



mit 500 ccm Alkohol aus einem Hahntrichter oder einer Flasche mit Bodentubulus in langsamem, jedoch ununterbrochenem Strome hinzufliessen, so dass der Inhalt des Kolbens stets eine Temperatur von 130—135° besitzt. Das Rohr, durch welches die Eisessig-Alkoholmischung einfliesst, ist zu einer Spitze ausgezogen, die bis nahezu an den Boden des Kolbens, also tief in die darin befindliche Flüssigkeit hinein reicht. Der Kolben wird entweder im Oelbade oder vorsichtig auf einem Drahtnetz erhitzt. In die Vorlage destilliert ein Gemenge von Essigester, Alkohol und Essigsäure und meist auch noch Aether und schweflige Säure, aus welchem man den Essigester durch wiederholtes Schütteln mit konzentrierter Soda- oder Calciumchloridlösung abscheidet. Die obere Schicht wird im Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit sorgfältig getrennt und nach dem Entwässern mit gekörntem Calciumchlorid durch fraktionierte Destillation gereinigt, wobei man die unter 72° übergehende Fraktion, welche etwas Aether enthalten kann, entfernt. Der zwischen 72 und 78° siedende Anteil ist ziemlich reiner Essigester. Nach Pabst beträgt die Ausbeute etwa 90 Prozent der theoretisch berechneten.

Will man ihn zur Darstellung von Acetessigester verwenden, so muss er noch weiter gereinigt werden, indem man ihn mindestens über Nacht in einer verkorkten Flasche über etwa  $\frac{1}{5}$  seines Volumens an entwässertem Calciumchlorid stehen lässt und dann davon abfiltriert. Er ist so für obigen Zweck am besten geeignet.

Durch Stehen über einigen dünnen Scheiben Natrium und nachherige Destillation aus dem Wasserbade kann der Ester noch weiter von Wasser und Alkohol befreit werden, was aber für seine Verarbeitung auf Acetessigester nicht erforderlich ist.

#### Eigenschaften:

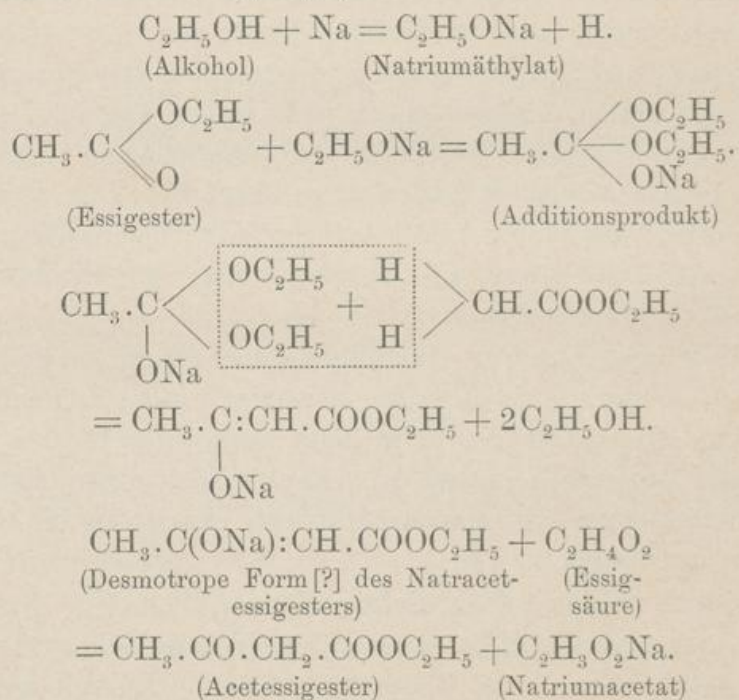
Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 77°, spez. Gew. 0,92388 bei 0°. Löslich in etwa 11 Teilen Wasser; andererseits lösen 28 Teile Essigester 1 Teil Wasser. Wird

beim Stehen mit Wasser aber bald zu Essigsäure und Alkohol verseift<sup>1)</sup>. Mit Alkohol, Aether und Eisessig in allen Verhältnissen mischbar.

**11. Acetessigsäureäthylester:**  $C_6H_{10}O_3$   
 $= CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ ,  
 Acetessigester, 3-Butanonsäureäthylester.

*Litteratur:* Geuther, Jahresb. f. 1863, 323, f. 1865, 302; Frankland, Duppa, Ann. (1865) 135,220, (1866) 138,204; Wislicenus, Conrad, Ann. (1877) 186,214; Michael, J. pr. Ch., N. F. (1888) 37,473; Gattermann, Praxis d. organ. Chemikers (1894) 139.

Chemischer Vorgang (nach Claisen und Lowmann):



Bei der letzten Reaktion tritt also ein Bindungswechsel ein.

Darstellung:

400 g Essigsäureäthylester,  
 40 g Natrium.

<sup>1)</sup> Essigester, welcher nicht von den geringsten Spuren Wasser befreit wurde, enthält daher nach kurzem Stehen ein wenig Alkohol.

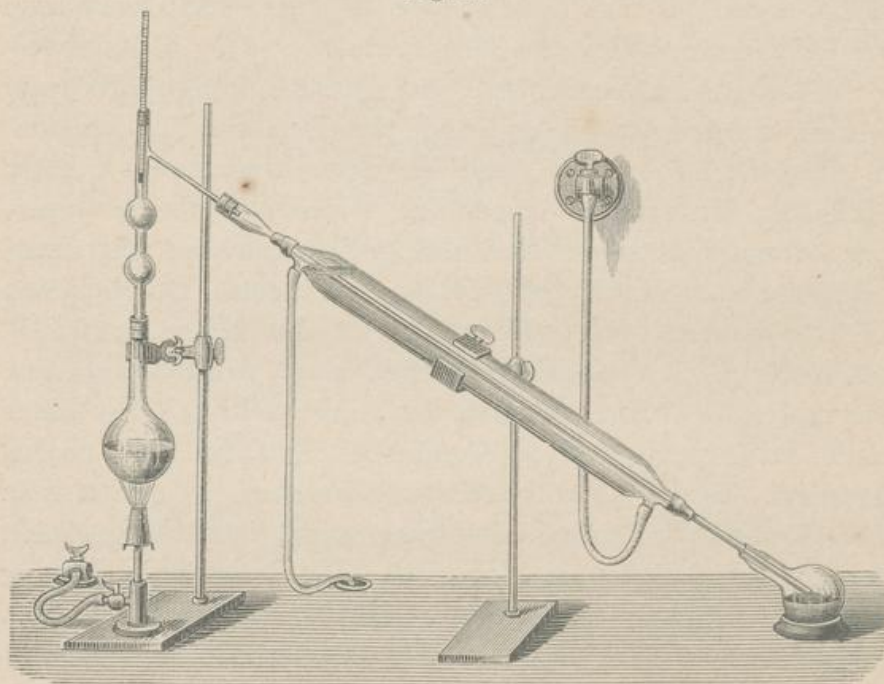
Die Beschaffenheit des als Ausgangsmaterial benutzten Essigesters ist von besonderer Wichtigkeit für die Erzielung einer guten Ausbeute an Acetessigester. Entweder verwendet man den nach der vorhergehenden Vorschrift hergestellten und besonders gereinigten Essigester, oder man bedient sich des käuflichen Essigesters, der dann aber vorher so zu reinigen ist (durch Schütteln mit Sodalösung u. s. w.) wie das erste Rohprodukt, das man bei der oben beschriebenen Darstellung von Essigester erhält (Gattermann).

