

In einem weiteren Versuch wurde eine Substanz erhalten, die folgende Werte ergab. C 32.95, H 4.35, N 15.72, Pt 30.4 und C 34.15, H 4.31, N 15.89, Pt 30.8.

d) **Triphenyl-methan.**

2 g Salicylsäure, 1 g Triphenyl-methan, 40 ccm flüss. NH_3 , 16 V., 0.2 A. Elektrolysen-Dauer 26 Stdn.

Das Triphenyl-methan ist in flüss. NH_3 nur sehr schwer löslich. Nach der Elektrolyse wurde die Anoden-Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Bei der Aufarbeitung erhielt man nur Triphenyl-methan.

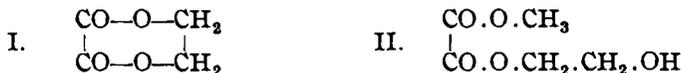
267. Wallace H. Carothers und Frank J. Van Natta: Über die angeblichen Isomerien bei cyclischen Oxalsäure-estern..

[53. Mittel. aus der

Experimental Station of the E. I. du Pont de Nemours & Company.]

(Eingegangen am 11. April 1931.)

Äthylenoxalat (I) vom Schmp. 143° wurde zuerst von Bischoff und Walden¹⁾ durch Destillation des Reaktions-Produktes von Äthylenglykol auf Oxalsäure-monoäthylester dargestellt. Später erhielt Bischoff²⁾ durch



Erhitzen von Glykol mit Oxalsäure-diäthylester ein weniger lösliches Äthylenoxalat vom Schmp. $171-172^{\circ}$ und ein anderes, das bei $149-150^{\circ}$ schmolz. Bei der Destillation gingen diese in die Form vom Schmp. 143° über. Außerdem beobachtete Bischoff, daß der Schmp. der 143° -Form sich beim Aufbewahren veränderte, und er vermutete, daß diese Veränderung von einer Polymerisation herrühre, doch gibt er nichts über vergleichende Mol.-Gew.-Bestimmungen an.

Adams und Weeks³⁾ stellten Äthylenoxalat durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Äthylenglykol her. Ihr Produkt schmolz bei 153° , und sie erklärten, daß es zweifelsohne dieselbe Verbindung wäre, die Bischoff erhielt, ohne jedoch zu erwähnen, daß Bischoff für das Äthylenoxalat mehrere Schmelzpunkte angegeben hatte, von denen keiner sehr nahe bei 153° liegt. Tilitschjew stellte dann ein Äthylenoxalat durch Erhitzen von Äthylenglykol mit Oxalsäure-dimethylester her⁴⁾. Sein umkrystallisiertes Produkt schmolz bei $160-162^{\circ}$. Beim Destillieren ging es in die Form vom Schmp. 143° über. Er hielt sein Produkt für identisch mit dem von Bischoff gewonnenen. In einer späteren Arbeit macht Tschitschibabin⁵⁾ darauf aufmerksam, daß dem Äthylenoxalat mehrere Schmelzpunkte zugeschrieben worden sind, und er faßt diese Tatsache als weiteren Beweis für seine Theorie der Oxalsäure-Isomerie auf.

Die Beziehungen der verschiedenen Formen des Äthylenoxalats zueinander wurden in unserem Laboratorium zum erstenmal genau untersucht⁶⁾.

¹⁾ Bischoff u. Walden, B. 27, 2939 [1894]. ²⁾ Bischoff, B. 40, 2803 [1907].

³⁾ Adams u. Weeks, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 2518 [1916].

⁴⁾ Tilitschjew, B. 56, 2218 [1923].

⁵⁾ Tschitschibabin, Journ. prakt. Chem. [2] 120, 214 [1929].

⁶⁾ Carothers, Arvin u. Dorrough, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3292 [1930].

