfdruck ist aber immer noch mit erheblichen Verlusten zu rechnen. Der Ester wurde in Portionen von 13 g zugegeben (Na : Ester = 1 : 1) und jedesmal das Ende der Reaktion abgewartet. Sie dauerte das erste Mal $\frac{3}{4}$, die späteren Male $1\frac{1}{2}$ Stdn. Der Rückstand im Kolben wurde mit Wasser verdünnt, wobei wieder niemals Kohlenoxyd-Entwicklung beobachtet wurde, auf 1 l gebracht und in einem Teil hiervon die Ameisensäure bestimmt.

So wurden bei einem Versuch mit 2 Portionen Ester gefunden: Als CO 14.2 g, im Amylalkohol 6.92 g, im Salz-Rückstand 1.52 g. Zusammen 22.64 g Ester von 26 g. Verlust 3.4 g.

Bei einem Versuch mit 3 Portionen Ester: Als CO 20.2, im Amylalkohol 8.85, im Salz-Rückstand 3.75; zusammen 33.2 g Ester von 39. Verlust 5.8 g. Bei einem Versuch mit 4 Portionen Ester: Als CO 30.2 g, im Amylalkohol 13.15, im Rückstand 2.75 g Ester. Zusammen 46.10 g von 52 g. Verlust 5.9 g.

Bei einem Probeversuch, bei dem durch ein Kölbchen mit gewogener Ester-Menge ein Luftstrom bei 40° gesaugt wurde, der wie der Kohlenoxyd-Strom bei den obigen Versuchen 2 Waschflaschen mit Amylalkohol. Natriumhydroxyd passierte, wurde ein Ester-Verlust von rund 10% festgestellt. Der höhere Verlust bei den beschriebenen Versuchen wird daran liegen, daß der Kohlenoxyd-Strom im Anfang heftiger ist, und daß die durchgesaugte Luft nicht so schnell mit Ester-Dampf sich sättigen konnte, wie das im Ester selbst entstehende Kohlenoxyd, das natürlich vollkommen mit Ester-Dampf gesättigt ist.

Jedenfalls hat der vermißte Ester auch nicht zur Bildung von Natriumoxy-äthoxy-methylen gedient, das ergab die Analyse des genau nach der 2. Scheiblerschen Vorschrift hergestellten Produktes. (Es wurde 5-mal 1 Mol. Ester zur Einwirkung bei 40° zugegeben.) Da der Krystall-Alkohol bei 40° im Vakuum von Natriumäthylat allmählich abgegeben wird, kann das Reaktionsprodukt schließlich nur aus Natriumäthylat und Natriumformiat bestehen, die denselben Natriumgehalt haben. Nach der Darstellung hatte das Reaktionsprodukt einen Gehalt von 26.8% Natrium und 22.1% Ameisensäure. Die Ameisensäure lag nur als Formiat vor, denn beim Zerlegen von 10 g der Substanz mit Kohlendioxyd unter Äther im geschlossenen, mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäß wurde ein Natrium-äthyl-carbonat-Formiat-Gemisch erhalten, in dem das Verhältnis Natrium zu Ameisensäure gleich geblieben war: 24.6% Na, 20.8% Ameisensäure. Es war also kein Ester mehr enthalten gewesen und dementsprechend im Äther-Filtrat keiner nachzuweisen. Nach weiteren 12 Stdn. im Vakuum bei 40° hatte das Äthylat auch den Krystall-Alkohol abgegeben: gef. 33.4, ber. 33.8% Na.

Die Anlagerungs-Verbindung aus Ameisensäure-äthylester und Natriumäthylat (O. Lückert).

Um sicherzustellen, daß die Aufnahme von Ameisensäure-ester durch das Natriumäthylat nicht auf Adsorption beruht, wurde eine größere Portion Natriumäthylat durch Pulverisieren des Natriums in siedendem Xylol, Ersatz des Xylols durch absol. Äther und Zugabe von wasser-freiem Alkohol in kleinem Überschuß, 12-stdg. Stehenlassen, Abgießen des Äthers und Trock-

nen im Vakuum hergestellt. Diese Menge wurde in 4 ungefähr gleiche Portionen geteilt und jede genau gewogen, alles unter Feuchtigkeits-Ausschluß durch Füllen der Gefäße mit trockner Luft und Ausschluß der Luft-Feuchtigkeit beim Umfüllen. Die Portionen wurden in mit Chlorcalcium-Röhren verschlossenen Kolben mit seitlich angeschmolzenen Jenaer Glasfilter-Nut-schen im gleichen Verhältnis mit absol. Äther übergossen und nun bei 0° gereinigter, frisch destillierter Ameisensäure-ester zugegeben. Nach bestimmter Zeit des Stehens bei 0° wurde Äther und Ester-Überschuß durch die Glasfilter abgesaugt, einmal mit absol. Äther nachgewaschen, mit Wasser aufgenommen und die Ameisensäure nach Franzen (Anm. 17) bestimmt. Damit war das Reaktionsprodukt auf Natrium- und Ameisensäure-Gehalt analysiert.