40 g wohl abgepresstes, von Krusten befreites Natrium werden rasch in möglichst dünne Scheiben zerschnitten oder in Drahtform gepresst<sup>1)</sup> und in einen trockenen, 1 Liter fassenden Rundkolben eingefüllt. Derselbe steht in einem mit kaltem Wasser gefüllten Kühlgefässe und wird mit einem trockenen, langen (Kugel-)Kühler verbunden. Durch diesen giesst man nun 400 g Essigester auf das Natrium, wobei, wenn der Ester gehörig gereinigt war, nicht sofort eine stürmische Reaktion eintreten darf. Vielmehr soll der Ester nach Entfernung des Kühlgefässes allmählich ins Sieden kommen. Ist die erste Einwirkung vorüber, so erhitzt man das Gemisch in einem inzwischen angeheizten Wasserbade zum gelinden Sieden so lange, bis alles Natrium in Lösung gegangen ist, was 3—4 Stunden dauert, destilliert dann den überschüssigen Essigester aus dem Wasserbade ab und setzt zu der hinterbleibenden, noch warmen, flüssigen Masse unter Umschütteln erst 220 g Essigsäure von 50 (Gewichts-) Prozent, darauf, nach dem Erkalten, noch 220 ccm Wasser. Man schüttelt nun die Flüssigkeit im Scheidetrichter gut durcheinander und hebt, wenn sie sich wieder in zwei Schichten getrennt hat, die obere, den Acetessigester enthaltende Schicht ab, wäscht sie mit wenig Wasser und unterwirft sie unter Benutzung einer Wurtzschen Siederöhre (Fig. 14) oder besser eines Ladenburgschen Kolbens (Fig. 15) der fraktionierten Destillation, wobei man die von 100—130°, 130—165°,

<sup>1)</sup> Eine brauchbare Natriumpresse ist beschrieben und abgebildet in den Ber. (1895) 28,322.

165—175°, 175—185°, 185—200° übergehenden Anteile gesondert auffängt. Nach dreimaligem Durchfraktionieren haben sich die zwischen 100 und 175° und zwischen 185 und 200° siedenden Anteile quantitativ sehr vermindert. Die von 175 bis 185° siedende Hauptfraktion ist für die meisten Zwecke der Weiterverarbeitung genügend reiner Acetessigester. Ein zu

Fig. 14.

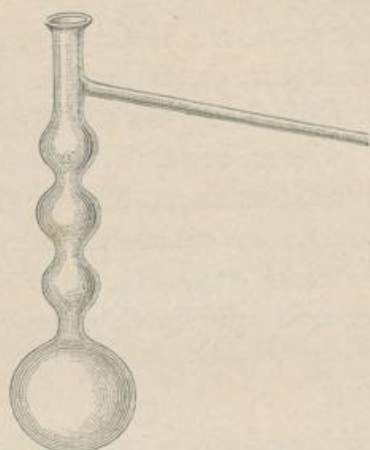


häufiges Fraktionieren desselben ist zu vermeiden, da sich jedesmal etwas Acetessigester unter Bildung niedrig siedender Produkte und gewisser Mengen Dehydracetsäure<sup>1)</sup> zersetzt. — Nach Wislicenus und Conrad giebt 1 kg Essigester im Maximum 175 g Acetessigester. Durchschnittlich erhält man aus 400 g des ersteren nur etwa 60 g des letzteren, oft aber auch viel

<sup>1)</sup> Die Dehydracetsäure,  $C_8H_8O_4$ , kann aus den braunen, schmierigen Destillationsrückständen gewonnen werden, indem man diese mit Sodalösung unter Zusatz von Tierkohle kocht, das aus dem Filtrat auskristallisierende Natriumsalz umkristallisiert und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Farblose Nadeln; Schmelzpunkt 109°, Siedepunkt 269° (vergl. Feist, Ann. [1890] 257,253).

weniger, wenn nämlich der Versuch auf mehrere Stunden, etwa über Nacht, unterbrochen wird. Man beginne also mit der Darstellung am Morgen und führe sie bis zum Abend

Fig. 15.



zu Ende. Auch wenn das Natrium in zu dicken Scheiben angewendet wird und sich infolgedessen zu langsam löst, wird die Ausbeute geringer.

#### Eigenschaften:

Farblose, obstartig riechende Flüssigkeit. Siedepunkt  $181^{\circ}$ , spez. Gew. 1,030 bei  $15^{\circ}$ . Wenig löslich in Wasser, flüchtig mit Wasserdämpfen. Bildet mit konzentrierter Natriumbisulfatlösung eine krystallisierte Doppelverbindung, welche zur Darstellung von völlig reinem Acetessigester benutzt werden kann (Eli on, Rec. [1884], 3,246). Färbt sich mit Ferrichloridlösung<sup>1)</sup> violett. In verdünnten Alkalilösungen in der Kälte löslich, wird daraus durch Zusatz von Säuren unverändert wieder ausgefällt. Zerfällt dagegen bei längerem Kochen

<sup>1)</sup> Die Ferrichloridlösung, welche zu dieser und vielen ähnlichen Farbenreaktionen benutzt werden soll, wird am besten jedesmal durch Lösen eines Körnchens von festem Ferrichlorid in Wasser frisch bereitet. Lösungen, welche durch längeres Stehen stark sauer geworden sind, lassen sich sehr oft zu Farbenreaktionen nicht mehr verwenden. Bei der Anstellung derartiger Reaktionen setzt man die Ferrichloridlösung nur tropfenweise (mit einem Glasstabe) hinzu.



## Darstellung:

35 g *Acetessigester*,  
6,2 g *Natrium*,  
100 g *absoluter Alkohol*,  
80 g *Monochloressigsäureäthylester*.

6,2 g wohl abgepresstes, in würfelförmige Stücke geschnittenes Natrium werden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben von etwa  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt in 100 g absolutem Alkohol gelöst. Hierzu bringt man 35 g Acetessigester, wobei sich die Lösung unter schwacher Gelbfärbung nur wenig erwärmt, und fügt darauf durch einen Tropftrichter nach und nach 80 g, also einen starken Ueberschuss von Monochloressigsäureäthylester (siehe bei Monochloressigsäure) hinzu.

Anfangs geht die Umsetzung zwischen dem Chloressigester und dem Natracetessigester ohne beträchtliche Temperaturerhöhung vor sich. Sie vollzieht sich hauptsächlich erst, wenn man das Gemisch etwa 2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Die Lösung bräunt sich hierbei und trübt sich durch Kochsalzausscheidung. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, dass eine Probe der Lösung nach dem Verdünnen mit Wasser keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Jetzt wird der Alkohol abdestilliert, aus dem braungelben Rückstand der gebildete Acetbernsteinsäureester durch Wasserzusatz abgeschieden und nach sorgfältiger mechanischer Trennung vom Wasser direkt destilliert<sup>1)</sup>, wobei der von 210—260° siedende Anteil gesondert aufgefangen wird. Er liefert bei der Rektifikation ein zwischen 250 und 260° siedendes Produkt, welches hinreichend reiner Ester ist. — Die Ausbeute an von 252—256° übergehendem Acetbernsteinsäureester beträgt in den meisten Fällen nicht mehr als die Hälfte der berechneten.