Im folgenden sind einige der festgestellten Tatsachen angegeben: Monomeres Äthylenoxalat schmilzt scharf bei 143–144°. Es hält sich nur kurze Zeit. Selbst in einem dicht verschlossenen Gefäß verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Tagen. Bei höherer Temperatur verläuft die Umwandlung sehr schnell. Das Umwandlungs-Produkt ist ein Gemisch, dessen Schmp. irgendwo zwischen 110° und 172° liegen kann. Je nach der Vollständigkeit der Umwandlung enthält es größere oder geringere Mengen von unverändertem Monomeren mit einer (ununterbrochenen?) Reihe von Polymeren. Durch sorgfältige Extraktion mit kalten Lösungsmitteln kann man aus einem solchen Gemisch definierte polymere Fraktionen isolieren, die nach ihrem Verhalten beim Lösen homogen zu sein scheinen, z. B. eine Fraktion, die bei 159° schmilzt und anscheinend ein Mol-Gew. von ungefähr 2400 hat. Beim Aufbewahren jedoch verändern sich alle diese Fraktionen und gehen in kompliziertere Polymeren-Gemische über.

Die monomere Form ist ausgesprochen makro-krySTALLIN und viel löslicher als die polymeren Formen. Die letzteren werden als Pulver erhalten, die unter dem Mikroskop aus sehr kleinen, schlecht entwickelten Krystallen zu bestehen scheinen. Wenn Äthylenoxalat durch Einwirkung von Äthylen-glykol auf einen Ester der Oxalsäure hergestellt wird, so ist das primäre Produkt ein polymeres Gemisch. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen früherer Forscher wurde beobachtet, daß das Monomere vom Schmp. 143° bis 144° nur erhalten wird, wenn diese primären Produkte destilliert werden. Je nach den Versuchs-Bedingungen können die primären Produkte Schmp. zwischen 100° bis 172° zeigen. So erhielt Bischoff, wie schon erwähnt, Produkte, die bei 150° und bei 172° schmolzen, und Tilitschejew gewann einen Stoff, der bei 162° schmolz. Carothers, Arvin und Dorough erhielten Produkte, die sowohl die genannten Schmelzpunkte, wie eine große Menge anderer zeigten. Sie stellten fest, daß alle diese Stoffe Polymere waren.

Die verschiedenen weiteren Formen des Äthylenoxalats, die von Zeit zu Zeit in der Literatur beschrieben worden sind, finden so eine hinlängliche Erklärung in der Leichtigkeit, mit der das Monomere sich polymerisiert, und in der Tatsache, daß die stabile Form unter gewöhnlichen Bedingungen aus einem Polymeren-Gemisch besteht⁷⁾. In einer neueren Arbeit bringen nun E. Bergmann und Wolff⁸⁾ neues Material über die angeblichen Isomerien des Äthylenoxalats. Sie versuchen, noch einmal die Existenz von Tilitschejews Verbindung vom Schmp. 162° zu erklären. Warum sie gerade diese Verbindung als einer Erklärung bedürftig auswählen und die anderen von früheren Forschern erwähnten unbeachtet lassen, ist nicht klar. Im Zusammenhang mit der Arbeit von Bischoff führen sie nur die

⁷⁾ Beiläufig mag noch erwähnt werden, daß die Eigenschaft, sich reversibel zu polymerisieren, ganz allgemein bei 6-gliedrigen cyclischen Estern vorkommt (vergl. Glykolid, δ -Valerolacton usw.). Äthylenoxalat unterscheidet sich von den anderen Gliedern dieser Klasse nur durch die Schnelligkeit, mit der die spontane Umwandlung verläuft, sowie durch die Tatsache, daß sowohl das Monomere, als auch das Polymere kristalline Niederschläge sind; vergl. Carothers und Van Natta, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 314 [1930]; Carothers, Chem. Reviews, Juni 1931. Eine eingehendere Untersuchung über reversible Polymerisation von 6-gliedrigen cyclischen Estern wird in nächster Zeit veröffentlicht werden.

⁸⁾ E. Bergmann u. Wolff, Journ. prakt. Chem. [2] 128, 229 [1930].

