

# 58. D. Vorländer: Die sauren Eigenschaften des Malonsäureesters.

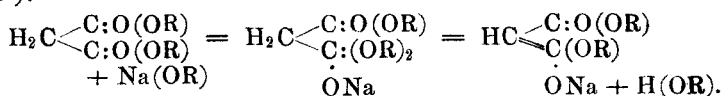
[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 7. Januar 1903.)

Obgleich der Malonsäureester nicht sauer reagirt, und Alkalisalze des Esters sich in wässriger Lösung kaum nachweisen lassen, ist der Malonester doch als Säure zu betrachten, denn die Alkalisalze des Esters existiren in fester Form und in Gegenwart wasserfreier Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether, Benzol u. a. Die neutrale Reaction des Esters und die Existenz der Salze haben einerseits dazu geführt, dass man dem freien Ester und den Alkalisalzen verschiedene Formeln zuschreibt:

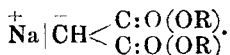


andererseits hat man dem Malonester alle sauren Eigenschaften abgesprochen und die Bildung der Alkalisalze durch Anlagerung von Natriumalkoholat und Abspaltung von Alkohol zu erklären versucht<sup>1)</sup>:



Nach den Anschauungen Nef's soll der Malonsäureäthylester in absolut-alkoholischer Lösung und sogar bei Gegenwart von überschüssigem Natriumäthylat grösstentheils in freiem Zustande vorhanden sein<sup>2)</sup>.

Diese Anschauungen stehen im Widerspruch mit Erfahrungen, welche in neuerer Zeit an organischen Säuren gemacht wurden. Ein Salz der oben stehenden Form müsste als O-Natriumsalz einer Säure mit der Combination  $\text{O:C.CH:C.O}^+ \text{H}^-$  gegen Wasser ziemlich beständig sein und mit Eisenchlorid eine Färbung geben. Beides ist nicht der Fall, also kann dem Natriummalonester nicht die Formel eines O-Salzes zukommen, sondern er ist ein C-Natriumsalz:



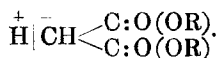
Die Auffassung Nef's von der alkoholischen Lösung des Natriummalonesters widerspricht den Resultaten der Molekulargewichtsbe-

<sup>1)</sup> Nef, Ann. d. Chem. 266, 67 u. 113 [1891], ebenda 276, 243 [1893]; 280, 264 [1894].

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 298, 262 [1897]; Ann. d. Chem. 318, 159 [1901].

stimmungen<sup>1)</sup>, nach welchen Mononatriummalonester in kochender, absolut-alkoholischer Lösung enthalten ist<sup>2)</sup>.

Ich habe daher gemeinsam mit den HHrn. E. Mumme, P. Groebel und K. Tubandt das Verhalten des Malonesters gegen Natriumäthylat untersucht. Wir bedienten uns verschiedener, z. Th. neuer Methoden, welche übereinstimmend zu dem Ergebniss führten, dass der Malonsäureester eine echte, wenn auch nur sehr schwache Säure ist, entsprechend der Formel als C-Säure:



Von neutralen Estern, wie Benzoësäureester und Phenylessigester, ist er genau zu unterscheiden: Eine absolut-alkoholische Lösung von Natriumäthylat und z. B. Phenylessigester enthält keine Verbindung von Äthylat und Ester; in der Mischung von Äthylat und Malonester befindet sich dagegen Natriummalonester, der in Folge von Alkoholyse theilweise in freies Natriumäthylat und freien Malonester zerfällt.

Es ist somit erklärlich, dass die Lösung von Natriummalonester in Alkohol oft die Eigenschaften einer Natriumäthylatlösung zeigt, und dass die alkoholische Lösung sich anders verhält als die Lösung oder Suspension des Salzes in Benzol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln.

#### Molekulargewichtsbestimmung des Natriummalonesters.

Die Resultate der früher ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen<sup>3)</sup> durch Siedepunktserhöhung könnten auch in der Weise ausgelegt werden, dass in der alkoholischen Lösung statt des vermeintlichen Natriummalonesters ein Additionsproduct von Ester und Natriumalkoholat enthalten sei. Solche Additionsproducte entstehen nach der bekannten Theorie Claisen's aus Natriumalkoholat und Carbonsäureestern, z. B. Benzoësäureester<sup>4)</sup>.

Wir finden nun, dass in einer kochenden absolut-alkoholischen Lösung von Benzoësäureäthylester und Natriumäthylat ein Additionsproduct in nachweisbarer Menge nicht vorhanden ist.

