

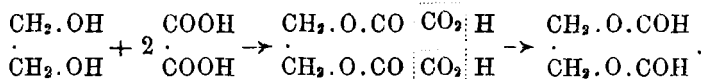
### 374. M. Tilitschejew: Die Zersetzung des Oxalsäure-äthylenesters durch Erwärmen.

[Aus d. Laborat. f. Organ. Chem. d. Landwirtschaftl. Akademie in Moskau-Petrowskoje.]  
(Eingegangen am 8. Juni 1923.)

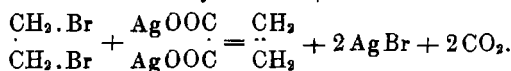
In der Absicht, experimentelles Material über die Gesetzmäßigkeiten bei der Zersetzung sauerstoff-haltiger Heterocyclen, die bei verschiedenen Reaktionen die Rolle von Zwischenprodukten übernehmen, zu gewinnen, habe ich auf Vorschlag des Hrn. Prof. N. J. Demjanow und im Zusammenhang mit den Arbeiten, die in seinem Laboratorium in derselben Richtung ausgeführt werden, die Zersetzung des Oxalsäure-äthylenesters (I) durch Erwärmen untersucht.

Dieser Ester blieb lange Zeit unbekannt, da man ihn nicht durch die üblichen Methoden darstellen kann:

1. Bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Äthylenglykol wird Monoformin und Diformin des Äthylenglykols gebildet<sup>1)</sup>:

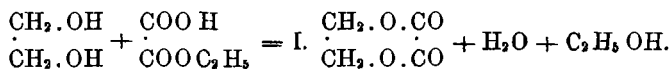


2. Bei der Einwirkung des Ag-Oxalats auf das Äthylenbromid tritt eine Zersetzung ein, bei welcher Äthylen und Kohlensäure entweichen<sup>2)</sup>:

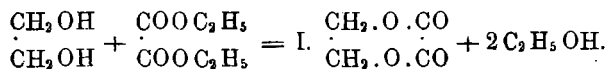


Analoge und ebenso erfolglose Versuche wurden von Vorländer<sup>3)</sup> und Golowkinsky<sup>4)</sup> unternommen, welche man in Zusammenhang mit unserer Zersetzung des Esters stellen kann.

Der Oxalsäure-äthylenester wurde zuerst von Bischoff<sup>5)</sup> gewonnen, der den sauren Oxalsäure-äthylester auf Äthylenglykol einwirken ließ:



Es wurde eine Substanz erhalten, die bei 143° schmolz und bei 196—198° (5 mm) siedete. Später stellte es sich heraus, daß die Reaktion besser vor sich geht bei der Einwirkung des Diäthylesters der Oxalsäure auf das Äthylenglykol<sup>6)</sup>:



Wir benutzten die letzte Methode zur Darstellung des Oxalsäure-äthylenesters und gewannen eine Substanz, die in allen ihren Eigenschaften und auch nach den Ergebnissen der Analyse mit Bischoffs Substanz identisch war, doch hatte der von uns erhaltene Ester einen niedrigeren Siedepunkt, etwa 175° [5 mm] (Bischoff: 196—198° [5 mm]). Bischoff hatte die Zersetzung dieses Esters nicht näher untersucht. Er hebt nur hervor, daß bei der Erhitzung unter normalem Druck der Ester zersetzt wird, wobei CO<sub>2</sub> und CO entweichen.

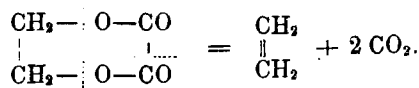
<sup>1)</sup> Lorin, Bl. 22, 104 [1874].      <sup>2)</sup> Karetnikow, Ж. 9, 117 [1877].

<sup>3)</sup> A. 280, 167 [1894].      <sup>4)</sup> A. 111, 252 [1859].