<sup>1)</sup> Bei der Destillation des Esters tritt eine teilweise Zersetzung ein. Dieselbe ist um so geringer, je niedriger der Druck ist und je schneller die Destillation erfolgt. (Apparat zur Destillation unter vermindertem Druck siehe Fig. 19, S. 70.)



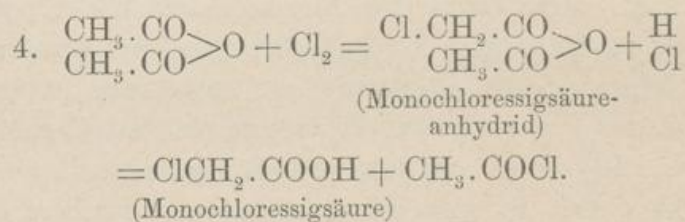
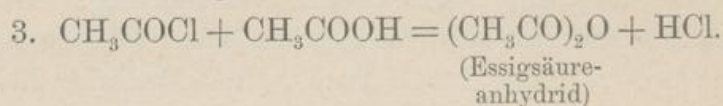
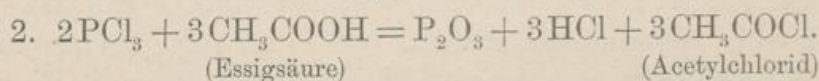
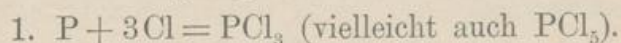
## Eigenschaften:

Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Siedet bei 254—256°, spez. Gew. 1,088 bei 15°. Färbt sich nicht mit Ferrichloridlösung, im Gegensatz zum Acetessigester. Wird durch konzentriertes alkoholisches Kali in Bernsteinsäure, Essigsäure und Alkohol, durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Barytwasser in Lävulinsäure, Kohlendioxyd und Alkohol gespalten.

**13. Monochloressigsäure:**  $C_2H_3ClO_2 = CH_2Cl.COOH$ ,  
*Chlor-2-Aethansäure*,  
 und deren **Aethylester:**  $CH_2Cl.COOC_2H_5$ .

*Litteratur:* R. Hoffmann, Ann. (1857) **102**,<sub>3</sub>; Russanow, Ber. (1892) **25** c,<sub>334</sub>.

## Chemischer Vorgang:



Das nach der Gleichung 4 zurückgebildete Acetylchlorid reagiert entsprechend der Gleichung 3 auf neue Mengen Essigsäure und führt diese wieder in das Anhydrid über, welches leichter chlorierbar ist, als die Essigsäure selbst. So wirkt also nicht der Phosphor, sondern das durch seine Vermittelung gebildete Acetylchlorid als Chlorüberträger. Dementsprechend kann man mit gutem Erfolge statt des Phosphors fertig gebildetes Acetylchlorid hinzusetzen.

## Darstellung:

200 g Eisessig,  
16 g amorpher Phosphor.

In einen  $\frac{1}{2}$  Liter fassenden Rundkolben, welcher mit einem Gaseinleitungsrohre und (Allihnschen<sup>1)</sup> Rückflusskühler versehen ist, bringt man 200 g Eisessig und 16 g trockenen amorphen Phosphor, erhitzt den Kolben auf dem Wasserbade und leitet trockenes Chlorgas<sup>2)</sup> in ziemlich raschem Strome ein. Der Kolben soll an einem möglichst hellen Orte aufgestellt werden, am besten so, dass er vom direkten Sonnenlichte bestrahlt wird. Je nach der Stärke des Lichtes geht die Chlorierung rascher oder langsamer vor sich. Sie wird unterbrochen, wenn eine Probe der Flüssigkeit in einem Reagensglase beim Abkühlen mit Eiswasser und Reiben mit einem Glasstabe erstarrt. An sehr hellen Sommertagen sind dazu etwa 12—15 Stunden erforderlich, während an trüben Wintertagen die doppelte Zeit meist noch nicht ausreicht.

Zur Abscheidung der gebildeten Monochloressigsäure wird der gelblich gefärbte Kolbeninhalt in einen Fraktionierkolben

<sup>1)</sup> Fres. (1886) 25,36.

<sup>2)</sup> Den Chlorstrom entwickelt man am bequemsten aus Chlorkalk und roher Salzsäure im Kippschen Apparat (Klason, Ber. [1890] 23,336) oder in einem im Wasserbade gelinde erwärmten Rundkolben aus einem Gemische von 5 Teilen gepulvertem Braunstein (90 Prozent  $MnO_2$  enthaltend), 11 Teilen Kochsalz, 40 Teilen verdünnter Schwefelsäure (hergestellt aus 26 Gewichtsteilen roher englischer Schwefelsäure [ $d = 1,83$ ] und 14 Teilen Wasser). Das entwickelte Chlor wird zuerst in einer mit Sicherheitsrohr versehenen Woulfischen Flasche mit Wasser gewaschen, dann getrocknet, indem es durch konzentrierte Schwefelsäure und darauf durch ein U-Rohr geleitet wird, welches mit konzentrierter Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücke enthält. Kautschukverbindungen sind, da Kautschuk von Chlor stark angegriffen wird, möglichst zu vermeiden. — Man trage dafür Sorge, dass, wenn das Chloreinleiten auf längere Zeit unterbrochen wird, die Flüssigkeiten in den verschiedenen Teilen des Apparates nicht zurücksteigen können.

Die Verwendung von *Chlorbomben* ist, wenn dieselben nicht oft gebraucht werden, nicht zu empfehlen, wenigstens nicht zur allgemeinen Benutzung in Unterrichtslaboratorien.

gegossen, an dessen Ableitungsrohr ein Kühlrohr (inneres Rohr eines Liebigschen Kühlers ohne den Mantel) angesetzt ist, und destilliert. Die bis  $150^{\circ}$  übergehende Fraktion enthält neben unveränderter Essigsäure nur wenig des Monochlorderivates und kann zweckmässig bei der Darstellung neuer Mengen von Monochloressigsäure als Ausgangsmaterial dienen. Das von  $150$ — $190^{\circ}$  siedende Destillat wird in einem Becherglase gesondert aufgefangen und durch Abkühlen in Eiswasser und Reiben mit einem scharfkantigen Glasstabe zum Krystallisieren gebracht. Der erstarrte Anteil wird rasch abgesaugt und dabei durch Zusammendrücken auf der Filterplatte mit einem Pistill möglichst von den Mutterlaugen befreit. Das Absaugen darf nicht zu lange dauern, weil sonst die durchgesaugte, warme Luft den erstarrten Teil langsam wieder zum Schmelzen bringen kann. Das Filtrat wird nochmals destilliert und der zwischen  $170$  und  $190^{\circ}$  siedende Anteil wieder wie oben zum Krystallisieren gebracht und abgesaugt. So gewinnt man noch eine kleine Menge des festen Produktes, welche mit der zuerst erhaltenen Hauptmenge, die inzwischen im Exsiccator aufbewahrt wurde, vereinigt und nochmals fraktioniert wird. Die jetzt zwischen  $184$  und  $188^{\circ}$  übergehende Fraktion, welche beim Erkalten ohne weiteres erstarrt, besteht aus reiner Monochloressigsäure. Die Ausbeute kann bis  $150$  g Monochloressigsäure betragen, ist aber meist sehr viel geringer.