Ein abgemessenes Volumen einer Natriumäthylatlösung von bestimmtem Gehalt und spec. Gewicht wurde zu dem in reinem Äthylalkohol gelösten Benzoësäureester zugesetzt.

<sup>1)</sup> Vorländer und v. Schilling. diese Berichte 32, 1876 [1899].

<sup>2)</sup> Ueber das Verhalten des Malonesters gegen metallisches Natrium vergl. Michael, Journ. für prakt. Chem. [2] 46, 194 [1892]; Conrad und Gast, diese Berichte 31, 1339 [1898]; Willstätter, diese Berichte 32, 1276 [1899].

<sup>3)</sup> Vorländer und v. Schilling, loc. cit.

<sup>4)</sup> Zusammenstellung der Literatur in Ann. d. Chem. 297, 92 [1897].

Mol.-Siedep.-Erhöhung des Aethylalkohols 11.7<sup>1)</sup>.

g NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in 100 ccm

Spec. Gewicht bezog. auf Wasser

Aethylalkohol:

von 4<sup>0</sup>

13.86

0.8637 bei 18.4<sup>0</sup>

#### Benzoëssäureäthylester.

g Substanz in 100 g Aethylalkohol:	Siedepunkts- erhöhung:	Mol.-Gewicht Gefunden:	Mol.-Gewicht Berechnet:
4.590	0.380 <sup>0</sup>	141	150
4.819	0.392 <sup>0</sup>	144	—
4.966	0.355 <sup>0</sup>	164	—
5.454	0.443 <sup>0</sup>	144	—
6.676	0.526 <sup>0</sup>	149	—

#### 1 Mol. Benzoëssäureäthylester + 1 Mol. Natriumäthylat.

3.578	0.498 <sup>0</sup>	84	109 <sup>2)</sup>
5.962	0.660 <sup>0</sup>	106	—
6.292	0.712 <sup>0</sup>	103	—
6.431	0.734 <sup>0</sup>	103	—
8.056	0.980 <sup>0</sup>	96	—

Die Siedetemperatur der Mischung von Ester und Aethylat bleibt etwa 10 Minuten constant, sodass die Beobachtung keine Schwierigkeit macht. Dann sinkt die Temperatur andauernd in Folge von Zersetzung und Abscheidung eines Niederschlages von Natriumbenzoat. Das Mol.-Gewicht einer Mischung von Oxalsäurediäthylester und Natriumäthylat konnte aus ähnlichen Gründen nicht bestimmt werden.

Die Resultate der Molekulargewichtsbestimmungen von Malonester + Natriumäthylat lassen sich nicht anders erklären, als durch die Bildung eines Mononatriummalonesters; die Existenz eines Dinatriummalonesters in der Lösung ist wenig wahrscheinlich.

#### Benzalaceton und Natriummalonester.

Die absolut-alkoholische Lösung des Benzalacetons färbt sich auf Zusatz von Natriumäthylatlösung rasch gelb, dann dunkel braun, und schliesslich verharzt das Keton<sup>3)</sup>. Die Reaction ist abhängig von der Temperatur und der Concentration der Natriumäthylatlösung, und man kann ungefähr an dem Verlauf der Färbung erkennen, ob in der Lösung viel freies Aethylat enthalten ist. Wiederholt man nun die Versuche mit der gleichen Natriumäthylatmenge unter Zusatz von Benzylcyanid, Phenylessigester, Malonester, Malonesterkaliumsals u. a., so erkennt man, dass Mischungen mit Benzylcyanid, Phenylessigester und Malonestersalz sich ähnlich verhalten wie das freie Natriumäthylat,

<sup>1)</sup> Beckmann, Zeitschr. für physikal. Chem. 18, 510 [1895].

<sup>2)</sup> Mol. Gewicht des Additionsproductes: 218.

<sup>3)</sup> Vergl. C. Liebermann, diese Berichte 26, 1879 [1893].

d. h. die Verbindungen bilden keine Salze, während Malonsäureester und Acetessigester die Färbung stark verzögern in Folge der Entstehung von Natriummalonester bzw. Natriumacetessigester.

Die Zersetzung des Benzalacetons durch Natriumäthylat verläuft in der Kälte weit rascher als die Addition von Natriummalonester an das Keton<sup>1)</sup>. Die letztere Reaction würde also die Beobachtung der Färbung nicht unmöglich machen. Benzylecyanid und Phenylessigester vereinigen sich nicht leicht in Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzalaceton, weil das Keton durch das Natriumäthylat zersetzt wird, bevor die Addition erfolgt; mit dem beständigen Benzalacetophenon entstehen dagegen gut krystallisirende Additionsproducte.

