

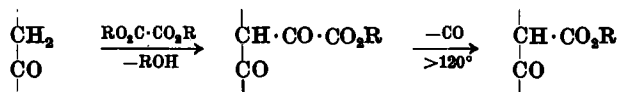
266. Roland Mayer: Synthesen mit Dicarbonsäuren, XIV. Mitteil.¹⁾: Zur Decarbonylierung der Oxalylsäureester

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Leipzig]

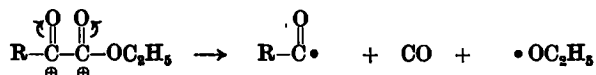
(Eingegangen am 30. August 1955)

Der radikalische Mechanismus der thermischen Decarbonylierung wird durch Untersuchungen in der Reihe Oxalsäure, Essigsäure, Oxaleessigsäure gestützt und der Nachweis erbracht, daß Cyclopentanon-oxalylsäureester nicht am Ringcarbonyl enolisieren und deswegen thermostabil sind.

Die aus der Umsetzung des Oxalsäure-diäthylesters mit Ketonen oder Carbonsäureestern resultierenden²⁾ β -Carbonyl-oxalylsäureester sind thermolabil und spalten oberhalb 120° Kohlenmonoxyd ab³⁾.



Eine Erklärung findet diese eigenartige Decarbonylierung in der besonderen Stellung zweier Carbonylgruppen²⁾, da die stark elektronenaffinen Sauerstoffatome an beiden C-Atomen einen Elektronenunterschub hervorrufen.



Führt man dem System, etwa durch Erwärmen, Energie zu, so strebt es nach einer Stabilisierung der Elektronenanordnung, die durch eine radikalische CO-Abspaltung erfolgen kann, wobei sich die radikalischen Bruchstücke zum CO-ärmeren Ester vereinigen.

Im Falle der Brenztraubensäure konnten M. Calvin und R. M. Lemmon⁴⁾ zeigen, daß die abgespaltene CO-Gruppe dem Carboxyl entstammt. Verläuft diese thermische Decarbonylierung wirklich über einen radikalischen Mechanismus und hat sie ihre Ursache in einer elektronischen Spannung, so müssen ultraviolettes Licht und Wärme diese Spaltung begünstigen und stark elektronenaffine Substituenten in unsymmetrischer Anordnung den Spannungszustand erhöhen. Demnach sollten nicht nur Oxalylsäureester, sondern auch Carbonylverbindungen ähnlicher Elektronenspannung zu decarbonylieren sein. Wir haben diese Theorie an zahlreichen Beispielen bestätigt gefunden, von denen die hier interessierenden in Tafel 1 aufgeführt sind.

Oxalsäure, Essigsäure, Halogenessigsäuren und α -Ketosäuren zerfallen beim Erwärmen bekanntlich primär in Kohlendioxyd, wobei carboxyl-

¹⁾ XIII. Mitteil.: R. Mayer, Chem. Ber. 88, 1853 [1955], voranstehend.

²⁾ Vergl. H. Henecka: Chemie der β -Dicarbonylverbindungen, Springer-Verlag; Berlin, Göttingen, Heidelberg 1950.

³⁾ W. Wislicenus, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 1093 [1894].

⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 69, 1232 [1948].

wasserstofflockernde elektronegative Reste (z. B. Halogen) die Decarboxylierung begünstigen. Nur unter ausgesprochenen Krack-Bedingungen wird daher in dieser Reihe Kohlenmonoxyd zu beobachten sein. Gleiches gilt für das symmetrische Oxalylchlorid und für symmetrische Oxalsäureester.

