

Angewandt		Erhalten	
Antimon	Zinn	Antimon	Zinn
g	g	g	g
0.0616	0.1292	0.0618	0.1290
0.0616	0.1938	0.0619	0.1950
0.0924	0.1292	0.0924	0.1292
0.1232	0.0523	0.1230	0.0525
0.1232	0.1292	0.1231	0.1281
0.1238	0.2584	0.1240	0.2586
0.1232	0.1938	0.1230	0.1942

Das durchschnittliche Resultat von diesen Bestimmungen ist ganz zufriedenstellend.

Der Vorteil dieser Methode vor den bis jetzt bekannten Methoden besteht darin, daß sie sehr einfach und schnell ausführbar ist; sie kann in allen Fällen, wo das Antimon als Trioxyd in Lösung ist, angewendet werden. Sie kann auch bei der Trennung des Arsens von Antimon und Zinn nach der Methode von F. Nehr¹⁾ oder von W. R. Lang und C. M. Carson²⁾ angewendet werden.

Sofia (Bulgarien). Chem. Laboratorium der Stadt Sofia.

201. M. H. Palomaa: Über die Darstellung der Ätherester.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingegangen am 9. März 1909.)

Die Methode der Ätherester-Gewinnung aus den halogenierten Carbonsäureestern mittels der Natriumalkylate ist von mehreren Forschern benutzt worden, in größter Ausdehnung zuerst von den Schülern L. Meyers, Schreiner³⁾ und Fölsing⁴⁾. Schreiner hat die von ihm in großer Zahl dargestellten Ätherester in Bezug auf die Siedepunkte und spezifischen Gewichte näher untersucht. Fölsing wiederholte die Darstellung eines Teils der Ätherester; er fand die Siedepunktangaben von Schreiner um mehrere Grade zu hoch. Dadurch veranlaßt, hat L. Meyer⁵⁾ die Darstellung einiger Ätherester nach derselben Methode mehrfach wiederholen lassen, immer aber wurden die niedrigeren Siedepunkte gefunden.

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chemie **32**, 45 [1893].

²⁾ Ztschr. f. analyt. Chemie **46**, 605 [1907].

³⁾ Ann. d. Chem. **197**, 1 ff. [1879]. ⁴⁾ Diese Berichte **17**, 484, 486 [1884].

⁵⁾ Diese Berichte **17**, 486 [1884].

Auf Grund des oben Gesagten scheint es überraschend, daß einige von Duvillier¹⁾ nach der gleichen Methode dargestellte Ätherester der α -Oxybuttersäure noch höher siedend als die entsprechenden Schreinerschen Präparate.

	Schreiner	Duvillier
α -Methoxybuttersäure-äthylester	148°	159—161°
α -Äthoxybuttersäure-äthylester	168.5°	168—174°.

Nach v. Walther²⁾ wird beim Zusammenbringen kleinerer Mengen Chloressigsäure und Natriumäthylat zunächst eine Natriumverbindung in glänzenden Blättchen ausgeschieden, die erst in Bombenröhren bei 150° in Natriumchlorid und Ätherester zerfällt. Der erhaltene Ätherester war jedoch nicht homogen, sondern enthielt mehrere Beimengungen. Bei Anwendung der Ausgangsmaterialien in größeren Mengen geht die Reaktion anfangs verhältnismäßig rasch vor sich, muß jedoch später durch Erwärmung unterstützt werden.

Beim Aufsuchen einer einwandfreien Methode zur Darstellung einiger Ester der Methoxylessigsäure habe ich die von Butlerow³⁾, sowie von Purdie und Irvine⁴⁾ angewandte Methode zur Gewinnung der Ätherester aus den Silbersalzen der alkoxylierten Säuren und Alkyljodiden geprüft und unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln auf diesem Wege die gewünschten Ätherester in guter Ausbeute und von scharfem Siedepunkt erhalten. Die von Schreiner, Fölsing und mir bestimmten Siedepunkte sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	Schreiner Sdp. bei 760 mm	Fölsing Sdp. bei 760 mm	Palomaa Sdp.
Methoxylessigsäure-methylester	134.5°	127°	131.1° bei 763.1 mm.
» -äthylester	138.6°	131°	143.9° » 747.5 »
» -propylester	147°	—	165.2—165.4° » 759.5 »

Die Siedepunktangaben für den ersten Ätherester, der zwei gleiche Alkyle enthält, stimmen annähernd überein, wogegen die Zahlenwerte der Siedepunkte der übrigen Ätherester mit ungleichen Alkylen bemerkenswert größere Differenzen aufweisen, und zwar sind die neuen Zahlen noch viel höher als diejenigen von Schreiner. Vergleicht man nun die Siedepunktangaben von Schreiner und Duvillier (vgl. oben) in derselben Hinsicht, so kommt man zu der Überzeugung, daß die Darstellungsmethode aus den Estern der halogensubstituierten Fettsäuren und Natriumalkylaten für die Darstellung der

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] **17**, 548 [1879].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. **65**, 479 [1902].

³⁾ Ann. d. Chem. **118**, 328 [1861]. ⁴⁾ Journ. Chem. Soc. **75**, 486, 487 [1899].

Ätherester mit ungleichen Alkylen ungeeignet und auch für die Darstellung der Ätherester mit gleichen Alkylen weniger geeignet ist, wenn die Reinheit der Substanz in den Vordergrund gestellt wird.