Gef. wurde: In 150 ccm Äther auf 4 g Natrium wurden aufgenommen von 1 Mol. Natrium

I.	von 2	Molen angewandten Esters bei 1/2 Stde.	Reaktionsdauer	56 %	eines Moles Ester,
II.	„ 2	„ angew. Esters bei 1 3/2 Stdn.	Reaktionsdauer	95.4 %	eines Moles Ester,
III.	„ 4	„ „ „ „ 26 1/2 „	„	96.0 %	„ „ „
IV.	„ 6	„ „ „ „ 26 1/2 „	„	98.7 %	„ „ „

Der Ester wurde also ziemlich rasch aufgenommen, aber weder ein großer Ester-Überschuß, noch eine lange Reaktionsdauer konnte eine Steigerung der Aufnahme über das molare Verhältnis 1 : 1 hinaus erzwingen. Es mußte nur noch bewiesen werden, daß die Ameisensäure als Ester in dem Produkt enthalten sei. Zu diesem Zweck wurde ein Ansatz mit 3 Mol. Ester 5 Stdn. bei 0° aufbewahrt und dann durch Absaugen von Äther und Ester befreit. Das Reaktionsprodukt hatte einen Natrium-Gehalt von 16.35%, ber. 16.2%, und einen Ester-Gehalt von 50.8%, ber. 52.05%. 8.5 g des Produktes wurden dann unter Äther nach Zusatz von 25 ccm absol. Alkohol mit Kohlendioxyd zerlegt. Der Alkohol-Zusatz ist notwendig, weil bei kristallalkohol-freiem Natriumäthylat, das in Äther unlöslich ist, die Umwandlung offenbar infolge der Krustenbildung nur an der Oberfläche der Körner eintritt. Das mit Kohlendioxyd erhaltene Salzgemisch enthielt 20.9% Natrium und 2.35% Ameisensäure. Daraus berechnen sich für die Ursubstanz 2.71% Natrium-Formiat. Dies Formiat ist durch den Wasser-Gehalt¹⁰⁾ des hier verwendeten absol. Alkohols und Esters entstanden, aus dem sich 2.84% Formiat berechnen würden. In Übereinstimmung hiermit wurden durch Erhitzen im Vakuum bei 40° 3.2% Natriumformiat gefunden.

Die als Natriumäthylat verbleibenden 15.4% Natrium hatten also 47.85% Ameisensäure-ester statt der berechneten 49.5% gebunden. Daß nicht ganz der theoretische Wert erreicht wurde, war selbstverständlich, weil die Verbindung bei Zimmer-Temperatur sich schon zu zersetzen beginnt in Kohlenoxyd, Äthylat und Alkohol und auch ihr Ester-Dampfdruck nicht ganz unbedeutend sein wird. Ferner dürfte die Ester-Aufnahme nach der Zeit noch nicht ganz beendet gewesen sein.

In Übereinstimmung hiermit wurde in einem parallelen Ansatz durch Zugabe von Äther und Oxalsäure-ester (wobei der Ameisensäure-ester in Freiheit gesetzt wird und das Äthylat als Oxalester-Anlagerungsverbindung in Lösung geht), Abfiltrieren des ungelöst bleibenden Natriumformiates und Ameisensäure-Bestimmung 1.84% Natriumformiat gefunden; ber. aus dem Wasser-Gehalt der verwendeten Reagenzien 1.83%.

¹⁰⁾ Bestimmt nach B. 68, 2753 [1930].

Bei der Aufnahme des Ameisensäure-esters dehnt sich das Natriumäthylat auf etwa das 2–3-fache Volumen aus, ohne bei möglichst wasserfreien Materialien den gelatinösen, gequollenen Kuchen zu bilden. Auch die großen Krystallnadeln des Natriumäthylates mit 2 Molen Krystall-Alkohol treten nicht auf, da ja der Ester bei 0° nur unmerklich zersetzt wird.

