Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Trichloressigsäure.

Von

Dr. Georg Klien.

Nachdem Heintz[1]) durch die Behandlung von Monochloressigsäure mit alkohol. Natriumalkoholat das Natriumsalz der Aethylglycolsäure und Schreiber[2]) durch die analoge Einwirkung aus Dichloressigsäure das Natriumsalz der Diäthylglyoxylsäure erhalten hatte, war noch zu versuchen, ob auch bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Trichloressigsäure das Natriumsalz der Triäthyloxalsäure gebildet würde. Zu diesem Zwecke habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Geuther folgende Versuche angestellt.

Da die Trichloressigsäure durch Basen bekanntlich leicht zersetzt wird in Chloroform und Kohlensäure, so habe ich zu den Versuchen zunächst den Aether dieser Säure verwandt, um so vielleicht eine beständigere Verbindung im Aether der Triäthyloxalsäure zu erhalten.

1. Versuch: Trichloressigsäureäther wurde mit alkoholischem völlig weissem Natriumalkohat in der Weise zusammengebracht, dass 1 Mgt. desselben mit der gleichen Menge wasserfreien Aethers gemischt zu 3 Mgte des in einem mit umgekehrtem Kühler verbundenen Kolben befindlichen Natriumalkoholats langsam tropfen gelassen wurde. Die Einwirkung fand ruhig und ohne Gasentwicklung, aber unter Bräunung statt. Schliesslich

---

[1]) Poggend. Annal., Bd. 109, p. 301.

[2]) Jenaische Zeitschrift für Med. u. Naturw. Bd. 5, p. 371.

wurde der Kolben im Wasserbade so lange zum gelinden Sieden erhitzt, bis das feste Natriumalkoholat verschwunden und an seiner Stelle nur fein zertheiltes Kochsalz zu bemerken war. Darauf wurde erkalten gelassen, die braune ätherische Lösung abgegossen, der Rückstand wiederholt mit Aether nachgewaschen, die erhaltenen Flüssigkeiten filtrirt und im Wasserbade der Aether abdestillirt. Da sich eine geringe Menge Salz aus der zurückgebliebenen Flüssigkeit auszuscheiden begann, so wurde dieselbe erst über Schwefelsäure gestellt, um den Aether vollständig zu entfernen, darauf vom Salzrückstand abgegossen und der Destillation unterworfen. Das Salz erwies sich als trichloressigsaures Natrium, denn bei einer mit Schwefelsäure ausgeführten Natriumbestimmung wurden erhalten 12,4 Proc. Natrium, während das trichloressigsaure Salz 12,5 Proc. davon verlangt. Bei der Destillation des Abgegossenen ergab sich, dass die Hauptmenge zwischen 143° u. 146° unverändert destillirte und darin sowohl, wie in seinem Geruch, mit dem dreibasischen Ameisensäureäther übereinstimmte. Die Identität mit dieser Verbindung wurde durch eine Analyse bestätigt:

0,2379 Gr. Substanz ergaben 0,4934 Gr. Kohlensäure, entspr. 0,13456 Gr. = 56,6 Proc. Kohlenstoff und 0,2341 Gr. Wasser, entspr. 0,02601 Gr. = 10,9 Proc. Wasserstoff.

Die Formel: $CH(OC^2H^5)^3$ verlangt: 56,8 Proc. Kohlenstoff und 10,9 Proc. Wasserstoff.

Der ursprüngliche Salzrückstand enthielt neben Natriumchlorid eine beträchtliche Menge von äthylkohlensaurem und kohlensaurem Salz.

Es wurde also auf diese Weise nicht der Aether der Triäthyloxalsäure, sondern es wurden nur die Umsetzungsproducte, welche derselbe mit Natriumhydroxyd, resp. Wasser geben kann, erhalten. Das dazu nöthige Wasser, welches aus dem Natriumalkoholat Alkohol und Natriumhydroxyd bildete, mag zum geringen Theil wohl auch in dem angewandten abs. Alkohol enthalten gewesen sein, zum grösseren Theil ist es aber jedenfalls unter Erzeugung der braunen harzartigen Producte gebildet worden.

$$C\begin{matrix} C(OC^2H^5)^3 \\ O \\ OC^2H^5 \end{matrix} + NaOH = \begin{matrix} H \\ C(OC^2H^5)^3 \end{matrix} + C\begin{matrix} O \\ ONa \\ OC^2H^5 \end{matrix}$$