Experimentelles.

Methoxylessigsäure-methylester, $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3$.

Das Silbersalz der Methoxylessigsäure wurde wegen seiner ziemlich großen Löslichkeit in Wasser auf folgende Weise bereitet: Aus einer abgewogenen Menge Silbernitrat wurde in der bekannten Weise feuchtes Silberoxyd dargestellt und in Methoxylessigsäure, welche in kleinem Überschuß genommen wurde, allmählich unter Umrühren mit einem Glasstabe eingetragen, die Reaktionsmasse auf dem Wasserbade eine Zeit lang unter zeitweiligem Umrühren erwärmt und nach dem Erkalten auf einer Saugpumpe mehrere Male mit absolutem Alkohol und dann mit Äther gewaschen. Bei diffusem Tageslicht bereitet, bildet das Silbersalz eine grau gefärbte, feinkrystallinische Masse.

40 g des Silbersalzes werden in einen Fraktionierkolben von 150 ccm Inhalt eingeführt. Der Kolben wird in ein Wasserbad mit kaltem Wasser eingetaucht, das Seitenrohr des Kolbens schräg aufwärts gerichtet und durch ein kleines Korkstück geschlossen. Nachdem der Hals des Kolbens mit einem Rückflußkühler versehen ist, trägt man 30 g Methyljodid ganz allmählich und nach längeren Pausen ein. Sollte anfangs keine oder eine nur ganz langsame Reaktion stattfinden, was sich durch die unveränderte Farbe der vom Methyljodid befeuchteten Salztheile kundgibt, wird nöthigenfalls gelinde erwärmt.

Nachdem alles Methyljodid eingetragen ist, wird die Wärme allmählich gesteigert und zum Schlusse eine Zeit lang im Wasserbade stärker erbitzt. Verfährt man auf die beschriebene Weise, so ist die Anwendung eines Verdünnungsmittels entbehrlich.

Die Befreiung des gebildeten Esters vom Silberjodid kann durch Destillation aus demselben Fraktionierkolben ausgeführt werden. Um dabei eine starke lokale Erhitzung zu vermeiden, stellt man zweckmäßig den Fraktionierkolben in ein Metallluftbad mit dicker innerer Asbestwolle-Bekleidung. Von der erhaltenen Flüssigkeit gingen bei wiederholter Destillation ca. $\frac{3}{4}$ (12 g) bei 131.06 — 131.12° bei $B_0 = 763.1$ mm über. Dichte 1.0579 bei 15° .

0.2379 g Sbst.: 0.3996 g CO_2 , 0.1649 g H_2O .

$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 46.13 , H 7.75 .

Gef. » 45.81 , » 7.76 .

Methoxylessigsäure-äthylester, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$.

Dieser Ätherester wurde aus dem Silbersalz der Methoxylessigsäure (25 g) und Äthyljodid (20 g) auf die oben beschriebene Weise dargestellt und als eine bei $143.90\text{--}143.95^\circ$ bei $B_0 = 747.5$ mm siedende Flüssigkeit gewonnen. Dichte 1.0118 bei 15° .

0.2157 g Sbst.: 0.3998 g CO_2 , 0.1649 g H_2O . — 0.1396 g Sbst.: 0.2605 g CO_2 , 0.1064 g H_2O .

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Ber. C 50.81 , H 8.54 .
Gef. » 50.55 , 50.89 , » 8.56 , 8.53 .

Methoxylessigsäure-*n*-propylester, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{OC}_3\text{H}_7$.

Bei Anwendung von 26 g des Silbersalzes der Methoxylessigsäure und 22 g Propyljodid resultierten nach mehrmaliger Destillation 7 g von dem dargestellten Ätherester als eine bei $165.2\text{--}165.4^\circ$ bei $B_0 = 759.5$ mm siedende Flüssigkeit, die in Wasser ziemlich leicht löslich war. Dichte 0.9897 bei 15° .

0.1759 g Sbst.: 0.3499 g CO_2 , 0.1419 g H_2O .
 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 54.51 , H 9.16 .
Gef. » 54.25 , » 9.03 .

Der Methoxylessigsäure-äthylester wurde der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid in ätherischer Lösung unterworfen und auf diesem Wege eine Synthese von Alkoxyderivaten einwertiger tertiärer Alkohole aus Ätherestern durch die Grignardsche Reaktion gefunden¹⁾. Die Untersuchung über die Ätherester und deren Abkömmlinge wird fortgesetzt.

202. M. Tschilikin: Zur Bestimmung von Wolfram.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Drei-Berge-Manufaktur von Prochoroff in Moskau.]

(Eingegangen am 29. März 1909.)

In den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom Jahre 1905 befindet sich eine Mitteilung von G. v. Knorre²⁾ über die Bestimmung von Wolfram durch Benzidinchlorhydrat. Meine Versuche zeigten, daß zu diesem Zwecke sich ebenso gut auch α -Naphthylamin eignet. Die Reaktion findet in der Kälte bei gewöhnlicher

¹⁾ Chem.-Ztg. **1904**, 20; Béhal und Sommelet, Bull. soc. chim. [3] **31**, 300 [1904], Fußnote. Ausführlicheres in einer akademischen Abhandlung, Helsingfors 1908.

²⁾ Diese Berichte **38**, 783 [1905].