#### Eigenschaften:

Rhombische Tafeln oder Prismen. Schmelzpunkt  $63^{\circ}$  (vergl. dazu Tollens, Ber. [1884] 17,665), siedet bei  $185$  bis  $187^{\circ}$ . Leicht löslich in Wasser. Zieht, namentlich in geschmolzenem Zustande, auf der Haut Blasen; ihr Dampf reizt heftig zu Thränen, worauf bei ihrer Darstellung und Handhabung zu achten ist. Zerfliesst an der Luft. Zersetzt sich bei anhaltendem Erhitzen mit Wasser, teilweise auch schon bei langer Einwirkung desselben bei gewöhnlicher Temperatur in Glycolsäure und Salzsäure.

Den zur Darstellung des Acetbernsteinsäureesters erforderlichen

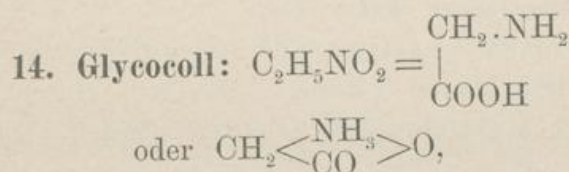
## Monochloressigsäureäthylester

erhält man in recht befriedigender Ausbeute auf folgende Weise (nach Conrad, Ann. [1877] 188,218): Ein Gemisch von

150 g Monochloressigsäure,  
90 g Alkohol und  
19 g konzentrierter Schwefelsäure

wird 6 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Hierbei teilt sich der Kolbeninhalt in zwei Schichten.

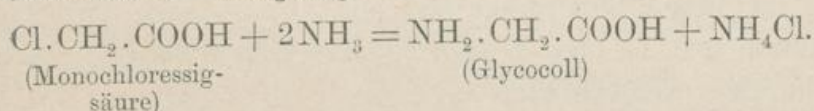
Man trennt den Ester von der sauren Flüssigkeit im Scheidetrichter, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn über entwässertem Calciumchlorid und rektifiziert ihn nach dem Abgiessen vom Trockenmittel ein- bis zweimal. Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 145°, spez. Gew. 1,1585 bei 20°.



Glycin, Aminoessigsäure, Aminoäthansäure.

Litteratur: Perkin, Duppa, Ann. (1858) 108,112; Heintz, Ann. (1862) 122,257, 124,297; v. Nencki, Ber. (1883) 16,2827; Mauthner, Suida, Monatsh. (1890) 11,374; Kraut, Ann. (1891) 266,295.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

47,2 g Monochloressigsäure,  
50 ccm Wasser,  
0,6 Liter Ammoniakwasser von 26,5 Prozent.

In einen etwa 1½ Liter fassenden Rundkolben mit weitem Halse bringt man 0,6 Liter Ammoniakflüssigkeit von 26,5 Prozent (spez. Gew. 0,906 bei 15°) und lässt eine Lösung von 47,2 g Monochloressigsäure in 50 ccm Wasser hinzutropfen.

Dabei rührt man fortwährend mit einem Wittschen Rührer oder einem gebogenen Glasstabe, welche durch eine Rabesche Turbine getrieben werden (vergl. Fig. 29), damit jeder einfallende Tropfen Chloressigsäurelösung sofort im Ammoniakwasser verteilt und dadurch der Einwirkung des schon gebildeten Glycocolls möglichst entzogen wird. Nach 24stündigem Stehen bläst man den grössten Teil des überschüssigen Ammoniaks durch Einleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes ab und dampft auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Entfernung des Ammoniaks ein. Zur Trennung des Glycocolls von dem daneben entstandenen Salmiak und anderen Produkten kocht man die rückständige Lösung mit frisch gefälltem und durch Dekantieren ausgewaschenem Kupferoxyd, welches man durch Fällen einer Lösung von etwa 70 g kristallisiertem Kupfervitriol mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge erhalten hat. Der grösste Teil des Kupferoxyds geht dabei als Glycocollkupfer in Lösung. Aus der filtrierten, tief blauen Lösung kann ein grosser Teil desselben durch Krystallisation erhalten werden. Statt dessen kann man auch zur Trockene verdampfen, den Rückstand in 95 ccm Wasser lösen und 95 ccm absoluten Alkohol zusetzen. Bei diesem Verhältnis von Wasser und Alkohol wird nahezu alles Glycocollkupfer,  $[(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O]$ , doch noch kein Salmiak gefällt. Man filtriert das Glycocollkupfer nach 24 Stunden ab und wäscht es nacheinander mit Weingeist von 60, 80 und 90 Prozent bis zum Verschwinden der Chlorreaktion und bis der Weingeist ungefärbt abfließt, was gewöhnlich zusammenfällt.

Um aus dem Kupfersalz Glycocoll zu gewinnen, löst man jenes in Wasser, versetzt mit etwas frisch gefälltem Thonerdehydrat, sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff und kocht einige Minuten, worauf sich das Kupfersulfid gut absetzt. Das Thonerdehydrat befördert die Abscheidung des Kupfersulfids und verhindert, dass dasselbe in kolloidaler Form gelöst oder in der Flüssigkeit verteilt bleibt. Der Sulfidniederschlag wird abfiltriert und ausgewaschen, bis eine Probe des Filtrats beim Kochen mit Kupferoxyd farblos bleibt.

Aus dem mit dem Waschwasser vereinigten und eingeengten Filtrate krystallisiert das Glycocoll in farblosen Krystallen. Nur als letzte Mutterlauge bleibt ein geringer, sirupförmiger Rest.

Zuweilen enthalten die Krystalle eine kleine Menge einer Ammoniakverbindung. In diesem Falle kocht man die Lösung unter Zusatz von Calciumoxyd bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, filtriert, fällt den gelösten Kalk mit Ammoniumcarbonat, filtriert und dampft wieder bis zur Krystallisation ein. — Die Ausbeute an Glycocoll beträgt (nach Kraut) 50—55 Prozent der theoretischen.

Die wässrig-alkoholische Mutterlauge des Glycocollkupfers enthält ausser Salmiak Di- und Triglycolamidsäure,  $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  bezw.  $\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3]$ . Diese Säuren entstehen in weitaus überwiegender Menge, wenn man nicht einen grossen Ueberschuss von konzentriertem Ammoniakwasser auf die Monochloressigsäure einwirken lässt.

#### Eigenschaften:

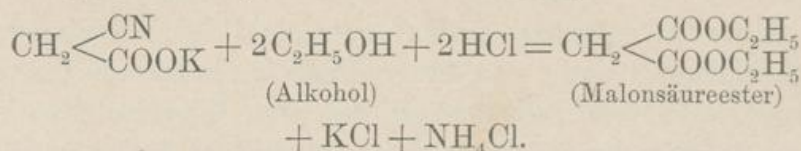
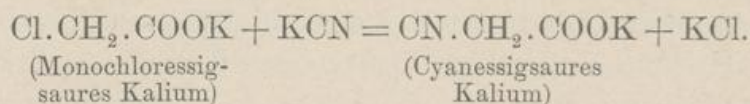
Grosse, monokline Krystalle, die sich bei  $228^\circ$  bräunen und bei  $232$ — $236^\circ$  unter Gasentwicklung und dunkler Purpurfärbung schmelzen. In starkem Weingeist und in Aether wenig, in Wasser leicht löslich (4,3 Teile kaltes Wasser lösen 1 Teil Glycocoll). Schmeckt süss.