Tafel 1. Beschleunigung der Decarboxylierung durch Aluminiumchlorid und UV-Bestrahlung

	Primärspaltung	Spalttemperatur	Beschleunigung durch	
			AlCl ₃	UV-Bestrahlung *)
HO ₂ C·CO ₂ H ⁵⁾	CO ₂		—	+ ⁵⁾
RO ₂ C·CO ₂ R	merklich	» Sdp.	—	—
	CO			
ClCO·COCl ^{6, 7)}	CO	600°	+	?
BrCO·COBr ⁷⁾	CO	200°	+	explosionsartiger Zerfall
RO ₂ C·COCl ⁸⁾	CO	200°	+	+
CH ₃ ·CO ₂ H	CO ₂		—	
ClCH ₂ ·CO ₂ H			—	
CH ₃ ·COCl	CO	> 300°	?	+
CCl ₃ ·COCl ^{9, 10)}	CO	200°	+	+
R·CH ₂ ·CO·CO ₂ H	CO ₂		—	
RO ₂ C·CH ₂ ·CO·CO ₂ R ^{11, 12)} .	CO	> 165°	—	+
CO ₂ R				
CH·CO·CO ₂ R ¹³⁾	CO	120–160°	—	+
R'				

*) Die Bestrahlung erfolgte mittels eines Analysen-Quarzschecksilberbrenners. Filter folgender Durchlässigkeit:

Wellenlänge	400	375	350	325	300	320 mμ
Durchlässigkeit	10	78	88	70	20	10%

Sobald jedoch Carbonylverbindungen mit induktiven Störstellen vorliegen, ist eine mehr oder weniger glatte Decarboxylierung zu bemerken. Intensive UV-Bestrahlung begünstigt bei schon spaltbereiten Verbindungen in den von uns untersuchten Fällen die Decarboxylierung. Bereits H. Staudinger⁶⁾ hatte festgestellt, daß Oxalylchlorid bei Zugabe von Aluminiumchlorid schon bei schwachem Erwärmen in CO und Phosgen zerfällt. Das erklärt sich offensichtlich durch Störung der Symmetrie infolge einseitiger Komplexbildung²⁾ und ist nach Tafel 1 nicht nur dem Oxalylchlorid eigen. Unter diesen Bedingungen scheint ein ionischer Reaktionsablauf wahrscheinlich. Daß darüber hinaus auch noch andere Faktoren bedeutsam sein können, geht aus der relativ

⁵⁾ M. Berthelot, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 158, 1791 [1914]; vergl. 152, 262 [1911]. ⁶⁾ H. Staudinger, Ber. deutsch. chem. Ges. 41, 3563 [1908].

⁷⁾ H. Staudinger u. E. Anthes, Ber. deutsch. chem. Ges. 46, 1431, 1435 [1913].

⁸⁾ G. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. ital. 27, I, 32 [1896].

⁹⁾ Vergl. M. Delacre, Bull. Acad. roy. Belgique 1902, 189.

¹⁰⁾ J. Böeseken, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 29, 85 [1910].

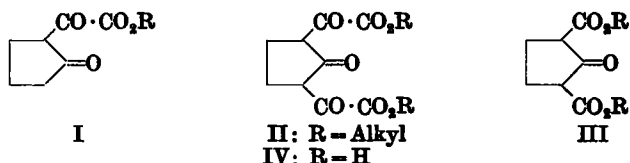
¹¹⁾ D. L. Watson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 108, 132.

¹²⁾ Société Chimique des Usines du Rhône, Dtsch. Reichs-Pat. 427856; C. 1926 I, 3629. ¹³⁾ W. Treibs u. R. Mayer, Chem. Ber. 85, 615 [1952].

leichten Zerfallsbereitschaft des Oxalylbromids und der Decarbonylierung verschiedener Ringketone hervor, bei denen offensichtlich sterische Faktoren (großvolumige Bromatome, Ringspannung) beteiligt sind. Auf die besondere Struktur einiger Oxalylsäureester sei im folgenden eingegangen.