Bei der Bestimmung der Löslichkeit der Anlagerungs-Verbindung bei 0° in absol. Äther wurden in 100 ccm 0.032 g Natrium gefunden, was 0.196 g Anlagerungs-Verbindung entspricht. Vergleichsweise wurde die Löslichkeit des Natriumäthylates mit 2 Molen Krystall-Alkohol in 100 ccm Äther bei Zimmer-Temperatur zu 1.94 g (0.28 g Na) gefunden.

Läßt man den Ester statt auf krystallalkohol-freies Natriumäthylat auf solches mit 2 Molen Krystall-Alkohol wirken, so geht bei Zugabe des Esters der größte Teil in Lösung. Der geringe Ameisensäure-Gehalt der ungelösten Krystalle stammt offenbar von ausgefallenem Natriumformiat, eine Verbindung mit dem Ester trat nicht ein. Ob in der Lösung eine Verbindung entsteht, ist ungeklärt.

Die vergleichende Untersuchung der Zersetzungs-Geschwindigkeit bei Zimmer-Temperatur bei fertiger Anlagerungs-Verbindung 1. in Luft, 2. in absol. Äther, 3. in absol. Alkohol und 4. die Zersetzung eines einfachen äquivalenten Ansatzes: Äther, Natriumäthylat und Ameisensäure-ester ergab daß die Zersetzungs-Geschwindigkeit bei 4. zunächst 6%, später 30, 25, 20% hinter 2. zurückblieb, was wohl durch die bei 4. nötige Diffusion des Esters zum Äthylat zu erklären ist, da in den 8 ersten Stunden tagsüber, in denen öfter umgeschüttelt wurde, nur der Unterschied von 6% eintrat. Über Nacht entstand der große Unterschied von 30%, der sich dann am Tag wieder ermäßigte bis zu 20%. Es waren nach 48 Stdn. rund $\frac{4}{5}$ Mol. zersetzt. In Luft und Äther war die Zersetzung fast gleich schnell.

In Alkohol trat nur geringe Zersetzung ein, das Produkt ging in Lösung, in der es aber in Ester und Alkoholat mit 2 Molen Krystall-Alkohol zerfallen dürfte.

Die Überführung der Anlagerungs-Verbindung in Ortho-ameisensäure-ester-Derivate durch Ersatz des Natriums mittels Chlorkohlensäure-esters oder Benzylbromids zu erreichen, wurde bei 0° in ätherischer Suspension durch Zutropfen der Reagenzien und Stehenlassen bei Zimmer-Temperatur versucht. In beiden Fällen trat lebhafte Reaktion ein. Vom Natriumchlorid bzw. -bromid wurde abfiltriert. Die Destillation unter vermindertem Druck zeigte aber im ersten Fall, daß Kohlensäurediäthylester entstanden war. Im 2. Fall hatte die etwas langsamere Reaktion noch einen Teil des Benzylbromides unverändert gelassen (etwa $\frac{1}{5}$). Der Rest wurde als Benzyl-äthyl-äther nahezu quantitativ wieder gefunden.

Mit Oxalsäure-ester in ätherischer Suspension versetzt, geht das Ameisensäure-ester-Natriumäthylat-Anlagerungsprodukt in Lösung, wobei der Ameisensäure-ester in Freiheit gesetzt wird, wie beim Verdampfen des Äthers im Vakuum durch Vorschalten von Waschflaschen mit Amylalkohol. Natriumhydroxyd, in denen der Ameisensäure-ester absorbiert wird, nachgewiesen wurde. Dementsprechend konnte bei dem zuerst ausgeführten Versuch der Zugabe von Ameisensäure-ester zur ätherischen Lösung der Oxalsäure-ester-Anlagerungsverbindung nicht der erwartete Ausfall der äther-unlöslichen Ameisensäure-ester-Verbindung beobachtet werden.

Analysen des nach der Darstellungsvorschrift für Natriumoxy-äthoxy-methylen in der Kälte erhaltenen Reaktionsproduktes¹⁶⁾ (A. Wächterowitz).

Die Äthoxyl-Bestimmungen und Bestimmungen des aktiven Wasserstoffs (Krystall-Alkohol) enthalten noch durch Probeversuche mit reinem Alkohol und krystallalkohol-haltigem Natriumäthylat festgestellte Korrekturgrößen.