Die Färbung der Benzalacetonlösung kann jedoch zum sicheren Nachweis freien Natriumäthylats nicht dienen, da sich bei der Zersetzung des Ketons wahrscheinlich Wasser bildet, und weil einige Ester ungesättigter Säuren durch Natriumäthylat zersetzt und dabei auch in Abwesenheit von Benzalaceton gelb bis braun gefärbt werden<sup>2)</sup>.

### Elektrolytische Leitfähigkeit von Malonsäureester, Natriumäthylat und Natriummalonsäureester

(bearbeitet mit E. Mumme.)

Die Zunahme, welche die Leitfähigkeit des Wassers durch Zusatz von Malonsäureäthylester erleidet, ist nur sehr gering, aber immerhin so beträchtlich, dass sie nicht nur auf Verunreinigungen oder auf Versuchsfehler zurückzuführen ist.

Der Malonsäureäthylester war dreimal im Vacuum destillirt. Die Bestimmungen wurden bei 25.0° ausgeführt.  $\alpha$  ist die spezifische Leitfähigkeit; für Wasser betrug  $\alpha = 2.8 \cdot 10^{-6}$ .  $\mu$  ist die molekulare Leitfähigkeit;  $v$  die Anzahl Liter, in welchen 1 Mol. gelöst ist.

K bedeutet die nach Ostwald berechnete Dissociationsconstante;  $\mu_{\infty} = 376$ .

#### Malonsäureäthylester in wässriger Lösung.

I.				
$v$	$\alpha$	$\mu$	$100 \alpha$	K
25.96	$8.2 \cdot 10^{-6}$	0.213	0.057	0.0000013
51.92	6.6. »	0.342	0.091	0.0000016
103.84	4.8. »	0.498	0.133	0.0000017
II.				
25.65	$7.6 \cdot 10^{-6}$	0.195	0.052	0.0000011
51.3	6.2. »	0.319	0.085	0.0000014
102.6	5.1. »	0.523	0.139	0.0000019

<sup>1)</sup> Vorländer, diese Berichte 27, 2053 [1894].

<sup>2)</sup> Vergl. G. Reinicke, Diss. Halle, 1902, und die unten folgenden Versuche mit Aconitsäureester.

In absolut-alkoholischer Lösung ist die Leitfähigkeit des Malonesters äusserst gering; sie unterscheidet sich kaum von der Leitfähigkeit des neutralen Benzoëssäureesters bezw. des zur Auflösung verwendeten Alkohols.

Der Alkohol<sup>1)</sup> war über frisch gebranntem Kalk entwässert und destillirt;  $\kappa = 0.4 \cdot 10^{-6}$ .

Alkoholische Natriumäthylatlösung ist ein ziemlich guter Leiter der Elektrizität.

Zu den folgenden Versuchen wurde eine Lösung, von welcher 1 ccm 0.0508 g  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  enthielt, mit reinem Alkohol verdünnt. Es ist möglich, dass die Lösung Spuren von Wasser enthielt; der Fehler kommt für die beabsichtigte Untersuchung kaum in Betracht.

#### Natriumäthylatlösung.

$v =$	5	10	20	40	80
$\mu_1 =$	11.85	14.1	17.2	20.8	—
$\mu_2 =$	11.85	14.7	17.6	20.8	—
$\mu_3 =$	—	14.2	17.4	20.8	24.0
$\mu_4 =$	—	14.9	17.8	21.2	24.8

Mischt man nun die Alkoholatlösung mit Malonsäureäthylester bezw. Benzoëssäureäthylester, so zeigt sich ein grosser Unterschied im Verhalten beider Ester: der Malonsäureester veranlasst eine Verminderung der molekularen Leitfähigkeit des Natriumäthylats, der Benzoëssäureester ruft dagegen keine Aenderung hervor:

#### 1 Mol. Natriumäthylat + 1 Mol. Malonsäureäthylester.

$v =$	10	20	40	80
$\mu_1 =$	7.8	10.8	14.4	19.2
$\mu_2 =$	7.2	10.6	14.0	17.6

#### 1 Mol. Natriumäthylat + 1 Mol. Benzoëssäureäthylester.

$\mu_1 =$	14.6	18.0	21.6	25.6
$\mu_2 =$	14.6	17.8	21.2	24.8

In Uebereinstimmung mit den oben angeführten Molekulargewichtsbestimmungen durch Siedepunktserhöhung ergibt die Leitfähigkeit, dass Malonsäureester als Säure auf Natriumäthylat einwirkt, während Benzoëssäureester als neutraler Körper ohne Einfluss ist. Eine Aenderung der Leitfähigkeit des Natriummalonesters mit der Zeit<sup>2)</sup> haben wir nicht beobachtet.