Verbindung vom Schmp. 143° an. Adams und Weeks erwähnen sie überhaupt nicht. Was die Arbeit von Carothers, Arvin und Dorough betrifft, so sagen sie: „Wir setzen voraus, daß Tilitschejew überhaupt ein krystallisiertes Produkt in Händen gehabt hat und nicht etwa eine der polymeren Modifikationen des Oxalsäure-äthylenesters, über die Carothers, Arvin und Dorough kürzlich berichtet haben.“ Es scheint darum nötig, noch einmal mit Nachdruck darauf hinzuweisen, daß die polymeren Äthylenoxalate krystallinisch sind (s. die Mikro-photographien, l. c.). Es mag noch hinzugefügt werden, daß die Eigenschaften von Tilitschejews Verbindung, soweit er sie anführt, genau die eines polymeren Äthylenoxalats sind, überdies hat sie sich unter Bedingungen gebildet, die nach unseren Erfahrungen sicher zu polymeren Produkten führen.

Dessenungeachtet ist nach Ansicht von Bergmann und Wolff Tilitschejews Verbindung der Oxalsäure-methyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-ester (II). Sie stützen ihre Ansicht durch Synthese dieser Verbindung „auf eindeutigem Wege . . . nämlich durch Umsetzung von Oxalsäure-methylesterchlorid mit Äthylenglykol.“ Das so erhaltene Produkt schmolz in reinem Zustand bei 166° und wurde durch Destillation im Vakuum (unter Verlust von Methylalkohol) in Äthylenoxalat vom Schmp. 143° überführt. Die Tatsachen sind aber für diesen Beweis nicht günstig, denn es scheint, daß es Bergmann und Wolff niemals gelungen ist, eine Verbindung der Formel II überhaupt zu erhalten. Da der entsprechende Äthylester bereits als Flüssigkeit beschrieben worden⁶⁾ ist, war es von vornherein unwahrscheinlich, daß Oxalsäure-methyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-ester einen so hohen Schmp., nämlich 166°, haben sollte. Wir haben deshalb die Synthese von II durch Einwirkung von Äthylenglykol auf Oxalsäure-dimethylester ausgeführt und die Verbindung sicher identifiziert (s. Versuchs-Teil). Sie geht unter 0.6 mm Druck bei 103–105° über und krystallisiert in durchscheinenden Säulen oder dicken Platten, die bei 32–33° schmelzen. Die von Bergmann und Wolff als Oxalsäure-methyl- $[\beta$ -oxy-äthyl]-ester beschriebene Verbindung ist unserer Meinung nach, ebenso wie Tilitschejews Verbindung vom Schmp. 162°, ein polymeres Äthylenoxalat. Die zu ihrer Darstellung benutzte Methode ist durchaus nicht eindeutig genug, um diese Möglichkeit auszuschließen, besonders im Hinblick auf die Schwierigkeit, mit der sich Esterchloride frei von den entsprechenden Dichloriden herstellen lassen.

Bergmann und Wolff geben ferner an, daß sie bei ihren Versuchen niemals ein polymeres Äthylenoxalat als primäres Produkt, sondern immer das Monomere direkt erhalten haben. Ihre Versuche stehen in dieser Beziehung ohne Analogie da, denn keiner der früheren Forscher, die dieses Gebiet bearbeiteten, hat über ein Äthylenoxalat vom Schmp. 143° als primäres (nicht destilliertes) Produkt seiner Versuche, diese Verbindung herzustellen, berichtet. Besonders schwer erklärlich erschien die Behauptung von Bergmann und Wolff aber auch aus dem Grunde, weil Carothers, Arvin und Dorough beobachtet haben, daß das Monomere unter den Temperaturbedingungen, unter denen die Genannten ihren ersten Versuch ausführten, nicht haltbar ist. Im Hinblick auf diese Diskrepanz haben wir den betr. Versuch unter möglichst genauer Befolgung ihrer Angaben wiederholt; wir sind hierbei aber zu ganz anderen Ergebnissen gekommen. Das Reaktionsprodukt schmolz nach dem Auswaschen mit Oxalsäure-diäthylester nicht

bei 142^o, sondern bei 100—110^o. Nach nochmaligem Umlösen stieg der Schmp. auf 125—130^o. Ein Vergleich der Krystallform des Präparates mit authentischen Proben des Monomeren und der Polymeren stellte schließlich absolut sicher, daß es sich um ein Polymeres handelte.