2. Versuch. Trichloressigsäureäther mit dem

gleichen Volum abs. Alkohols vermischt, wurde zu alkoholhaltigem Natriumalkoholat, das sich in einer Retorte, deren aufsteigender Hals mit einem Kühler verbunden war, befand, tropfen gelassen. Während der Darstellung des Natriumalkoholates sowohl, als während der Einwirkung, war die Luft durch einen Wasserstoffstrom abgehalten worden, so dass eine Bräunung des Natriumalkoholates durch diese nicht eintreten konnte. Kurze Zeit blieb die Mischung anfangs in der Kälte ohne Veränderung, bald fand aber eine Trübung der Flüssigkeit durch sich ausscheidendes Salz statt. Die Retorte wurde nun im Wasserbade erwärmt, wobei die Umsetzung wieder unter Bräunung der Flüssigkeit rasch von statten ging. Die braune Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Salz abgegossen und im Wasserbade der Alkohol abdestillirt. Der verbleibende geringe Rückstand besass den Geruch des dreibasischen Ameisensäureäthers und seinen Siedepunkt. Das rückständige Salz bestand aus Natriumchlorid und Natriumcarbonat.

3. Versuch. Da die Zersetzung des vielleicht erst gebildeten Triäthlyloxalsäureäthers durch überschüssige Basis vorzüglich in der Wärme statthaben konnte, so wurde ein erneuter Versuch angestellt und die Mischung des Trichloressigsäureäthers mit dem alkoholhaltigem Natriumalkoholat während mehrerer Tage in der Kälte bei einer Temperatur von $+5^0$ bis $+10^0$ in einer Wasserstoffgasatmosphäre sich selbst überlassen. Darnach wurde die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Salz abgegossen, letzteres mit wenig Alkohol auf ein Filter gespült und nachgewaschen. Um aus der erhaltenen alkohol. Lösung etwa vorhandenes Natriumalkoholat abzuscheiden, wurde ferner Kohlensäuregas in dieselbe geleitet und das gebildete ätherkohlensaure Salz mittelst Aether ausgeschieden. Nach dem Abfiltriren wurde das Filtrat aus dem Wasserbade destillirt, wobei sich unter Abscheidung von Natriumcarbonat Chloroform mit verflüchtigte. In der Lösung befand sich demnach trichloressigsaures Salz, welches eine Umsetzung in der Kälte nicht erfahren hatte. Das ursprünglich ausgeschiedene Salz bestand wieder aus Natriumchlorid und Natriumcarbonat, betrug seiner Menge nach aber nur den dritten Theil von dem des vorigen Versuches, auf gleiche Mengen berechnet.

4. Versuch: Da es nicht gelingen wollte, mit Hülfe des Aethers der Trichloressigsäure den Triäthyloxalsäureäther zu erhalten, so wurde versucht, ob vielleicht bei Einwirkung der Tri-

chloressigsäure selbst auf das Natriumalkoholat das Natriumsalz dieser Säure gebildet werden könne. Auf 1 Mgt. Trichloressigsäure wurden 4 Mgt. Natriumalkoholat angewandt, und im Wasserbade die Reaction beendet. Es waren nur Spuren von dreibas. Ameisensäureäther gebildet, dafür aber neben Natriumchlorid und Natriumcarbonat, ameisensaures Salz, das durch Destillation mit Weinsäure vom Chlorid getrennt wurde. Die übergegangene Ameisensäure wurde an ihren charakteristischen Reactionen und durch die Analyse des Natriumsalzes erkannt. Die gefundene Natriummenge betrug: 33,9 Proc., soviel wie die Berechnung verlangt.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass bei der Einwirkung von alkoholfreiem oder alkoholhaltigem Natriumalkoholat auf Trichloressigsäureäther oder Trichloressigsäure Abkömmlinge der Triäthyloxalsäure nicht erhalten werden können, an Stelle derselben vielmehr ihre Zersetzungsproducte auftreten.

Jena, Univ.-Laboratorium, Sommer 1874.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaft

Jahr/Year: 1875

Band/Volume: NF_3_Supp_II

Autor(en)/Author(s): Klien Georg

Artikel/Article: Ueber die Einwirkung von Natriumalkoholat auf Trichloressigsäure. 63-66