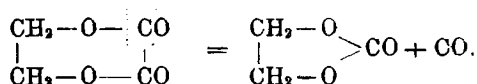
<sup>5)</sup> B. 27, 2939 [1894].      <sup>6)</sup> B. 40, 2803 [1907].

Bei unseren Versuchen über die Zersetzung des Esters haben wir folgende Resultate erhalten:

I. Ungefähr 40% der Gesamtmenge des Esters wird zu Äthylen und Kohlensäure zersetzt:

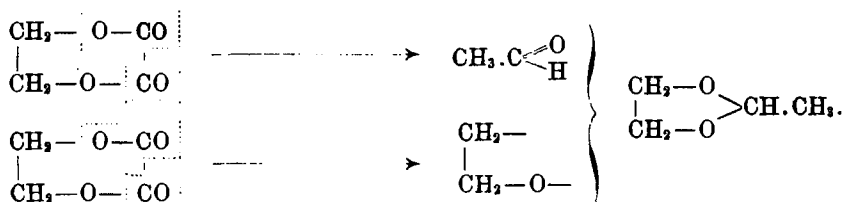


II. Gegen 28% des Esters werden folgendermaßen zersetzt: CO wird abgespalten, worauf wieder Ringschluß stattfindet, indem Kohlensäure-äthylenester gebildet wird. Also wird aus einem 6-gliedrigen Ring ein 5-gliedriger Ring erhalten:



Für die offenen Oxalsäure-ester ist diese Reaktion bekannt: Dittmar und Cranston<sup>7)</sup> beobachteten die Bildung von Kohlensäure-ester aus Diäthyl-oxalester bei Einwirkung von Na- oder K-Alkoholat.

III. Alle übrigen Zersetzungsprodukte (von etwa 24%) werden in so unbedeutenden Mengen erhalten, daß die Abscheidung einer bestimmten Verbindung in reinem Zustande recht schwierig ist. Erwarten könnte man die Bildung von Äthylenoxyd (oder Äthylendioxyd). Aber es gelang nicht, das Mono- oder Dioxyd des Äthylenglykols zu isolieren. Vielleicht kann man aus dem Vorhandensein des Acetaldehyds in gebundenem Zustande auf Äthylenglykol-acetal in den Zersetzungsprodukten schließen. Die Bildung dieser Verbindung aus 2 Mol. Ester kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Oxalsäure-äthylenester zerfällt also einerseits in 1 Mol. Äthylen und 2 Mol. Kohlensäure, andererseits in 1 Mol. Kohlenoxyd und 1 Mol. Kohlensäure-äthylenester.

Vielleicht verläuft auch die Zersetzung des Oxalsäure-glycerylesters in ähnlicher Weise.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Gewinnung des Oxalsäure-äthylenesters gingen wir von Oxalsäure-dimethylester und Äthylenglykol (in geringem Überschuß angewandt) aus. Das Kölbchen mit der Reaktionsmischung wird mit einem Kühler verbunden, so daß der während der Reaktion sich abspaltende Methylalkohol durch denselben in eine Vorlage gelangte und dort gesammelt wurde; der Oxalsäure-dimethylester aber und das Äthylenglykol kondensierten sich in dem Kühler und flossen zurück. Nach Schluß der Reaktion wurde das überschüssige Glykol im Vakuum auf einem Bade

<sup>7)</sup> Z., neue F., 6, 4.

aus Wood-Metall abdestilliert. Der in dem Kolben gebliebene rohe Ester welcher noch warm zu einer glasartigen, harten, gelblichen Masse erstarrte, wurde aus Oxalsäure-diäthylester umkrystallisiert. Danach wurde der so gewonnene Ester mit absol. Alkohol und Äther gewaschen und war nun ein feines, staubendes, ganz weißes Pulver, Schmp. 160—162°.

0.1364, 0.1433 g Sbst.: 0.2041, 0.2120 g CO<sub>2</sub>, 0.0447, 0.0482 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 40.69, H 3.64. Gef. C 40.81, 40.34, H 3.64, 3.64.