β -Carbonyl-oxalylsäureester

In Weiterführung unserer früher an Adipinsäure begonnenen Oxalester-Kondensationen beschäftigten wir uns mit Oxalylsäure-Derivaten des Cyclopentanons. Setzt man Cyclopentanon und Oxalsäure-diäthylester mit geeigneten Kondensationsmitteln um, so entstehen Cyclopentanon-mono-oxalylsäureester¹⁴⁾ und -dioxalylsäure-diester¹⁵⁾ (I und II), die beide außerordentlich thermostabil sind.



Diese Stabilität ist umso überraschender, als analoge 6-Ring-Derivate sehr leicht decarbonylieren^{2, 16)}. So konnten G. A. R. Kon und D. L. Nandi¹⁷⁾ aus der Dioxalylsäure-Verbindung des Cyclohexanons durch CO-Abspaltung Cyclohexanon-dicarbonsäureester erhalten. Wir suchten daraufhin nach extremen Spaltbedingungen für den Cyclopentanon-dioxalylsäure-diester (II), um auf diese Weise zum Cyclopentanon-(2)-dicarbonsäure-(1.3)-diester (III) zu gelangen, dessen Bedeutung in der von uns erkannten Möglichkeit des schrittweisen Ersatzes beider beweglicher H-Atome durch Alkalimetall liegt¹⁸⁾. Bei keinem dieser Versuche war der Ester III oder eine definierte CO-Abspaltung nachweisbar (Glaspulver, Bimsstein, UV-Bestrahlung). Erst oberhalb 280° trat eine tiefgreifende Zersetzung des Esters II, doch keine ausgesprochene Decarbonylierung ein. Verdünnte Alkalilauge verseift die Dioxalylsäure-Verbindung II zur tiefgelben und ebenfalls überraschend thermostabilen freien Säure IV, die schon S. Ruhemann¹⁵⁾ isolierte, und die erst weit oberhalb des Schmp. in CO₂ und CO zerfällt, wobei ein evtl. in Analogie zu anderen α -Ketosäuren auftretender Aldehyd nicht nachzuweisen ist.

Beim Verseifen des Esters II mit 30-proz. alkoholischer Kalilauge erfolgt Abspaltung der Oxalylsäurereste unter Bildung des schon von O. Wallach¹⁸⁾



¹⁴⁾ A. Kötze, A. Bieber u. P. Schüler, Liebigs Ann. Chem. **348**, 111 [1906].

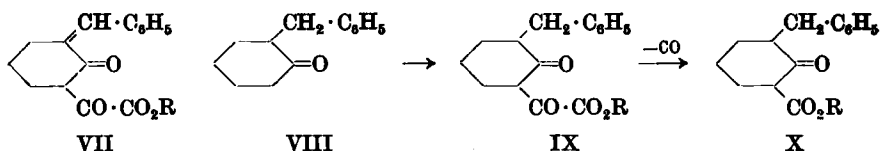
¹⁵⁾ S. Ruhemann, J. chem. Soc. [London] **101**, 1732 [1912].

¹⁶⁾ Vergl. Liebigs Ann. Chem. **342**, 306 [1905]; **350**, 204 [1906]; **358**, 198 [1908]; V. Prelog u. W. Hinden, Helv. chim. Acta **27**, 1856 [1944].

¹⁷⁾ J. chem. Soc. [London] **1933**, 1628. ¹⁸⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 2963 [1896].

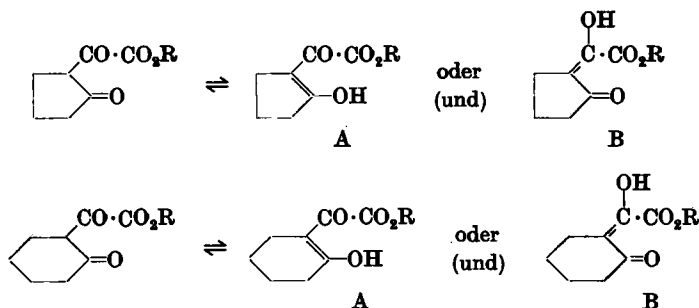
direkt aus Cyclopentanon erhaltenen 1-Cyclopentyliden-cyclopentanons-(2) (V).