Die neutral reagierende, wässrige Lösung des Glycocolls wird durch Eisenchlorid (vergl. S. 39, Anm.) tief rot gefärbt. Mit Salzsäure und Salpetersäure, ebenso mit vielen Basen bildet das Glycocoll Salze, nicht aber mit Ammoniak. Zerfällt beim Erhitzen mit Baryt in Methylamin und Kohlendioxyd; liefert mit salpetriger Säure Stickstoff und Glycolsäure.

#### 15. Malonsäurediäthylester: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4 = \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , Malonester, *Propandisäurediäthylester*.

*Litteratur:* Finkelstein, Ann. (1865) **133**,<sub>319</sub>; Conrad, Ann. (1880) **204**,<sub>126</sub>; Claisen, Venable, Ann. (1883) **218**,<sub>131</sub>.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

100 g Monochloressigsäure,  
200 ccm Wasser,  
76 g Kaliumcarbonat,  
75 g Kaliumcyanid (von 98 Prozent).

100 g Monochloressigsäure werden in einer geräumigen Porzellanschale unter einem gut ziehenden Abzuge in 200 g Wasser gelöst, die Lösung mit (etwa 76 g) Kaliumcarbonat neutralisiert, mit 75 g Kaliumcyanid<sup>1)</sup> versetzt und auf dem Sandbade bis zum Eintritt der unter lebhaftem Aufkochen sich vollziehenden Reaktion erwärmt, wobei sich etwas Blausäure entwickelt<sup>2)</sup>. Alsdann dampft man die Lösung auf

<sup>1)</sup> Das Abwägen desselben geschieht auch unter einem Abzuge.

<sup>2)</sup> Will man die so erhaltene Lösung von cyanessigsäurem Kalium auf Malonsäure,  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , statt auf deren Ester verarbeiten, so lässt man sie erkalten, setzt etwa das doppelte Volumen rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzu und sättigt das Gemisch, ohne es vorher zu filtrieren, mittelst eines weiten Einleitungsrohres mit Salzsäuregas. Die nunmehr Malonsäure enthaltende Lösung wird von dem entstandenen Niederschlage (Kalium- und Ammoniumchlorid) abgegossen und das Salzgemisch mit einer geringen Menge rauchender Salzsäure nachgewaschen. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockene verdampft. Der hinterbleibende Rückstand, welcher die Malonsäure neben weiteren Mengen der obigen Salze enthält, wird zerrieben und mit Aether am aufsteigenden Kugelhühler auf dem Sicherheitswasserbade vollständig extrahiert. Beim Abdestillieren des Aethers hinterbleibt die Malonsäure gewöhnlich zuerst als dickes Oel, welches bald zu blätterigen Krystallen erstarrt. Dieselben werden stark abgepresst, zerdrückt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 80 g (Bourgoin, Compt. rend. [1880] 90, 1289). Schmilzt bei 132°. Sehr leicht löslich in Wasser. Auf 140—150° erhitzt, zerfällt sie glatt in Essigsäure und Kohlendioxyd.

dem Sandbade möglichst rasch ein, bis ein in die zähflüssige, bräunliche Salzmasse eintauchendes Thermometer etwa  $135^{\circ}$  zeigt. Mit diesem (starkwandigen) Thermometer rührt man während des Eindampfens fortwährend um, da die Masse sonst stark stösst und spritzt. Die Hand schützt man dabei durch Umwicklung mit einem Tuch oder durch einen Handschuh. Man lässt nun die Masse unter fortgesetztem, guten Umrühren erkalten. Unterlässt man dasselbe, so erhält man eine kompakte, harte, sehr schwer pulverisierbare Masse. Das aus Kaliumchlorid und cyanessigsäurem Kalium bestehende Salzgemisch wird fein gepulvert, gewogen, und in einem weithalsigen Rundkolben mit  $\frac{2}{3}$  seines Gewichtes Alkohol übergossen. Die am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmte Mischung wird mit trockenem Salzsäuregas<sup>1)</sup> gesättigt, was etwa  $1\frac{1}{2}$  Tage in Anspruch nimmt. Zum Einleiten des Gases bedient man sich eines weiten Rohres, am besten in Form eines Vorstosses oder umgekehrten Trichterrohres, um Verstopfungen zu verhüten, welche sonst durch die sich abscheidenden Salze häufig eintreten (Fig. 16).

Man lässt erkalten, giesst das breiige Gemisch in Eiswasser, das sich in einem Scheidetrichter befindet, fügt zur leichteren Abscheidung des Malonesters käuflichen Aether hinzu, schüttelt gut durch und trennt die obere rotbraune,

---

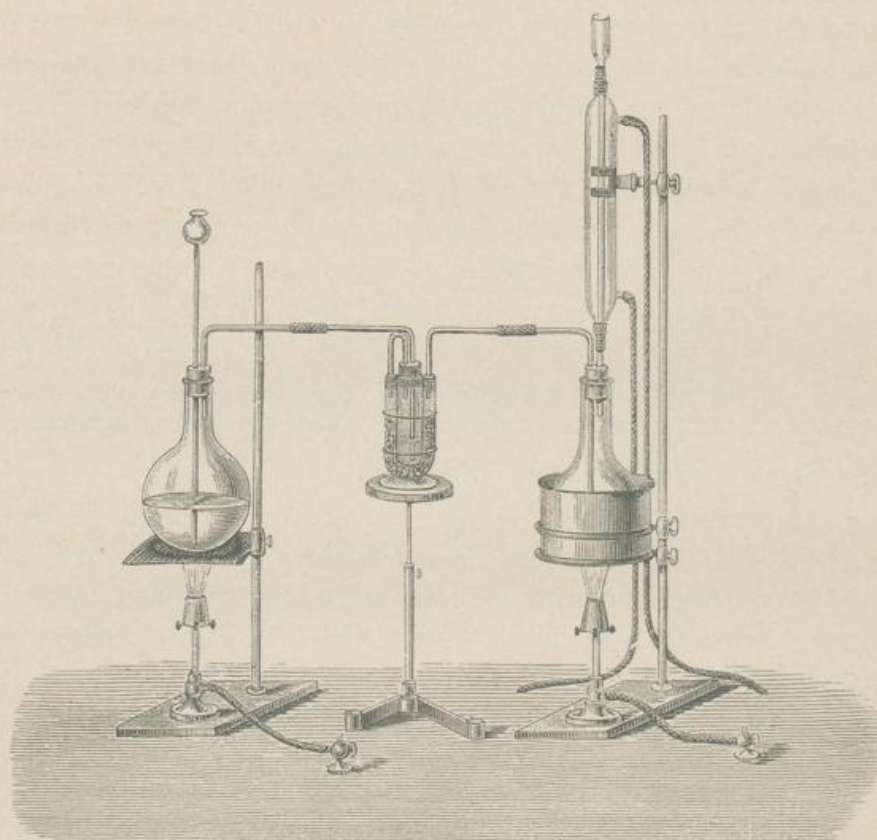
<sup>1)</sup> Sehr bequem lässt sich Salzsäuregas erhalten, indem man rohe englische Schwefelsäure allmählich zu roher Salzsäure tropfen lässt. Giebt man in den Entwicklungskolben noch Kochsalz hinzu, so wird die Menge des entbundenen Chlorwasserstoffes noch vermehrt. — Man kann auch ein wieder erkaltetes Gemisch von 35 Gewichtsteilen roher Schwefelsäure mit 8 Teilen Wasser zu 20 Teilen Kochsalz allmählich hinzugeben, wobei der geräumige Entwicklungskolben auf einem Sandbade erhitzt wird (nicht zu stark — schäumt!). Das Salzsäuregas wird (wie in Fig. 16) getrocknet, indem es zunächst durch konzentrierte Schwefelsäure, dann durch ein U-Rohr geleitet wird, welches mit Bimssteinstücken oder Glasscherben gefüllt ist, die mit konzentrierter Schwefelsäure benetzt sind.