Wir müssen deshalb schließen, daß die auffälligen Resultate von Bergmann und Wolff ihren Grund in irgendeiner Eigentümlichkeit der Methode oder Technik haben müssen, die aus der Beschreibung ihrer Versuche nicht ersichtlich ist. Jedenfalls ist es Bergmann und Wolff nicht gelungen, zu beweisen, daß irgendeine der vielen Formen des Äthylenoxalats einer anderen Erklärung für ihre Existenz bedarf, als der von Carothers, Arvin und Dorough vorgeschlagenen und experimentell bewiesenen.

Im Hinblick auf Bergmann und Wolffs Anspielung auf die mutmaßliche Isomerie des Trimethylenoxalats⁹⁾ möchten wir erwähnen, daß auch dieser Fall von Carothers, Arvin und Dorough⁶⁾ erklärt worden ist. Das primäre Produkt (Schmp. ca. 85^o) der Einwirkung von Trimethylenglykol auf Oxalsäure-diäthylester ist ein linearer Polyester, der das Mol.-Gew. von ungefähr 2000 hat. Die Verbindung vom Schmp. 187^o, die daraus durch Wärme-Zersetzung und Destillation entsteht, ist ein cyclisches Dimeres (ein 14-gliedriger Ring). Letzteres ist beständig und zeigt keine Tendenz, spontan in eine höher polymere Form überzugehen. Ein monomeres Trimethylenoxalat ist nicht bekannt. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei anderen Poly-estern¹⁰⁾.

[Beschreibung] der Versuche.

Oxalsäure-methyl- $[\beta\text{-oxy-äthyl}]$ -ester (II): Ein Gemisch von 37.2 g Äthylenglykol und 70.8 g Oxalsäure-dimethylester wurde in einen Claisen-Kolben gefüllt, der mit einem 20 cm langen und mit zerkleinertem Carborundum gefüllten Aufsatz versehen war. Der Kolben war mit einem Kühler verbunden und von einem auf 160—185^o erhitzten Metallbade umgeben. Nachdem 24 ccm Methylalkohol in die Vorlage überdestilliert waren, wurde der flüssige Rückstand in einen kleineren Claisen-Kolben mit kurzem Aufsatz übergeführt und destilliert. Es hinterblieb ein beträchtlicher Rückstand von polymerem Äthylenoxalat. Das unter 2 mm Druck bei 90—140^o übergehende Destillat belief sich auf 29.5 g. Bei nochmaligem Destillieren wurde es in zwei Fraktionen getrennt: a) Äthylenglykol, Sdp._{0.6} 60—63^o; b) Oxalsäure-methyl- $[\beta\text{-oxy-äthyl}]$ -ester, Sdp._{0.6} 103—105^o. Ausbeute 12.7 g. Sich selbst überlassen, krystallisierte der Ester in durchscheinenden Säulen vom Schmp. 32—33^o.

Folgende Eigenschaften wurden an einer unterkühlten Probe festgestellt: $n_D^{20} = 1.4430$; $d_4^{20} = 1.2830$; MR für II ber. 30.37, gef. 30.58.

2.801 mg Sbst.: 4.176 mg CO₂, 1.425 mg H₂O. — 2.674 mg Sbst.: 4.240 mg AgJ (Zeisel).

C₅H₈O₈. Ber. C 40.54, H 5.45, OCH₃ 20.96.
Gef. C 40.66, „ 5.65, OCH₃ 20.95.

Der Oxalsäure-methyl- $[\beta\text{-oxy-äthyl}]$ -ester ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, wenig löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Petrol-

⁹⁾ Tilitschejew, Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 58, 447 [1926].