<sup>1)</sup> Vergl. Völlmer, Diss. Halle 1892; Cohen, Zeitschr. für physikal. Chem. 25, 13 [1898].

<sup>2)</sup> Hantzsch, diese Berichte 32, 575 [1899]; diese Berichte 32, 3066 ff. [1899].

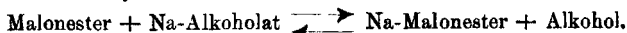
1 Mol. Natriumäthylat +  $\frac{1}{2}$  Mol. Malonsäureäthylester.

$\nu = 10$	20	40
$\mu_1 = 10.2$	13.4	16.8
$\mu_2 = 10.1$	13.2	16.4

1 Mol. Natriumäthylat + 5 Mol. Malonsäureäthylester.

$\mu_1 = 3.8$	6.6	10.4
$\mu_2 = 4.2$	—	—

Durch Vermehrung des Malonsäureäthylesters wird die Menge des freien Natriumäthylats vermindert zu Gunsten des Natriummalonesters:



Demnach findet man bei den Versuchen mit 5 Mol. Malonester eine starke Abnahme der Leitfähigkeit (z. B. von  $\mu_{20} = 10.7$  zu  $\mu_{20} = 6.6$ ), da Natriummalonester viel schlechter leitet als Natriumäthylat. Bemerkenswerth ist, dass der Abnahme in der Leitfähigkeit auch eine Verminderung in der Inversionsgeschwindigkeit des Menthons entspricht.

### Inversionsgeschwindigkeit des Links-Menthons.

(Bearbeitet mit P. Groebel.)

Die Leitfähigkeitsbestimmungen können keinen Aufschluss über die quantitative Zusammensetzung der alkoholischen Lösung des Natriummalonesters geben, weil die Gesetzmässigkeiten, welche man für Wasser und wässrige Lösungen ermittelt hat, für andere Lösungsmittel nicht gelten. Ich habe daher einstweilen von einer Erweiterung der Leitfähigkeitsbestimmungen Abstand genommen, und nach neuen Hilfsmitteln zur Bestimmung des freien Natriumäthylats gesucht.

E. Beckmann<sup>1)</sup> hat im Jahre 1888 gefunden, dass Links-Menthon durch Säuren, Alkalien oder Natriumalkoholat theilweise in Rechts-Menthon übergeführt wird, dass umgekehrt auch Rechts- in Links-Menthon sich verwandeln lässt, und dass die Inversionsgeschwindigkeit von der Concentration des invertirenden Mittels und von der Temperatur abhängig ist. Wir haben die Inversionsgeschwindigkeit des Links-Menthons bestimmt, um den Malonsäureester durch sein Verhalten gegen Natriumäthylatlösung als Säure zu charakterisiren.

### Natriumäthylat und Links-Menthon.

Die Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit des *l*-Menthons von der Concentration der Natriumäthylatlösung veranschaulicht folgende Tabelle.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 250, 342 [1898].

g <i>l</i> -Menthon	g NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Maximum der Inversion nach Minuten	pCt. <i>d</i> -Menthon nach Verlauf von 1 Stunde
in 100 ccm Lösung			
5.30	0.270	75	68
5.30	0.135	105	66
5.30	0.095	150	49
5.30	0.068	ca. 180	38

Beim Maximum der Inversion, dem Gleichgewichtszustand, sind etwa 76 pCt. *d*-Menthon und 24 pCt. *l*-Menthon in der Lösung enthalten.

Wenn das Invertierungsmittel (NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) seine Concentration während des Reactionsverlaufes nicht ändert, so ist die Inversion des Menthons als eine unvollständige, monomolekulare Reaction aufzufassen

Links-Menthon  $\xrightleftharpoons{\quad}$  Rechts-Menthon,

für deren Geschwindigkeit die folgende Gleichung<sup>1)</sup> gilt:

$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = k(a-x) - k'(a' + x).$$

$x$  bedeutet die Zahl der zur Zeit  $t$  (Minuten) umgesetzten Moleküle,  $a$  die Anfangsconcentration ( $t=0$ ) des *l*-Menthons,  $a'$  des *d*-Menthons;  $k$  und  $k'$  sind die Geschwindigkeitscoëfficienten.

Bei erlangtem Gleichgewichtszustand wird  $\frac{dx}{dt} = 0$  und

$$(2) \quad \frac{k}{k'} = \frac{a' + x}{a - x} = K;$$

durch Integrieren von Gleichung (1) und durch Einführung von  $K$  ergibt sich

$$\frac{1}{t} \ln \frac{Ka - a'}{(Ka - a') - (1 + K)x} = k + k'.$$

Die Werthe von  $K$ ,  $a$ ,  $a'$  und  $x$  wurden als Drehungswinkel ermittelt und berechnet.