Der so gewonnene und gereinigte Ester wurde unter vermindertem Druck destilliert (und zwar in kleinen Anteilen, nicht mehr als 10 g, weil das Produkt teilweise zersetzt wird). Der Sdp. liegt ungefähr bei 175° (5 mm Druck), also um 20° niedriger als bei Bischoff; Schmp. 144°.

#### Die Zersetzung des Esters.

Das Kölbchen mit dem Ester wurde mit einem Kühler und einer Vorlage (in Kältemischung) verbunden. Die Gase wurden erst durch KOH (zur Absorption von CO<sub>2</sub>), dann durch Brom (zur Absorption etwa entstandenen Äthylens) und schließlich in ein Gasometer geleitet. Die Zersetzung erfolgte hauptsächlich bei 241°. 20 g des Oxalsäure-äthylenesters lieferten 8 g Destillat, während im Kolben 0.6 g eines kohlenartigen Restes zurückblieben.

Das Destillat, welches in der Kältemischung zu einer dichten, krystallinischen Masse erstarrte, wurde der Destillation mit einem Kühler unterworfen; es wurden dabei folgende Fraktionen erhalten:

I. 50—125°: 0.25 g, II. 125—165°: 0.65 g, III. 165—232°: 1.00 g, IV. 232—239°: 2.36 g.

Der Rest schäumte unter Zersetzung.

I. Fraktion (50—125°): Essigsäure (nachgewiesen als Ag-Acetat und als Essigsäure-äthylester).

In einem anderen Versuche wurde die I. Fraktion 24 Stdn. mit Wasser stehen gelassen, wonach deutlich der Geruch von Acetaldehyd wahrgenommen wurde. Sonach ist in der ersten Fraktion Acetaldehyd in gebundenem Zustande vorhanden, vielleicht als Äthylenglykol-acetal.

II. Fraktion (125—165°) wurde nicht näher untersucht.

III. Fraktion (165—232°): Krystallisierte beim Abkühlen und beim Zufügen eines Krystalls des Kohlensäure-äthylenesters. Nach ihren Eigenschaften (Form der Krystalle, Verhalten zu Lösungsmitteln) sind diese Krystalle mit den Krystallen aus der IV. Fraktion identisch.

IV. Fraktion (232—239°): Siedete nach wiederholter Destillation bei 239°. Diese Fraktion bestand aus prismatischen Krystallen, Schmp. 38.5—40°:

0.1331, 0.1450 g Sbst.: 0.1978, 0.2155 g CO<sub>2</sub>, 0.0537, 0.0584 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 40.90, H 4.54. Gef. C 40.53, 40.52, H 4.48, 4.48.

Nach den Ergebnissen der Analyse und den Eigenschaften liegt Kohlensäure-äthylenester vor (Vorländer<sup>\*)</sup>: Schmp. 39°, Sdp. 238°.

Das Bromid (7 g) wurde vom überschüssigen Brom mit Lauge befreit, mit geschmolzenem Calciumchlorid getrocknet und destilliert, Sdp. 130—132°; farblos; riecht nach Äthylenbromid; als die Temperatur im Laboratorium auf 5—6° gefallen war, krystallisierte es restlos,  $d_4^{20} = 2.180$ .

0.1748 g Sbst.: 0.3884 g AgBr = 0.1484 g Br.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 85.09. Gef. Br 84.90.

<sup>\*)</sup> A. 280, 167 [1894].

Eigenschaften und Analyse zeigen, daß Äthylenbromid entstanden ist. Außerdem wurden  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  festgestellt.

An Gasen wurden bei der Zersetzung von 4.38 g des Esters folgende Mengen gefunden:

Gewicht des Destillats 1.5 g, des  $\text{CO}_2$  1.7 g (Vol. 860 ccm), des  $\text{CO}$  0.41 g (Vol. 300 ccm), des  $\text{C}_2\text{H}_4$  0.42 g (Vol. 320 ccm).