I. Gef. in Prozenten: 17.7 Gesamt-Natrium; 14.5 Gesamt-Ameisensäure; 73.2 + 2.8 Korrektur = 76.0 Äthoxyl; 13—0.5 Korrektur = 12.5 OH (33.8 Krystall-Alkohol); 3.8 Ameisensäure als Formiat (Kohlendioxyd-Zerlegung in Äther und Analyse des erhaltenen Natrium-äthyl-carbonat-Formiat-Gemisches). Daraus berechnet sich die Summe: 17.7 Gesamt-Natrium + 76.0 Äthoxyl + 3.72 HCOO + 6.96 HCO = 104.4, wobei der Fehler enthalten ist, daß auch der Krystall-Alkohol als Äthoxyl in Rechnung gestellt ist. Die Ameisensäure muß, soweit sie als Formiat vorliegt, als HCOO, soweit sie als Ester vorliegt, als HCO eingesetzt werden.

Um das Molverhältnis CO:HO.C₂H₅ (nach Abzug des Natriumäthylates) in der fraglichen Verbindung des Esters zu erhalten, wird aus den Prozenten Gesamt-Natrium = 17.7 durch Subtraktion des Formiat-Natriums 1.9 die als Gesamt-Natriumäthylat vorhandene Natrium-Menge (15.8) und damit die in letzterem enthaltene Äthoxyl-Menge berechnet: 31.0. Diese und der als Äthoxyl berechnete Krystall-Alkohol werden vom Gesamt-Äthoxyl (Zeisel) abgezogen, Es bleibt das in der fraglichen Verbindung — HC(ONa)(OC₂H₅)₂ oder NaO.C.OC₂H₅ — außer dem Natriumäthylat festgelegte Äthoxyl = 12.0, das mit 6.5 CO (berechnet aus der durch CO₂ als Ester in Freiheit gesetzten Ameisensäure) verbunden sein muß. Also ergibt sich als Molverhältnis CO:OC₂H₅ = 1:1.14.

Analog ergibt sich bei II: Gef.: 18.48 Gesamt-Natrium; 18.47 Gesamt-Ameisensäure; 64.77 + 3 Korrektur = 67.77 Äthoxyl; 12.2, korr. 11.5 OH (31.1 Krystall-Alkohol); 7.51 Formiat-Ameisensäure. — Die Summe der oben angeführten Bestandteile ist 100.5 und das Molverhältnis CO:OC₂H₅ = 1:0.80.

Bei der Analyse III: Gef.: 19.85 Gesamt-Natrium; 15.77 Gesamt-Ameisensäure; 66.2, korr. 69 Äthoxyl; 11.25, korr. 10.5 OH (28.4 Krystall-Alkohol); 7.28 Formiat-Ameisensäure ergibt sich die Summe zu 101.34 und CO:OC₂H₅ = 1:1.14.

Versuche zur Äthoxyl- und Krystall-alkohol-Bestimmung in den Reaktionsprodukten von Natriumäthylat und Ameisensäure-ester (A. Wächterowitz u. H. du Mont).

Die Zeisel-Apparatur von Meyer (Anm. 3), die bei der Äthoxyl-Bestimmung in krystallalkohol-haltigen Gemischen von Natriumäthylat und Anlagerungs-Verbindung viel zu niedrige Werte ergeben hatte, wurde dadurch verbessert, daß an das Gaseinleitungsrohr des üblichen Jodwasserstoffsäure-Kolbens das Gasableitungsrohr eines zweiten zylindrischen Jodwasserstoffsäure-Gefäßes angeschmolzen wurde, so dicht aneinander, daß die beiden Gefäße in einem Paraffinbad Platz fanden. Das Gaseinleitungsrohr des angeschmolzenen Gefäßes war mit Schliff versehen, so daß es mit dem den inneren Schliff tragenden Gasableitungsrohr eines 10—15 ccm fassenden Kölbchens verbunden werden konnte. In dies Kölbchen wurde die Substanz eingewogen und erst durch Zugabe von Jodwasserstoffsäure durch einen aufgesetzten kleinen Tropftrichter zersetzt, wenn die Säure in den beiden weiteren Gefäßen im Sieden war. Dann wurde auch das Kölbchen allmäh-