Unterbricht man das Einleiten von Salzsäuregas, so löse man die Verbindung zwischen der Waschflasche und dem die alkoholische Lösung enthaltenden Kolben, um ein Zurücksteigen der letzteren zu verhindern.



ätherische Schicht von der wässrigen Flüssigkeit. Die ätherische Lösung wird mit Wasser, dem man etwas Soda-lösung zugesetzt hat, gewaschen, mit Calciumchlorid über Nacht getrocknet, davon abgossen und destilliert. Den Aether destilliert man zunächst ab durch Einstellen des Fraktionier-

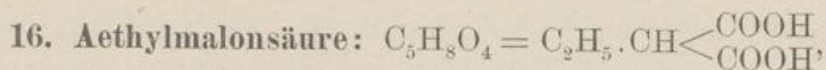
Fig. 16.



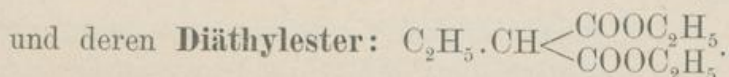
kolbens in heisses Wasser (also ohne Flamme); ist er abgetrieben, so erhitzt man auf einem Drahtnetz weiter. Das Quecksilber steigt schnell auf  $185^{\circ}$ , und bis  $200^{\circ}$  ist bis auf eine geringe Menge eines braunen Rückstandes alles destilliert. Die zwischen  $185$  und  $200^{\circ}$  siedende Fraktion wird für sich aufgefangen und liefert bei nochmaliger Rektifikation reinen Malonsäureester in einer durchschnittlichen Ausbeute von 88 g.

## Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 198°. Spez. Gew. 1,061 bei 15°. Unlöslich in Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Essigester (resp. Essigsäure + Alkohol), Kohlendioxyd und Alkohol. Löst (bei Gegenwart von Alkohol) Natrium unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Natriummalonsäureester,  $\text{CHNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ , dessen Natriumatom gegen Alkyle austauschbar ist. Ebenso ist auch das zweite Wasserstoffatom der Methylengruppe im Malonester durch Alkyle ersetzbar — wichtige Synthesen.

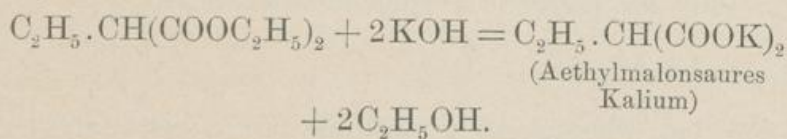
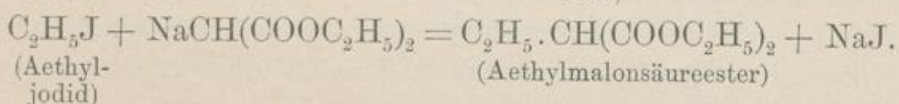
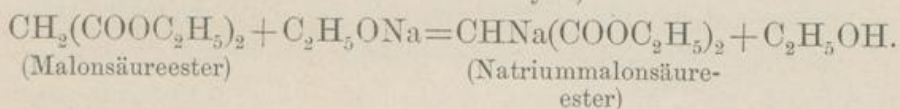
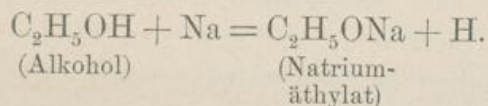


*α*-Isobrenzweinsäure, *Butansäure-2-Methylsäure*,



Litteratur: Conrad, Ann. (1880) 204,134.

## Chemischer Vorgang:



## Darstellung des Aethylmalonsäurediäthylesters:

16 g Malonsäureester,  
25 g absoluter Alkohol,  
2,3 g Natrium,  
20 g Aethyljodid.

Zu einer Lösung von 2,3 g metallischem Natrium in 25 g absolutem Alkohol, die sich in einem etwa 100 ccm fassenden, mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben befindet, lässt man 16 g Malonsäureester hinzufließen. Anfänglich bleibt die Flüssigkeit klar, aber noch ehe aller Malonsäureester hinzugesetzt ist, scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper (Natriummalonsäureester) ab, und in wenigen Augenblicken ist die ganze Masse erstarrt. Zu der festen Masse werden nun in kleinen Portionen 20 g Aethyljodid hinzugefügt und der Kolbeninhalt tüchtig durcheinander geschüttelt, wobei die Masse sofort weich wird und feinpulveriges Natriumjodid sich abscheidet. Die Umsetzung ist beendet, sobald das Gemisch nicht mehr alkalisch reagiert, welcher Punkt nach etwa  $1\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen im Wasserbade gewöhnlich erreicht ist.

Aus dem Reaktionsprodukt entfernt man darauf den Alkohol durch Destillation aus dem Salzbade, nimmt den aus dem Rückstand durch Zusatz von Wasser abgeschiedenen Aethylmalonsäureester in Aether auf und unterwirft die ätherische Lösung direkt der Destillation. Nach dem Verjagen des Aethers (im Wasserbade) und geringer Mengen Wasser stellt sich das Quecksilber fast sofort auf den Siedepunkt des Aethylmalonsäureesters ( $206-208^{\circ}$ ) ein, der innerhalb weniger Grade als farblose Flüssigkeit, ohne irgend welchen Zersetzungsrückstand zu hinterlassen, übergeht. 16 g Malonsäureester liefern stets in Uebereinstimmung mit den Angaben von Conrad 14,8—15 g reinen Aethylmalonsäureester, d. h. 80 Prozent der theoretisch berechneten Menge.

#### Eigenschaften:

Farblose Flüssigkeit. Siedepunkt  $207^{\circ}$ . Spez. Gew. 1,008 bei  $18/15^{\circ}$ <sup>1)</sup>.

---

<sup>1)</sup> Diese Schreibweise bedeutet, dass das angegebene spezifische Gewicht des Esters ausnahmsweise bezogen ist auf die Dichte des Wassers von  $15^{\circ}$ , während bekanntlich gewöhnlich die Dichte des Wassers von  $4^{\circ} = 1$  angenommen wird.