Auch analoge 5-Ring-Derivate, wie α -Hydrindon- β -oxalylsäure-ester¹⁹⁾, sind im Gegensatz zu entsprechenden 6-Ring-Derivaten thermostabil. Daß jedoch auch nicht alle Cyclohexanon-oxalylsäureester spaltbar sind, konnte H. Henecka²⁰⁾ an der Verbindung VI zeigen. Wir überprüften daraufhin aus gleich noch zu behandelnden theoretischen Gründen die Oxalylsäure-Verbindung des Monobenzal-cyclohexanons, die ebenfalls in α,β -Stellung zum Ringcarbonyl eine Doppelbindung trägt. Dieser Oxalylsäureester VII war leicht aus Monobenzal-cyclohexanon und Oxalester darstellbar und erwies sich als stabil.



Dagegen decarboxylierte Benzyl-cyclohexanon-oxalylsäureester (IX) normal durch einfaches Erhitzen, wobei der β -Ketosäureester X in 50-proz. Ausbeute zu isolieren war. Das Benzyl-cyclohexanon (VIII) konnte, ähnlich wie wir das schon beim Cyclopentanon beschrieben hatten¹⁾, fast quantitativ aus der Monobenzal-Verbindung durch Hydrieren erhalten werden.

Wie erklärt sich nun diese an einigen Beispielen aufgezeigte unterschiedliche Decarboxylierungstendenz? Offensichtlich unterliegen alle β -Carbonyl-oxalylsäureester der Keto-Enol-Tautomerie, wobei einmal das Carbonyl der Oxalylsäuregruppe, zum anderen das Ringcarbonyl enolisieren könnte:



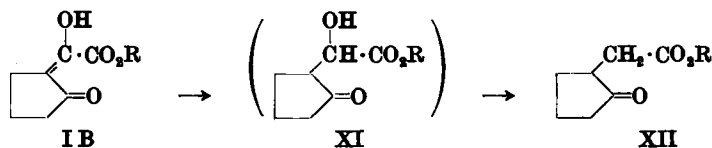
Erfahrungsgemäß setzt der 5-Ring einer Doppelbindungsverlegung in das Innere des Ringes (etwa durch Enolisierung) einen derartigen Widerstand entgegen, daß bei einer möglichen Konkurrenzreaktion die Enolbildung außerhalb des Ringes erfolgt. Daß dies beim 6-Ring nicht in dem Maße der Fall ist

¹⁹⁾ H. Leuchs u. G. Kowalski, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2288 [1925].

²⁰⁾ Chem. Ber. 81, 205 (Fußnote) [1948].

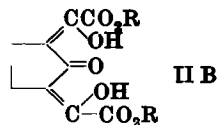
wie beim 5-Ring, geht aus zahlreichen Beispielen²⁾, insbesondere aus der hohen Enolisierung der entsprechenden 6-Ring-Derivate^{2, 21, 22)} hervor. Hier scheint vielmehr eine semicyclische Doppelbindung weniger begünstigt zu sein.

Verläuft die thermische Spaltung nun nach dem anfangs erörterten Mechanismus, so sollte beim 5-Ring die ringenolisierte Form A die thermolabile sein, da hier die Doppelbindung im 5-Ring Spannung hervorruft, und die für die Decarbonylierung verantwortlichen positiven Teilladungen an beiden Ketten-C-Atomen besonders ausgeprägt sind. Danach sollte aber der nicht spaltbare Cyclopentanon-oxalylsäureester vollständig in der Enolform B (erstarrtes Gleichgewicht), der spaltbare Cyclohexanon-oxalylsäureester zu mindestens teilweise in der Enolform A vorliegen. Die von uns durchgeführten Hydrierversuche sprechen ebenfalls zu Gunsten dieser Theorie und beweisen, daß zumindestens der Cyclopentanon-oxalylsäureester (I) der Formel B entspricht, da bei seiner Hydrierung unter schonenden Bedingungen das Ringcarbonyl nicht verändert wird und damit nicht enolisiert sein kann. Das gebildete Primärprodukt XI spaltet Wasser ab und ist in Cyclopentanon-*o*-essigsäure-äthylester (XII) überzuführen, der schon mehrfach auf anderem Wege dargestellt worden ist²³⁾.