¹⁰⁾ Carothers u. Dorough, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 718 [1930]; Carothers u. Van Natta, *ibid.*, 314.

äther. Er ist hygroskopisch. Beim Erhitzen verliert er allmählich Methylalkohol und geht in das polymere Äthylenoxalat über. So ergaben 4.8 g des Oxalsäure-methyl- $[\beta\text{-oxy-äthyl}]$ -esters beim Erhitzen mit einer Spur Kaliumcarbonat auf 200—240° 0.6 ccm Methylalkohol (bei 0.8 ccm). Der Rückstand schmolz bei 135—140°. Nach wiederholtem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 153—159°.

**268. Heinz Ohle und Francisco Garcia y Gonzalez:
Modellversuche zur Theorie der alkoholischen Gärung, IV. Mitteil.:
Darstellung und Oxydation der Bis- $[\beta\text{-diaceton-fructose-1}]$ -
phosphorsäure¹⁾.**

(Eingegangen am 13. Mai 1931.)

Nachdem die Ursachen für den eigenartigen Verlauf der Oxydation von α - und β -Diaceton-fructose-schwefelsäure erkannt worden waren, blieb in erster Linie die Frage zu beantworten, ob auch die Phosphorsäure-ester dieser Zuckerverbindungen in derselben Weise umgesetzt werden. Für ein erfolgreiches Vordringen auf diesem Gebiet war vor allen Dingen ein gut krystallisiertes Metallsalz einer derartigen Säure als Ausgangsmaterial erforderlich, um die Aufarbeitung des Oxydationsgutes möglichst übersichtlich zu gestalten. Da die Alkalisalze der α - und β -Diaceton-fructose-phosphorsäure amorph sind und sehr ungünstige Löslichkeits-Verhältnisse besitzen, haben wir nach schwerer löslichen Phosphorsäure-Derivaten Umschau gehalten. Besonders geeignet erschienen für unsere Zwecke solche, in denen zwei Hydroxylgruppen dieser Säure durch Zuckerreste ersetzt sind. Ihre Bildung war bei der alkalischen Verseifung der Tri-ester zu erwarten, da nach den Untersuchungen von Lossen und Köhler²⁾ die Haftfestigkeit des dritten Substituenten ganz erheblich geringer ist als die der beiden andern.

Die Darstellung des Tri- $[\beta\text{-diaceton-fructose-1}]$ -phosphorsäure-esters gelingt nicht durch Umsetzung von β -Diaceton-fructose mit Phosphoroxychlorid in Pyridin. Der Tri-ester entsteht auch nicht, wenn man die Umsetzung in Chloroform oder absol. Äther in Gegenwart oder in Abwesenheit dieser Base vornimmt. Verwendet man dagegen Phosphorpentachlorid im äquimolekularen Verhältnis, so bilden sich geringe Mengen des Tri-esters, aber auch nur dann, wenn die Reaktion in absol. Äther vorgenommen wird. Eine sehr erhebliche Steigerung der Ausbeute erzielen wir durch gleichzeitige Anwendung der beiden Phosphorverbindungen. Das Maximum lag bei folgenden Mengenverhältnissen: 1 Mol. β -Diaceton-fructose, $\frac{1}{3}$ Mol. PCl_5 , $\frac{1}{3}$ Mol. POCl_3 . Der Erfolg des Zusammenwirkens der beiden Phosphorverbindungen dürfte in der ausgesprochenen Neigung der β -Diaceton-fructose zur Bildung von Molekülverbindungen mit Säurechloriden zu suchen sein, wodurch die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe 1 weitgehend beeinflusst wird. Damit dürfte auch im Zusammenhang stehen, daß es nicht gelingt, diese Hydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen.

Bei der Verseifung des Tri-esters mit alkoholisch-wäßrigen Laugen wird glatt 1 Mol. β -Diaceton-fructose abgespalten, und es entstehen die

¹⁾ III. Mitteil.: B. 68, 2912 [1930].

²⁾ vergl. A. 262, 209 [1891].