## Darstellung der Aethylmalonsäure:

14 g *Aethylmalonsäureester*,17 g *Aetzkali*.

Zur Zersetzung des Aethylmalonsäureesters bringt man in einen etwa 100 ccm fassenden, mit Rückflusskühler verbundenen Rundkolben konzentrierte, wässrige Kalilauge, die etwa das Doppelte der zur Verseifung des angewandten Esters (14 g) erforderlichen Menge Aetzkali (17 g in 30—35 ccm  $H_2O$ ) enthält, und fügt zu derselben den Ester in kleinen Portionen; es bildet sich hierbei anfangs ein gelatinöser Niederschlag, eine Art Emulsion, die bald zu einer weissen, festen Masse erstarrt (wahrscheinlich Kaliumäthylmalonsäureester). Beim Umschütteln erwärmt sich das Gemisch so stark, dass der freiwerdende Alkohol ins Sieden gerät. Nach ungefähr  $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen im Wasserbade ist der Kolbeninhalt wieder flüssig geworden, die obenauf schwimmende, ölige Schicht ist gelöst und der Ester vollständig verseift. Man verdünnt jetzt mit etwas Wasser, neutralisiert vorsichtig mit konzentrierter Salzsäure und fällt die Aethylmalonsäure mit kalt gesättigter Calciumchloridlösung. Aus dem durch Absaugen und Abpressen von der Mutterlauge befreiten krystallinischen Niederschlage (äthylmalonsauren Calcium) wird die Aethylmalonsäure mit konzentrierter Salzsäure freigemacht, in alkoholfreiem Aether aufgenommen und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Sicherheitswasserbade als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten. Dieselbe erstarrt in der Kälte sogleich in Form kleiner, prismatischer Krystalle, welche nach dem Abpressen und Trocknen farblos und nahezu rein sind. Ihr Gewicht beträgt etwa 7 g. Aus Wasser wird die Säure gut krystallisiert erhalten.

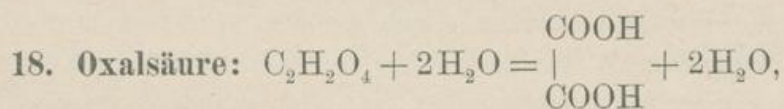
## Eigenschaften:

Rhombische Prismen. Schmelzpunkt  $111,5^{\circ}$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether. Zerfällt schon bei  $160^{\circ}$  in Buttersäure und Kohlendioxyd. Zersetzt sich sogar schon in wässriger Lösung beim Eindampfen, namentlich in Gegenwart von Säuren.



## Eigenschaften:

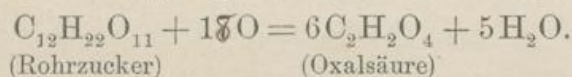
Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedepunkt 163°. Spez. Gew. 0,9587 bei 20°. Wird bei der Abkühlung auf -19° fest, schmilzt dann um -3°. Mit Wasser mischbar, wird aus der Lösung durch Calciumchlorid „ausgesalzen“. Von ihren Salzen sind charakteristisch: 1. Das Calciumsalz,  $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$ , in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem; scheidet sich daher aus der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung in der Wärme (bei 70—80°) teilweise ab. 2. Das Silbersalz,  $C_4H_7O_2Ag$ , aus der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat erhältlich. In Wasser schwer löslich, krystallisiert aus heissem Wasser in Nadeln.



Kleesäure, *Aethandisäure*.

*Litteratur:* Schlesinger, Buchners Repert. [2] 74,24; Thompson, Jahresb. f. 1847/48, 498.

## Chemischer Vorgang:



Daneben entstehen noch andere Oxydationsprodukte, und ein beträchtlicher Teil des Zuckers wird völlig (zu Kohlendioxyd und Wasser) oxydiert. Die Reaktion soll die tiefgreifende Oxydation einer komplizierten aliphatischen Verbindung durch konzentrierte Salpetersäure veranschaulichen. Die technische Darstellungsweise der Oxalsäure erfolgt durch Schmelzen von Sägespänen (Cellulose) mit Aetzkali.

## Darstellung:

100 g Rohrzucker,  
825 g rohe Salpetersäure.

100 g fein gepulverter Rohrzucker werden mit 825 g roher Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 in einem 2 Liter

haltenden Rundkolben auf einem Drahtnetz unter einem gut ziehenden Digestorium so lange erhitzt, bis eine stürmische Entwicklung roter Dämpfe beginnt, worauf die Flamme sofort ausgedreht wird. Die Reaktion schreitet von selbst fort. Wenn sich keine nitrosen Dämpfe mehr entwickeln, wird die Flüssigkeit in einer Porzellanschale (im Abzuge) auf dem Wasserbade bis auf etwa  $\frac{1}{6}$  ihres Volumens eingedampft und — zur Erzeugung kleiner Krystalle — rasch abgekühlt. Die auskrystallisierende Oxalsäure wird abgesaugt, zwischen Filtrierpapier scharf abgepresst, aus einer geringen Menge siedendem Wasser 1—2mal umkrystallisiert und nach dem Absaugen von den Mutterlaugen lufttrocken gemacht, indem man sie auf einer mehrfachen Lage von Filtrierpapier in dünner Schicht ausbreitet und bei Zimmertemperatur an der Luft liegen lässt. Die verschiedenen Mutterlaugen werden vereinigt und abermals eingedampft, bis beim Abkühlen (einer Probe) eine reichliche Krystallausscheidung erfolgt, die ebenfalls durch Umkrystallisieren wie die Hauptmenge gereinigt wird. Die Ausbeute kann bis 55 g betragen; gewöhnlich wird weniger erzielt.

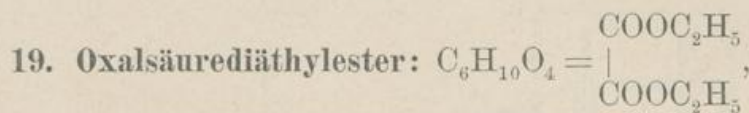
Die so dargestellte Säure muss sich bei der Prüfung auf Salpetersäure als frei davon erweisen.

Da sie völlig rein, besonders frei von Asche ist, kann sie zweckmässig in der Massanalyse (Acidimetrie und Oxydometrie) benutzt werden, während die käufliche, technische Oxalsäure, welche stets Kali enthält, zur massanalytischen Verwendung erst einer besonderen Reinigung bedarf.

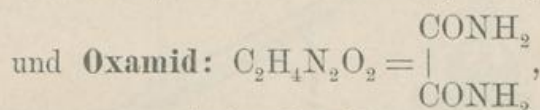
#### Eigenschaften:

Krystallisiert aus Wasser in farblosen, monoklinen Prismen,  $C_2H_2O_4 + 2H_2O$ . Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$  oder beim Stehen über Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die wasserhaltige Säure schmilzt bei  $101,5^\circ$ , die wasserfreie, welche aus  $2\frac{1}{2}$  Teilen heissem Eisessig als Krystallpulver erhalten werden kann, bei  $189,5^\circ$ . Die entwässerte Säure sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen teilweise unzersetzt. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ameisensäure (oder weiter in Kohlenoxyd und Wasser).