Danach scheint die Annahme berechtigt, daß alle nicht decarbonylierbaren 5-Ring- β -Carbonyl-oxalylsäureester in der Enolform B reagieren. Daß trotzdem der Oxalylsäureester II B nicht wie das entsprechende Acetonanaloge unter Wasserabspaltung cyclisiert werden kann¹⁵⁾, ist sterisch bedingt.

Nach den IR-Spektren, die in anderem Zusammenhang ausgewertet werden, sind zusätzlich Wasserstoffbrücken wahrscheinlich. Über Versuche zur Umwandlung der Enolform B in A wird in einer späteren Mitteilung berichtet.



Für die Überlassung von Ausgangsmaterialien sind wir den Leuna-Werken, Merseburg, zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Cyclopentanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylester (I): 23 g Natrium wurden in überschüssigem absol. Äthanol gelöst und in die Äthylat-Lösung ein Gemisch von 90 g Cyclopentanon und 146 g Oxalsäure-diäthylester unter Rühren und anfänglicher Außenkühlung eingetropf. Der erstarrte Kolbeninhalt blieb, nachdem er noch einige Minuten auf dem Wasserbad erhitzt wurde, über Nacht stehen. Nach Versetzen mit

²¹⁾ G. Schwarzenbach u. E. Felder, *Helv. chim. Acta* **27**, 1059 [1944].

²²⁾ W. Dieckmann, *Liebigs Ann. Chem.* **317**, 60 [1901]; *Ber. dtsh. chem. Ges.* **55**, 2470 [1921]; R. Schreck, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 1881 [1941].

²³⁾ A. Kötze, *Liebigs Ann. Chem.* **350**, 235 [1906]; vergl. W. Treibs, R. Mayer u. M. Madejski, *Chem. Ber.* **87**, 356 [1954].

Eis-Schwefelsäure, Ausäthern, Reinigen und Abdampfen des Äthers konnte der Oxalylsäureester I nach mehrmaligem Rektifizieren bei 130–131°/3 Torr als blaßgelbes Öl isoliert werden. Ausb. 77 g (42% d.Th.). Gibt in alkohol. Lösung tief-rotbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Der Ester dunkelt nach einigen Tagen nach.

$C_9H_{12}O_4$ (184.2) Ber. C 58.69 H 6.57 Gef. C 58.42 H 6.37

Weitere Identifizierungen durch Überführen in den Dioxalylsäure-diester II mit Oxalsäure-diäthylester.

Cyclopentanon-(2)-dioxalylsäure-(1.3)-diäthylester (II): a) Wie vorstehend, doch diesmal unter Zugabe der doppelten Gewichtsmenge Oxalsäure-diäthylester und Verwendung von 84 g Cyclopentanon. Der Reaktionskolben wurde dauernd von außen mit Eis gekühlt. Nach Ansäuern mit verd. Schwefelsäure kristallisierte die rohe Dioxalylsäure-Verbindung II aus und konnte abgefrittet werden. Ausb. 195 g (69% d.Th.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther. Aus Äthanol unter Verlusten umzukristallisieren, besser aus Xylol. Schmp. 114.5–115° (korr.).