Man bestimmt zunächst den Drehungswinkel  $\alpha$  der *l*-Menthonlösung von der Concentration, welche bei den Invertierungsversuchen zur Anwendung kommen soll. Durch Verdoppelung dieses Winkels nach der  $+$ -Seite erhält man den Winkel  $2\alpha$ , welcher nach vollkommener Umwandlung des *l*- in *d*-Menthon erreicht würde. Dann beobachtet man nach Zusatz von Natriumäthylat (Alkalilauge, Ammoniak, Amin u. a.) bei verschiedenen Zeiten ( $0, t, \infty$ ) den Invertierungswinkel  $\varrho$  und erhält so:

$a' = \varrho_0$ , d. i. der bei der ersten Beobachtung ( $t=0$ ) gefundene Winkel;

$a = 2\alpha - \varrho_0$ ;

$x = \varrho_t - \varrho_0$ ;

$$K = \frac{\varrho_\infty}{2\alpha - \varrho_\infty}$$

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem., 2. Aufl., II, 2, 251; Henry, Zeitschr. für physikal. Chem. 10, 96 [1892]; F. W. Küster, ebenda 18, 161 [1895]; Nernst, Theoret. Chem., 2. Aufl., S. 504 ff.; Nernst und Schönflies, 1. Aufl., S. 140.

Der nach erreichtem Gleichgewichtszustand gefundene Winkel  $\varphi_{\infty}$  ist abhängig von der Concentration des Menthons, unabhängig von der Concentration des Natriumäthylats. Bei Anwendung der gleichen Menthonlösung ist es nicht erforderlich, den Winkel für jede Versuchsreihe von neuem zu ermitteln.

Das *l*-Menthon wurde von der Firma Schimmel & Co. bezogen und durch einmalige Destillation im Vacuum gereinigt. Durch portionsweise Destillation mit Wasserdampf, Ausschütteln mit Aether, Trocknen über geglühtem Natriumsulfat, wiederholte Destillation im Vacuum trat keine Aenderung im Drehungsvermögen ein. Durch Destillation unter Atmosphärendruck verwandelt sich ein Theil in *d*-Menthon; die specifische Drehung  $[\alpha]_D^{20}$  sinkt ungefähr von  $-27.7^{\circ}$  auf  $-25^{\circ}$  oder noch weiter, was bereits Beckmann beobachtet hat.

Bei den folgenden Versuchen enthielten 100 ccm der absolut-alkoholischen Lösung 5.30 g *l*-Menthon. Diese Lösung ergab bei  $20^{\circ}$  und 220 mm Flüssigkeitssäule einen Drehungswinkel von  $-2^{\circ} 13'$ ;  $2\alpha$  ist demnach  $4^{\circ} 26'$  oder  $4.43^{\circ}$  (für 200 mm: 4.03°). Für K wurde bei verschiedener Natriumäthylatconcentration gefunden:

3.22; 3.26; 3.22; 3.20; 3.18; 3.22; 3.26;  
im Mittel: 3.22.

## I.

0.275 g  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  + 5.30 g *l*-Menthon in 100 ccm Lösung. ( $2\alpha = 4.43$ ).

t	$\varphi$	x	k + k'*)
0	0.25	—	—
15	1.92	1.67	0.022
30	2.55	2.30	0.019
45	2.90	2.65	0.018
60	3.03	2.78	0.017
$\infty$	3.38	—	—

Bei Wiederholung des Versuchs:

0	0.27	—	—
15	1.97	1.70	0.023
30	2.59	2.32	0.020
45	2.85	2.58	0.017
60	3.05	2.78	0.016
$\infty$	3.39	—	—

\*) Gewöhnliche Logarithmen.

Da die Inversionsgeschwindigkeit hier ziemlich gross ist, so sind die Beobachtungsfehler gleichfalls beträchtlich. Bessere Constanten erzielt man durch Vergrößerung der Menthon-Concentration<sup>1)</sup> bezw. durch Verminderung des Natriumäthylats:

<sup>1)</sup> Vergl. die unten folgenden Versuche von K. Tubandt.