lich in einem Paraffinbade erhitzt, bis die Jodwasserstoffsäure in die beiden anderen Gefäße destilliert war. Der Kohlensäure-Strom wurde durch den Tropftrichter des Zersetzungs-Kölbchens und ein dicht unter dem Stopfen am Hals angesetztes Rohr eingeleitet. So mußte der aus dem Zersetzungs-Kolben etwa entweichende Alkohol-Dampf noch 2-mal durch siedende Jodwasserstoffsäure streichen. Bei jeder Analyse wurde nur frische Jodwasserstoffsäure verwendet, weil ein Sinken ihrer Konzentration sofort Fehler verursacht. Selbstverständlich ist die Analysen-Dauer in dieser Apparatur eine erheblich längere, nämlich mindestens 4—5 Stdn. Bei einiger Übung betrug der durchschnittliche Fehler bei Äthoxyl-Bestimmungen in Alkohol, der in Glaskügelchen eingeschmolzen gewogen wurde, die im Zersetzungs-kolben mit dem Tropftrichterrohr zertrümmert wurden, — 0.5%. Zahlreiche Versuche, das Resultat durch Verwendung von Essigsäure-anhydrid oder Acetylchlorid (erst Veresterung, dann Ester-Spaltung) oder mit Pyridin als Katalysator zu verbessern, blieben ohne greifbaren Vorteil. Die Apparatur eignet sich allgemein zur Äthoxyl- oder Methoxyl-Bestimmung leicht flüchtiger Substanzen und wurde z. B. von Hrn. Prof. Reihlen im hiesigen Institut mit Erfolg zu Methoxyl-Bestimmungen leicht zersetzlicher Komplexsalze benützt.

Die Krystallalkohol-Bestimmung durch die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff wurde, weil Pyridin zuviel Unsicherheit gebracht hätte, in Amyläther gemacht. Die Grignard-Lösung wurde in stickstoff-gefüllter Apparatur aufbewahrt, in der die klare Lösung über dem Bodensatz unter Stickstoff in eine Bürette gedrückt wurde, aus der sie entnommen werden konnte. Da sich Natriumäthylat in Amyläther nicht löst, wurde in dem üblichen 2-schenkigen Gefäß unter Zusatz von Glaskugeln geschüttelt. Damit die Lösung mit dem Gummi-Stopfen nicht in Berührung kam, war der Gefäßhals fischreusen-artig an zwei Stellen mit einem sich nach innen verengenden Konus versehen. Die Gasentwicklung war zunächst schnell, um dann immer langsamer zu werden und nach 4 Stdn. praktisch aufzuhören. Da aber auch bei sorgfältigster Trocknung im Leerversuch nach dem Zusammengeben von Grignard-Lösung und Amyläther stets eine kleine Gasmenge entwickelt wurde, mußte dies Volumen als konstanter Fehler in Abzug gebracht werden. Die Genauigkeit war bei Benzoesäure-Analysen, wie auch bei einer Äthylat-Bestimmung +0.2 bis —0.4%.

Die Umesterung nicht anlagernder Ester in ätherischer Alkoholat-Suspension.

Nach der Feststellung der Umesterung von Natrium-malonsäure-äthyl-ester-Suspensionen durch die äquivalente Menge Methylalkohol²⁰⁾ mußte untersucht werden, ob etwa auch unter den allerdings anders liegenden Verhältnissen der früheren Konstitutions-Bestimmungsversuche²¹⁾: durch Kohlendioxyd-Zerlegung der gemischten Anlagerungs-Verbindungen von Oxaläthyl- bzw. -methylester und Natriummethylat bzw. -äthylat die notwendigen Voraussetzungen gegeben waren. Daß nämlich 1. Oxalsäure-äthyl-ester oder ein anderer Äthylester auf Natrium-methyl-carbonat nicht einwirkt, und 2. ätherische Alkoholat-Suspensionen auf Ester anderer Alkohole nicht umesternd einwirken. Im ersten Fall blieben die Körper zwar ohne Einwirkung aufeinander, im zweiten aber mußte wider Erwarten in allen untersuchten Fällen eine teilweise Umesterung konstatiert werden. Die Prüfung auf Umesterung geschah teils durch qualitative und quantitative

²⁰⁾ B. 59, 2522 [1926].

²¹⁾ B. 58, 1992 [1925].

Analyse des nach bestimmter Einwirkungszeit abfiltrierten Alkoholates, teils durch Verwandlung des Alkoholates in Äthyl- bzw. Methyl-carbonat mittels Kohlendioxyds und qualitative und quantitative Analyse des Salzes.