$C_{13}H_{16}O_7$ (284.3) Ber. C 54.93 H 5.67

Gef. C 54.72, 54.87 H 5.28, 5.35

Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Gibt tiefrotbraune Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Löst sich mit tiefroter Farbe in Alkalien, jedoch nicht in Natriumcarbonatlösung. Bei der in der Wärme erfolgten Oxydation von 5 g mit 16-proz. Salpetersäure kristallisieren nach dem Erkalten 2.5 g Oxalsäure aus.

b) Äquimolare Mengen Oxalsäure-diäthylester und Cyclopentanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylester (I) wurden in eine absol. äther. Aufschlämmung der berechneten Menge trockenen Natriumäthylats unter Außenkühlung eingetropt und das Gemisch etwa 8 Stdn. sich selbst überlassen. Nach Abziehen des Äthers i.Vak. fiel die Dioxalylsäure-Verbindung II aus der angesäuerten Lösung in gelben Kristallen aus. Rohausb. nahezu 100% d.Theorie. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 114.5–115° (korr.). Identifizierung durch Misch-Schmelzpunkt.

Cyclopentanon-(2)-dioxalylsäure-(1.3) (IV): Nach 1stdg. Verseifung von II mit 2 n KOH und Ansäuern der Lösung mit verd. Salzsäure. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmp. 208–210° (Zers.).

$C_9H_8O_7$ (228.2) Ber. C 47.38 H 3.53 Gef. C 47.12 H 3.27

1-Cyclopentyliden-cyclopentanon-(2) (V): 50g Cyclopentanon-(2)-dioxalylsäure-(1.3)-diäthylester (II) wurden in überschüssige 30-proz. Kalilauge, der die Hälfte des Volumens Methanol zugesetzt wurde, eingetragen. Die sich schlagartig dunkelrot färbende Lösung erwärmte sich von selbst und reagierte einige Minuten (unter Farbaufhellung) stürmisch weiter. Das jetzt gelbgefärbte Gemisch wurde noch 20 Min. auf dem Wasserbad erwärmt, die erkaltete Lösung mit Wasser verdünnt, angesäuert und ausgeäthert. Aus dem Ätherrückstand fiel das bei 108–109°/4 Torr siedende Keton V als blaßgelbe, intensiv minzig riechende Flüssigkeit an.

Oxim: Fast farblose Nadeln aus Methanol, Schmp. 125.5° (korr.).

$C_{10}H_{15}ON$ (165.2) Ber. N 8.48 Gef. N 8.52

Thiosemicarbazon: Schmp. 227–228° (Zers.).

1-Benzal-cyclohexanon-(2)²⁴: 6 Mole Cyclohexanon wurden in 350 ccm Äthanol und 350 ccm 2 n NaOH gelöst und dazu langsam (!) unter Rühren eine alkohol. Lösung von 212 g Benzaldehyd eingetropt. Nach ca. 5 Stdn. wurde i.Vak. auf ca. $\frac{1}{3}$ eingengt und der Rückstand mit Wasser verdünnt. Das sich abscheidende Öl erstarrte nach einiger Zeit. Sdp.₂ 165–167°; Schmp. 54–54.5° (korr.). Aus Alkohol blaßgelbe Nadeln. Identifizierung durch Überführen in die Dibenzal-Verbindung. Misch-Schmp. 117.5–118°.

1-Benzal-cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(3)-äthylester (VII): 15 g Natrium wurden in 250 ccm absol. Äthanol unter Rückfluß gelöst, der überschüss. Alkohol i.Vak. völlig abgezogen, das Natriumäthylat in absol. Äther aufgeschlämmt und mit 95 g

²⁴) Vergl. D. Vorländer u. K. Kunze, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2078, 2081 [1926].

Oxalsäure-diäthylester versetzt. Darauf wurden in die klare Lösung 121 g 1-Benzal-cyclohexanon-(2) eingetragen, die Mischung $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten die tiefrot gefärbte Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert. Der ausfallende gelbe Niederschlag konnte aus viel Methanol umkristallisiert werden. Schmp. 118° (korr.). Ausb. 152 g (81% d.Th.).