Gewicht des Rückstands in dem Kölbchen . . . 0.18 g

Gesamtgewicht der Zersetzungsprodukte . . . 4.21 »

Gewicht des gewonnenen Esters . . . 4.38 »

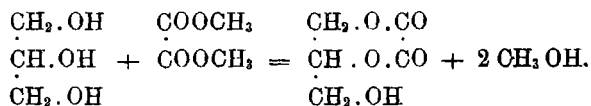
---

Differenz 0.17 g.

Nach diesen Angaben kann man leicht die Mengen des Esters, die nach jeder der obengenannten Richtungen zersetzt werden, annähernd bestimmen. Nach der Menge des  $\text{C}_2\text{H}_4$  kann leicht die Menge des Esters ermittelt werden, die in der ersten Richtung, d. h. unter Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{CO}_2$  sich zersetzt. Der Menge von 0.42 g Äthylen entsprechen 1.32 g  $\text{CO}_2$ . Daraus ergibt sich die Menge von 1.74 g  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ . Die übrigen 0.32 g  $\text{CO}_2$  und die entsprechende Menge  $\text{CO}$  (0.25 g) wurden wahrscheinlich durch die Zersetzung des Esters nach der III. Richtung erhalten. Die Menge des Esters, der nach der III. Richtung zersetzt wird, beträgt 1.07 g.

Die Restmenge des Esters (1.22 g) muß anscheinend nach der zweiten Richtung zersetzt werden<sup>9)</sup>. So wurden die Prozentzahlen, die in dem ersten Abschnitte dieser Arbeit angeführt sind, erhalten.

Was das Glycerin anbetrifft, so wurden nur vorläufige Versuche unternommen. Zur Darstellung des noch unbekannten Oxalsäure-glycerylesters wurden Dimethyloxalat und Glycerin (in kleinem Überschuß) angewandt.



Die Reaktion wurde ebenso wie bei der Gewinnung des Äthylenoxalates ausgeführt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Glycerins wurde eine harte, glasartige Substanz erhalten, die in gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich war.

0.1371 g Subst.: 0.2073 g  $\text{CO}_2$ , 0.0490 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2457 g Subst.: 0.3742 g  $\text{CO}_2$ , 0.0908 g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5$ . Ber. C 41.09, H 4.11. Gef. C 41.24, 41.51, H 3.93, 4.11.

Diese Zahlen entsprechen den für Oxalsäure-glycerilester berechneten. Die Substanz zersetzt sich und schmilzt bei 220—225°. Bei der Zersetzung bildet sich Allylalkohol. Die entweichenden Gase bestehen aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$ .

Der Rest, der nach der Zersetzung eine dicke, braune Masse vorstellte, und in welchem die Anwesenheit des Kohlensäure-glycerylesters angenommen wurde, wurde der Destillation im Vakuum unterworfen. Das Destillat bestand hauptsächlich aus einer bei 225—230° (5 mm) siedenden Fraktion, die sich zu einer dicken, schwer-

<sup>9)</sup> Einen Mangel an  $\text{CO}$  kann man dadurch erklären, daß die Gase, welche im Zersetzungsapparat (Inhalt 180 ccm) geblieben waren und hauptsächlich aus  $\text{CO}$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  bestanden ( $\text{CO}_2$  wurde von der  $\text{KOH}$ -Lösung aufgenommen), nicht in Betracht gezogen wurden.

beweglichen Flüssigkeit kondensierte. Ob diese Flüssigkeit Kohlensäure-glycerylester vorstellt, werden weitere Versuche zeigen.

Zum Schlusse spreche ich meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. N. J. Demjanow, der meine Arbeit geleitet und mit seinem Rat gefördert hat, meinen tief empfundenen Dank aus.

Moskau, den 6. Mai 1923.

---