Zu 1: a) 15 g Oxalsäure-diäthylester und 5 g Natrium-methyl-carbonat in 150 ccm Äther. Zwei Versuche nach 2 und nach 24 Stdn. ergaben, durch maÑanalytische und gravimetrische Natrium-Bestimmung im Carbonat untersucht, daÑ keine Einwirkung stattgefunden hatte. b) 3,5 g Ameisensäure-äthylester und 5 g Natrium-propyl-carbonat, 2 Stdn. in 100 ccm Äther stehen gelassen, ergaben bei der Analyse des Propyl-carbonates Na (maÑanalyt.) 18.25; (gravimetr.) 18.64. Also waren 0.4 % Na als Formiat enthalten, was für das Carbonat 18.4 % Na ergibt; ber. 18.25. Demnach war keine Einwirkung festzustellen.

Das benötigte Natrium-propyl-carbonat konnte ganz analog dem Natrium-äthyl-carbonat durch Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in die ätherische Natrium-propylat-Suspension hergestellt werden. Es war ein weißes Pulver. Die Natrium-Bestimmung ergab gravimetr. 18.12, 18.47 % Na, maÑanalyt. 18.15, 18.45 % Na; ber. 18.25 %.

Zu 2: a) Natrium-propylat von 4 g Natrium mit 2 Molen Benzoesäure-äthylester $2\frac{1}{2}$ Stdn. in 100 ccm absol. Äther, dann in Natrium-propyl- bzw. -äthyl-carbonat verwandelt: gef. Na 19.13 (gravimetr.), 18.8 (maÑanalyt.); ber. 18.25 für das Propyl-, 20.5 für das Äthyl-carbonat; gef. für den Carbonat-Anteil 19.2. Es ist also Umesterung eingetreten. b) 2 Ansätze von Äthylat von 4 g Natrium und 1 Mol. Benzoesäure-methylester wurden nach 1-stdg. Stehen in 150 ccm Äther abfiltriert und das Alkoholat analysiert. Na gef. 35.3 und 36.04 (gravimetr.), 33.8 und 35.6 (maÑanalyt.), nach Abzug des Benzoates also 38.2 und 36.7 im Alkoholat. Ber. 33.8 für Äthylat (gravimetr. gef. im angewandten Äthylat 33.9), für Methylat 42.6. Der Methylalkohol im Äthylat wurde auch qualitativ als Formaldehyd mit Morphin nachgewiesen. Also war auch hier Umesterung bewiesen. c) Methylat aus 4 g Natrium und 1 Mol. Diäthyl-malonsäure-diäthylester in 150 ccm Äther. Nach 1 Stde. wurde eine Probe abfiltriert. Das Methylat zeigte starke Jodoform-Reaktion. Na gef. 39.3 (gravimetr.), 39.0 (titrimetr.); ber. 33.8 für Äthylat, 42.6 für Methylat. Nun wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd in Natrium-methylat bzw. -äthylat verwandelt, 2-mal mit Äther gewaschen, getrocknet und gepulvert und nochmals 3-mal mit Äther dekantierend gewaschen. Na gef. 22.36 (gravimetr.), 21.5 (titrimetr.). Nach Abzug des im Salz enthaltenen, neutralen diäthyl-malonsauren Natriums (ber. aus der Differenz vom gravimetr. und maÑanalyt. bestimmten Natrium), bleibt für das Carbonat ein Natrium-Gehalt von 21.85%; ber. für $\frac{1}{2}$ Mol. Äthyl- und $\frac{1}{2}$ Mol. Methyl-carbonat 21.9%. DaÑ bei dem früheren Versuch (Anm. 20) mit Diäthyl-malonsäure-diäthylester keine Umesterung erwiesen schien, beruht auf der irrtümlich aus Analogie mit dem Oxalsäure-ester der Berechnung zugrunde gelegten Annahme, daÑ das estersaure Salz ausfalle. Jetzt konnte aber experimentell gezeigt werden, daÑ bei Feuchtigkeits-Zutritt zu einer ätherischen Lösung von Natriumäthylat und Diäthyl-malonsäure-diäthylester das Dinatriumsalz ausfällt. Gef. Na 21.95, ber. Na 22.5. Dennoch handelt es sich zweifellos um einen einfachen Lösungsvorgang ohne Bildung der Anlagerungs-Verbindung, da, wenn eine solche existierte und leicht löslich wäre, das ganze Äthylat in Lösung gehen müÑte; wäre sie aber schwer löslich, so würde zweifellos auch das ungelöste Äthylat bei längerem Stehen in ungelöste Anlagerungs-Verbindung umgewandelt, also ester-haltig, was nicht der Fall ist.