## II.

0.096 g  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  + 5.30 g *l*-Menthon in 100 ccm. ( $2\alpha = 4.43$ ).

t	$\varrho$	x	k + k'
0	0.10	—	—
15	0.83	0.73	0.0073
30	1.40	1.30	0.0073
45	1.85	1.75	0.0074
60	2.17	2.07	0.0072
75	2.43	2.33	0.0075
90	2.63	2.53	0.0071
105	2.83	2.73	0.0074
$\infty$	3.38	—	—

## III.

0.069 p  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  + 5.30 g *l*-Menthon in 100 ccm ( $2\alpha = 4.43$ ).

t	$\varrho$	x	k + k'
0	0.05	—	—
15	0.52	0.47	0.0044
30	1.00	0.95	0.0049
45	1.30	1.25	0.0046
60	1.70	1.65	0.0050
75	1.93	1.88	0.0048
90	2.18	2.13	0.0049
105	2.37	2.32	0.0049
120	2.57	2.52	0.0051
$\infty$	3.33	—	—

Aus der Constanz der unter k + k' aufgeführten Zahlen ergibt sich, dass die Invertirung des Links-Menthons zu Rechts-Menthon eine monomolekulare umkehrbare Reaction ist. Weder eine Condensation von zwei Menthonmolekülen <sup>1)</sup> noch eine Veränderung des Natriumäthylats wird bemerkbar <sup>2)</sup>.

Natriumäthylat, Malonester und *l*-Menthon.

Wenn der Malonester eine Säure ist, so muss beim Vermischen mit Natriumäthylat die Concentration des freien Äthylats kleiner werden, und zwar um so kleiner, je mehr Moleküle Malonester einem Molekül Natriumäthylat gegenüberstehen. Die folgenden Versuche bestätigen diese Voraussetzung:

## IV.

0.275 g  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  + 0.647 g Malonsäureäthylester + 5.30 g *l*-Menthon in 100 ccm. ( $2\alpha = 4.03$ ).

t	$\varrho$	k + k'
0	0.22	—
15	0.97	0.0088
30	1.62	0.0097
45	2.02	0.0090
60	2.15	0.0082
75	2.22	0.0070
90	2.39	0.0069
105	2.57	0.0072
120	2.84	0.0090
150	2.92	0.0085
$\infty$	3.07	—

## V.

0.275 g  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  + 2.588 g Malonsäureäthylester + 5.30 g *l*-Menthon in 100 ccm. ( $2\alpha = 4.43$ ).

t	$\varrho$	k + k'
0	0.00	—
15	0.37	0.0033
30	0.77	0.0037
45	1.10	0.0038
60	1.30	0.0035
75	1.40	0.0031
90	1.53	0.0029
$\infty$	3.38	—

<sup>1)</sup> Wie bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Pulegon; F. Köthner, Diss., Halle, 1902.

<sup>2)</sup> Die Bestimmung der Inversionsgeschwindigkeit des Rechts-Menthons bleibt vorbehalten.

Im Gegensatz zu Malonsäureester sind Benzoësäureester und Phenyllessigester als neutrale Ester ohne Einwirkung auf das Natriumäthylat und verursachen demnach auch keine Aenderung im Gang der Invertirung:

## VI.

0.275 g  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  + 0.606 g Benzoësäureäthylester + 5.30 g *l*-Menthon in 100 ccm.  
( $2\alpha = 4.03$ )

t	$\varphi$	$k + k'$
0	0.25	—
15	1.72	0.021
30	2.52	0.024
45	2.68	0.019
60	2.82	0.018
$\infty$	3.07	—

## VII.

0.275 g  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  + 0.663 g Phenyllessigsäureäthylester + 5.30 g *l*-Menthon in 100 ccm.  
( $2\alpha = 4.03$ ).

$\varphi$	$k + k'$
0.22	—
1.72	0.022
2.49	0.023
2.69	0.019
2.82	0.018
3.07	—

Die Verzögerung, welche die Inversionsgeschwindigkeit des Links-Menthons durch Zusatz von Malonsäureäthylester zu der Natriumäthylatlösung erleidet, zeigt folgende Zusammenstellung:

	$k + k'$
1 Mol. $\text{NaOC}_2\text{H}_5$	0.019
+ 1 Mol. Malonsäureäthylester	0.0082
+ 2 „	0.0050
+ 4 „	0.0034

Der freie Malonsäureester wirkt nicht invertirend, denn nach tagelangem Stehen einer alkoholischen Lösung von Links-Menthon und Malonester konnte keine Aenderung in der Drehung beobachtet werden. Nimmt man an, dass auch der vorhandene Natriummalonester in der Mischung von Malonester und Natriumäthylat eine nur sehr geringe oder gar keine Wirkung hat, und dass die Invertirung hauptsächlich durch das freie Natriumäthylat<sup>1)</sup> verursacht wird, so folgt aus der ungefähren Uebereinstimmung der Constanten in Tab. II und Tab. IV, dass in einer absolut-alkoholischen Lösung von Natriummalonester der dort angegebenen Concentration bei 20° etwa 35 pCt. des Salzes in freies Äthylat und freien Malonester zerfallen sind.