100 Teile Wasser lösen bei 20° 8,78 Teile wasserfreier Oxalsäure, 100 Teile absoluter Alkohol bei 15° 23,73 Teile, 100 Teile Aether 1,27 Teile Oxalsäure. Giftig. Das Calciumsalz ist in Wasser und Essigsäure unlöslich, löslich in verdünnter Salzsäure.



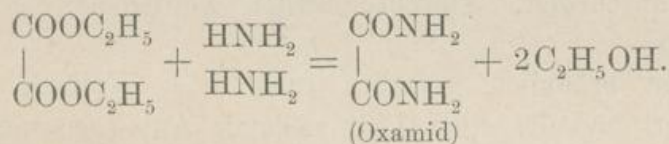
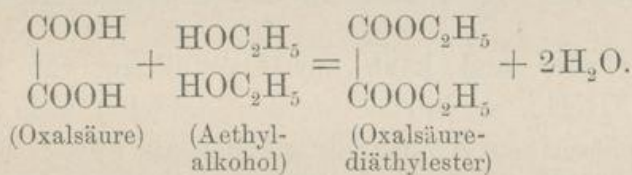
Oxaläther, *Aethandisäurediäthylester*,



*Aethandiamid*.

*Litteratur:* Dumas, Ann. (1834) 10,288; Chancel, Ann. (1851) 79,92; Löwig, Jahresb. f. 1861, 598; C. Lea, Jahresb. f. 1865, 476; (Wöhler-) Fittig, Grundriss d. organ. Chem., 11. Aufl. (1886), 253.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

100 g entwässerte Oxalsäure,  
2 × 67 g absoluter Alkohol.

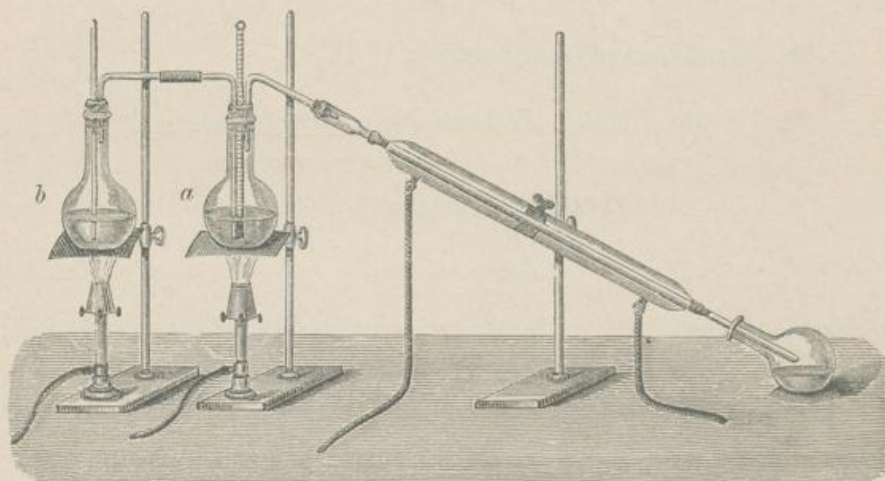
In einem Rundkolben *a* (Fig. 17) von etwa 300 ccm Inhalt, welcher mit einem absteigenden Liebig'schen Kühler und einer Vorlage in Verbindung steht, erhitzt man ein Gemisch von 100 g bei 100° entwässerter Oxalsäure und 67 g absolutem Alkohol auf dem Drahtnetz oder besser im Oelbade langsam auf 100° und leitet dann unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 125–130° den Dampf von



noch 67 g absolutem Alkohol aus dem Rundkölbchen *b* in nicht zu schnellem, jedoch ununterbrochenem Strome auf den Boden des Kolbens *a*.

Das hierbei erhaltene Destillat besteht aus Alkohol und Wasser neben nicht unbeträchtlichen Mengen von Oxal-

Fig. 17.



säurediäthylester und kann zur Darstellung von Oxamid,  $\text{NH}_2\text{CO}\cdot\text{CONH}_2$ , verwendet werden, welches sich auf Zusatz von wässerigem Ammoniak sogleich als weisses Krystallpulver abscheidet. Durchschnittlich werden so 7 g Oxamid erhalten.

Der bräunlich gefärbte Inhalt des Kolbens *a* wird destilliert und der über  $170^\circ$  siedende Anteil gesondert aufgefangen. Derselbe liefert bei wiederholter Rektifikation reinen Oxalester. — 100 g entwässerte Oxalsäure geben etwa 110 g Oxalester.

#### Eigenschaften:

Der Oxalester bildet eine farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruche. Siedepunkt  $186^\circ$ , spez. Gew. 1,08563 bei  $15^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und in Aether. Mit Wasser nicht mischbar; wird davon langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Kochen in Oxalsäure und Aethylalkohol zerlegt. Giebt mit wässerigem

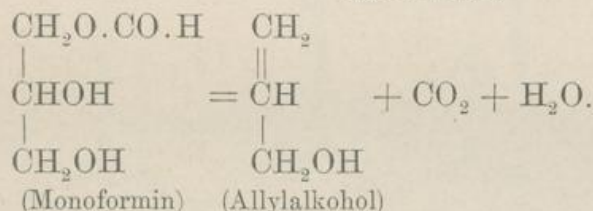
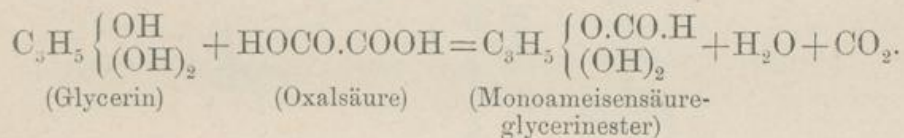
Ammoniak Oxamid und Alkohol, mit trockenem Ammoniakgas Oxamidsäureäthylester,  $\text{NH}_2\text{CO}.\text{COOC}_2\text{H}_5$  (Oxamäthan).

Das Oxamid ist ein erst in 2700 Teilen Wasser von  $7,3^\circ$  lösliches Krystallpulver. Beim Erhitzen sublimiert es zum Teil unzersetzt, ein anderer Teil zerfällt in (giftiges!) Cyan und Wasser. Beim Kochen mit wässrigem Ammoniak geht es als oxamidsaures Ammon,  $\text{NH}_2\text{CO}.\text{COONH}_4$ , in Lösung.

**20. Allylalkohol:**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O} = \text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$ ,  
*1,3-Propenol.*

*Litteratur:* Tollens, Henninger, Ann. (1870) **156**,<sup>134, 142</sup>; Münder, Tollens, Ann. (1873) **167**,<sup>222</sup>; Bigot, Ann. chim. phys. (1891) [6] **22**,<sup>464</sup>.

Chemischer Vorgang:



Darstellung:

*200 g Glycerin,*  
*50 + 30 + 10 g krystallisierte Oxalsäure,*  
*0,25 g Salmiak.*

In einer tubulierten Retorte (Fig. 18) von etwa  $\frac{3}{4}$  Liter Inhalt erhitzt man — im Digestorium — ein Gemisch von 200 g käuflichem Glycerin und 50 g käuflicher, gepulverter Oxalsäure. Da letztere fast stets etwas Alkali enthält, welches die Reaktion stört, fügt man der Mischung noch etwa  $\frac{1}{4}$  g Salmiak hinzu, wodurch das Alkali in unschäd-