$C_{17}H_{18}O_4$ (286.3) Ber. C 71.31 H 6.34 Gef. C 71.27 H 6.12

1-Benzyl-cyclohexanon-(2) (VIII): Eine Lösung von 50 g des vorstehend erhaltenen 1-Benzal-cyclohexanons-(2) in 300 ccm 90-proz. Methanol wurde in einer Schüttelbirne bei Anwesenheit von 5 g Palladium-Tierkohle bis fast zur theoret. Wasserstoffaufnahme hydriert (ca. 5 Stdn.). Nach Aufarbeitung der alkohol. Lösung fiel das flüssige fast farblose Keton VIII bei $128-129^{\circ}/3$ Torr an. Ausb. mindestens 90% d. Theorie.

$C_{13}H_{16}O$ (188.3) Ber. C 82.93 H 8.57

Gef. C 83.11 H 8.28 Mol.-Gew. 194 (Oximitration).

Benzalverbindung: Schmp. $128.5-129^{\circ}$ (korr.).

1-Benzyl-cyclohexanon-(2)-oxalylsäure-(3)-äthylester (IX): Aus 1-Benzyl-cyclohexanon-(2) (VIII) nach der Vorschrift für VII. Nach Ansäuern mit verd. Salzsäure wurde das sich abscheidende Öl in Äther aufgenommen, der Äther getrocknet und i.Vak. abgezogen. Der ölige Rückstand gab in alkohol. Lösung eine tiefrote Eisen(III)-chlorid-Reaktion und enthielt den rohen Oxalylsäureester IX.

1-Benzyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(3)-äthylester (X): Der rohe Oxalylsäureester IX wurde bei der Decarboxylierungstemperatur bis zur beendeten CO-Abspaltung erhitzt und die verbliebene Flüssigkeit i.Vak. fraktioniert. Sdp. des Carbonsäureesters X $156^{\circ}/2$ Torr. Gibt tiefviolette Eisen(III)-chlorid-Reaktion, löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in 4 n NaOH. Setzt aus Natriumcarbonatlösung kein Kohlendioxyd in Freiheit.

$C_{16}H_{20}O_3$ (260.3) Ber. C 73.82 H 7.74 Gef. C 74.09 H 8.00

Mol.-Gew. 256 ± 3 (Esterverseifung ber. auf Dicarbonsäuren).

Hydrierung des Cyclopentanon-(2)-oxalylsäure-(1)-äthylesters (I): 150 g Cyclopentanon-oxalylsäureester (I) wurden in 200 ccm absol. Äthanol gelöst, dazu das aus 10 g Legierung erhaltene frisch bereitete Raney-Nickel gegeben und bis zur beendeten Wasserstoffaufnahme (etwa 4 Stdn.) in einem Schüttelautoklaven hydriert. Anfangsdruck 110 at bei ca. 20° . Endtemperatur 165° . Am nächsten Morgen wurde die alkohol. Lösung filtriert, der Alkohol abgezogen und der Rückstand über Kaliumhydrogensulfat vorsichtig destilliert. Das vom Wasser befreite Destillat wurde dann in 90-proz. Äthanol gelöst und in einer Schüttelbirne mit Palladium-Tierkohle bis zur Wasserstoffsättigung nachhydriert. Aus der vom Katalysator befreiten alkohol. Lösung konnte der Cyclopentanon-(2)-essigsäure-(1)-äthylester (XII) bei $97^{\circ}/2$ Torr durch fraktionierte Vakuumdestillation abgetrennt werden. Ausb. 87 g (63% d.Th.); d_4^{20} 1.0527; n_D^{20} 1.4521.

$C_9H_{14}O_3$ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.28 H 8.03

Weitere Identifizierung über das 2.4-Dinitro-phenylhydrazon.