Natriumäthylat, Natriumacetat und Links-Menthon.

Die Bestimmung des freien Natriumäthylats in der Natriummalonesterlösung mit Hilfe von *l*-Menthon ist nur dann möglich, wenn man

<sup>1)</sup> oder dessen Ionen.

voraussetzt, dass der Natriummalonester als solcher weder direct invertirend wirkt, noch indirect die Wirkung des Natriumäthylats beschleunigt oder verzögert. Wir haben uns durch einen Versuch mit Natriumacetat davon überzeugt, dass dieses Salz keinen ersichtlichen Einfluss auf die Inversionsgeschwindigkeit ausübt.<sup>1</sup>

## VIII.

0.550 g  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  + 0.243 g Essigsäure<sup>1)</sup> + 5.30 g *l*-Menthon in 100 ccm  
( $2\alpha = 4.43$ ).

t	$\varrho$	k + k'
0	0.57	—
15	2.15	0.024
30	2.79	0.022
45	2.97	0.018
60	3.17	0.019
$\infty$	3.39	—

Die Constanten sind fast die gleichen, wie in Tab. I, VI und VII bei Anwendung von 0.275 g Natriumäthylat. Der Einfluss der Neutralsalze und des Lösungsmittels soll in einer späteren Untersuchung ausführlich erörtert werden.

## Vergleich des Malonesters mit anderen schwachen Säuren.

(Bearbeitet mit K. Tubandt.)

Die oben beschriebene Invertirungsmethode bedarf der Nachprüfung und der Erweiterung. Wir theilen zunächst die Resultate einiger Versuche mit, welche zur Bestimmung der relativen Stärke und zum Nachweis schwacher Säuren in alkoholischer Lösung gemacht wurden.

Bei den folgenden Versuchen enthielten 100 ccm der Lösungen 10.00 g *l*-Menthon<sup>2)</sup>,  $\frac{1}{500}$  Mol.-Gew. Natriumäthylat und  $\frac{1}{500}$  Mol.-Gew. der zu prüfenden Säure (von Letzterer einen kleinen Ueberschuss,  $\frac{1}{30}$  der berechneten Menge). Der absolute Alkohol wurde über gebranntem Kalk frisch destillirt. Die Säuren wurden durch Vacuumdestillation gereinigt. Lippich'scher Halbschattenapparat von Schmidt und Haensch. Natriumlicht. Temperatur 20°. Die Beobachtungen sind auf 100 mm Flüssigkeitslänge bezogen.

$2\alpha = 4.89$ ;  $\varrho_\infty = 3.47$  (i. Mittel);  $K = 2.45$ . Beim Endzustand sind 71 pCt. *d*-Menthon und 29 pCt. *l*-Menthon vorhanden.

<sup>1)</sup> 0.243 g 100-procentige Essigsäure, entsprechend 0.275 g Natriumäthylat.

<sup>2)</sup> Die Versuche sind nur vergleichbar, wenn sie mit demselben Menthonpräparat ausgeführt werden.

## Natriumäthylat.

t	e	k + k'	e	k + k'
0	0.36	—	0.55	—
15	1.06	0.0074	1.17	0.0069
30	1.58	0.0072	1.65	0.0068
45	1.98	0.0071	2.04	0.0069
60	2.31	0.0071	2.37	0.0070
75	2.55	0.0070	2.61	0.0071
90	2.75	0.0070	2.81	0.0071
110	2.94	0.0070	3.01	0.0073
140	3.18	0.0073	3.18	0.0071
∞	3.48	—	3.47	—

im Mittel  $k + k' = 0.0071$ .

## Malonsäureäthylester + Natriumäthylat.

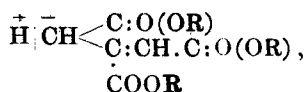
t	e	k + k'	e	k + k'
0	0.20	—	0.34	—
15	0.77	0.0055	0.89	0.0056
30	1.24	0.0055	1.34	0.0056
50	1.73	0.0055	1.82	0.0055
70	2.11	0.0054	2.19	0.0055
90	2.41	0.0054	2.51	0.0057
120	2.73	0.0054	2.79	0.0055
∞	3.48	—	3.46	—

im Mittel  $k + k' = 0.0055$ .

