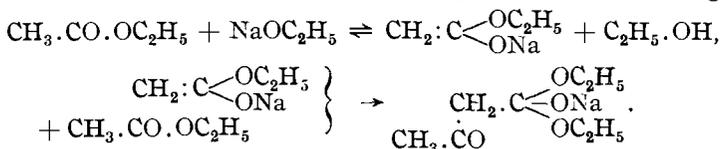


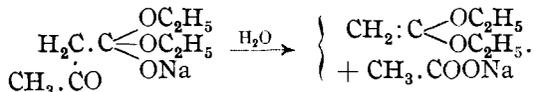
172. Helmuth Scheibler: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, I.: Über Kohlenoxyd-diäthylacetal, seine Darstellung aus Diäthoxy-essigsäure-äthylester, sowie aus Ameisensäure-äthylester.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 26. März 1926.)

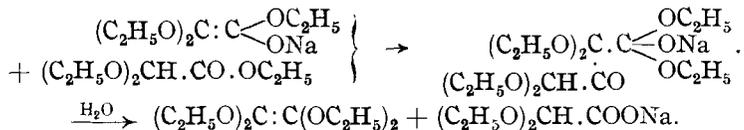
Die Aufklärung des Reaktionsverlaufes der Acetessigester-Synthese¹⁾ geht von folgender Beobachtung aus: Essigsäure-äthylester liefert mit Natrium bzw. Natriumäthylat ein Kondensationsprodukt, das mit verdünnten Säuren unter Bildung von Acetessigester zerfällt, das aber bei Behandlung mit Wasser, d. h. in verdünnt-alkalischer Lösung, die „Keten-acetal-Spaltung“ erleidet. Die Bildung des Kondensationsproduktes kommt in der Weise zustande, daß sich ein nicht enolisiertes Essigester-Molekül an ein Molekül „Essigester-enolat“ anlagert:



Bei der Behandlung mit Wasser wird das Kondensationsprodukt unter Bildung von Keten-diäthylacetal und Natriumacetat gespalten:



In gleicher Weise reagieren auch die anderen enolisierbaren Carbonsäure-ester, d. h. solche, bei denen ein Wasserstoffatom unmittelbar an das der Estergruppe benachbarte Kohlenstoffatom gebunden ist. Es lassen sich also die Homologen des Keten-diäthylacetals darstellen und zwar nicht nur solche, die an Stelle der Äthoxygruppen andere Alkyloxygruppen enthalten, sondern auch solche, bei denen die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome des Keten-diäthylacetals durch beliebige indifferente Gruppen ersetzt sind²⁾. Ausgehend vom Diäthoxy-essigsäure-äthylester war demnach die Bildung von Diäthoxy-keten-diäthylacetal zu erwarten:

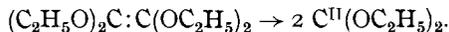


Es ist nun tatsächlich gelungen, diese Reaktion durchzuführen. Leider läßt aber die Ausbeute an ungesättigtem Acetal zu wünschen übrig, was seinen Grund nicht nur in der großen Flüchtigkeit des erhaltenen Körpers, sondern auch darin hat, daß der Diäthoxy-essigester in Gegenwart von Natriumäthylat nur zu einem geringen Bruchteile enolisiert wird; eine Erscheinung, die auch bei anderen Estern mit nur einem beweglichen Wasser-

¹⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. 55, 789 [1922]; H. Scheibler, Z. Ang. 36, 6 [1923].

²⁾ vgl. eine demnächst erscheinende Abhandlung über Keten-acetale.

stoffatom zu beobachten ist³⁾. Der bei der Verarbeitung von Diäthoxyessigester erhaltene Körper — im günstigsten Falle 1.6 g aus 70 g Ester — hat zwar die analytische Zusammensetzung des Diäthoxy-keten-diäthylacetals, $(C_2H_5O)_2C:C(OC_2H_5)_2$, doch muß er nach seinen physikalischen Eigenschaften als eine Verbindung mit dem halben Molekulargewicht angesprochen werden. Es ist also augenscheinlich eine Spaltung eingetreten, bei der das Diäthoxy-keten-diäthylacetal, das auch als Tetraäthoxyäthylen bezeichnet werden kann, unter Bildung von Kohlenoxyd-diäthylacetal oder Diäthoxy-methylen zerfällt:

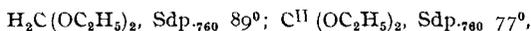


Dieser Zerfall entspricht völlig dem Verhalten des hypothetischen Di-kohlenoxyds, $OC:CO$, das, wie Staudinger und Anthes feststellten, jedesmal dort, wo seine Entstehung zu erwarten war, sofort unter Sprengung der Äthylen-Bindung in Kohlenoxyd übergeht⁴⁾.