Man erkennt an dem Verlauf der Invertirung, dass der Natriummalonester unter den vorliegenden Bedingungen nicht Condensationsproducte irgend welcher Art mit dem Menthon bildet, denn anderenfalls würde die Reaction eine bimolekulare sein und der Gleichung nicht genügen.

## Aconitsäuretriäthylester.

Der Ester muss seiner Constitution nach überwiegend eine C-Säure sein, wie Malonester:



denn auf Grund der Untersuchungen von Claisen (1897) bedingt nicht nur die Kohlenstoffdoppelbindung, sondern vielmehr die der Kohlenstoffdoppelbindung anliegende Elementgruppe (Carboxyl, Acyl) den Charakter einer Verbindung als Säure<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Literatur in diesen Berichten 34, 1636 [1901].

Die folgende Tabelle zeigt, dass der Aconitsäureester thatsächlich eine fast ebenso starke Säure ist wie Malonester:

t	$\varrho$	k + k'
0	0.70	—
15	1.14	0.0050
30	1.53	0.0052
50	1.95	0.0052
70	2.25	0.0051
90	2.51	0.0051
120	2.79	0.0051

Die Lösung ist anfangs schwach gelb und färbt sich dann allmählich gelbbraun in Folge einer Nebenreaction oder Zersetzung des Esters.  $\varrho_{\infty}$  konnte deshalb nicht beobachtet werden.

Im Mittel  $k + k' = 0.0051$

Malonester . . . 0.0055

Natriumäthylat . . 0.0071.

Der Ester wird sich zu »Malonestersynthesen« eignen, zumal da er leicht zugänglich ist. Die Analogie von Aconitsäure und Malonsäure folgt auch aus dem Verhalten der Säuren bei der Zersetzung und Kohlensäureabspaltung.

#### Phenyllessigsäureäthylester.

Der Ester bildet mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung keine nachweisbare Menge eines Salzes (vergl. die Invertirungsversuche von P. Groebel). Wir werden versuchen, das Salz in Gegenwart alkoholfreier Lösungsmittel aufzufinden.

#### Triphenylmethan

verhält sich gegen Natriumäthylat wie ein neutraler Körper:

t	$\varrho$	k + k'
0	0.39	—
15	1.06	0.0071
30	1.58	0.0070
90	2.74	0.0069
120	3.03	0.0070
$\infty$	3.46	—

im Mittel  $k + k' = 0.0070$

Natriumäthylat . . 0.0071.

#### Acetessigsäureäthylester

ist eine ziemlich starke Säure, welche das freie Natriumäthylat bis auf einen kleinen Rest zur Salzbildung in Anspruch nimmt. Die

Constanten sind sehr klein, und man kann daraus schliessen, dass in der alkoholischen Lösung überwiegend O-Natriumsalz enthalten ist.

t	$\varrho$	$k + k'$	$\varrho$	$k + k'$
0	0.02	—	0.01	—
60	0.11	0.00018	0.09	0.00017
75	0.12	0.00018	0.10	0.00016
$\infty$	3.48	—	3.46	—

Der freie Acetessigester (ebenso Phenol) hatte während etwa 14-tägigen Stehens der alkoholischen Lösung keine invertirende Wirkung auf das *l*-Menthon.

### Phenol

steht hinsichtlich seiner sauren Eigenschaften zwischen Malonester und Acetessigester;  $k + k' = 0.0008$ . Durch Zusatz eines zweiten Mol.-Gew. Phenols sinkt die Constante auf 0.0003; Natriumäthylat = 0.0079<sup>1)</sup>.

### Cyanessigsäureäthylester

ist nur wenig schwächer als Phenol;  $k + k' = 0.00095$ . Möglicherweise befindet sich in der Mischung neben *C*-Salz auch *N*-Natriumsalz.

### Essigsäure

bringt die Natriumäthylatwirkung vollständig zum Verschwinden.

Es ergaben sich folgende Einstellungen: Menthonlösung 173.11; + Essigsäure + Natriumäthylat<sup>2)</sup> 173.14; dieselbe nach 1 Stunde 173.12; nach 6 Stunden 173.15; nach 6 Tagen 173.15.

### Benzylalkohol

beeinflusst das Natriumäthylat dagegen kaum:

$$k + k' = 0.0078$$

$$\text{Natriumäthylat} = 0.0079.$$

Ebenso verhält sich

### Wasser,

für welches gefunden wurde:

$$\text{bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. } 0.0078$$

$$\text{» » » 10 » } 0.0077.$$

<sup>1)</sup> Natriumäthylatlösung, enthaltend 0.1390 g  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in 100 cem.

<sup>2)</sup> Die Mischung enthält überschüssige Essigsäure und reagiert schwach sauer.