Daß es sich um Kohlenoxyd-diäthylacetal handelt, ergibt sich schon aus dem niedrigen Siedepunkt, der unter normalem Luftdruck bei 77° liegt, während Diäthoxy-essigsäure-äthylester, $(C_2H_5O)_2CH.CO.OC_2H_5$, bei 199° und Glyoxal-tetraäthylacetal $(C_2H_5O)_2CH.CH(OC_2H_5)_2$, bei etwa 180° sieden. Vergleicht man hiermit die Siedepunkte von Essigester, Acetaldehyd-diäthylacetal und Keten-diäthylacetal, so ist für das hypothetische Diäthoxy-keten-diäthylacetal ein Siedepunkt in der Nähe von 160° zu erwarten:

$CH_3.CO.OC_2H_5$, Sdp.₇₆₀ 77°, $(C_2H_5O)_2CH.CO.OC_2H_5$, Sdp.₇₆₀ 199°, Sdp.₁₂ 75—77°.
 $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$, Sdp.₇₆₀ 104°, $(C_2H_5O)_2CH.CH(OC_2H_5)_2$, Sdp.₇₆₀ ca. 180°, Sdp.₁₂ 88—89°.
 $CH_2:C(OC_2H_5)_2$, Sdp.₇₆₀ 78°, $((C_2H_5O)_2C:C(OC_2H_5)_2)$, Sdp.₇₆₀ ca. 160°?

Der beobachtete Siedepunkt liegt dagegen sehr nahe bei demjenigen des Formaldehyd-diäthylacetals:



und zwar um 12° niedriger, ebenso wie Keten-diäthylacetal auch niedriger als das entsprechende gesättigte Acetal, das Acetaldehyd-diäthylacetal, siedet.

Um das zur Ermittlung der physikalischen Konstanten, vornehmlich des Molekulargewichtes, erforderliche Kohlenoxyd-acetal herzustellen, wäre die Verarbeitung größerer Mengen Diäthoxy-essigester, die schwer zu beschaffen waren, erforderlich gewesen. Es wurde daher zunächst versucht, einfachere Darstellungsverfahren aufzufinden.

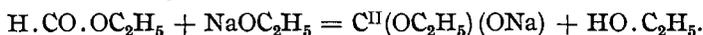
Ausgehend von den Estern der Ameisensäure ist es gelungen, nicht nur die Acetale des Kohlenoxyds, sondern auch weitere Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs in guter Ausbeute zu gewinnen. Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Entstehung des Kohlenoxyd-acetals aus einem Derivat der Essigsäure, also einem Abkömmling des Zweikohlenstoff-Systems unter Spaltung der Kohlenstoffkette, handelt es sich hier um die Darstellung aus einer monocarboniden Verbindung in einem weit durchsichtigeren Reaktionsverlauf.

³⁾ H. Scheibler und H. Friese, A. 445, 148 [1925]; H. Staudinger und P. Meyer, Helv. 5, 669 [1922].

⁴⁾ B. 46, 1426 [1913]. — Über Zerfalls-Erscheinungen bei Äthylen-Derivaten, insbesondere bei Ketenen vergl. H. Staudinger und R. Endle, B. 46, 1437 [1913].

Bisher sind bei der Einwirkung von Alkali-metallen, Alkali-amiden und Alkali-alkylaten auf die Ester der Ameisensäure nur Zersetzungsprodukte erhalten worden⁵⁾. Im Gegensatz hierzu wurde die Beobachtung gemacht, daß sich Ameisensäure-äthylester in ätherischer Lösung gegenüber Alkali-metallen und Alkali-amiden völlig analog den enolisierbaren Fettsäure-estern verhält.

So hat man mit Natrium- oder Kalium-Pulver dasselbe Reaktionsbild wie bei der Umsetzung einer ätherischen Lösung von Essigester mit diesen Metallen, die zur Bildung der „Ester-enolate“: Natrium- oder Kalium-Essigester führt⁶⁾. Auch mit Natrium-amid entwickelt Ameisensäure-ester in ätherischer Lösung bereits in der Kälte lebhaft Ammoniak. Augenscheinlich sind also die Ester der Ameisensäure gleichfalls enolisierbar. Während aber in diesen Fällen die Untersuchung des Reaktionsverlaufes durch die Bildung erheblicher Mengen von Nebenprodukten erschwert wird, führt die Umsetzung von Ameisensäure-äthylester mit Natriumäthylat in ätherischer Suspension zu einer einheitlichen Verbindung, die man als „Ameisensäure-äthylester-enolat“ oder „Natrium-Ameisensäure-äthylester“ bezeichnen könnte:



Es ist anzunehmen, daß sich zunächst ein Derivat der Ortho-ameisensäure durch Addition von Natriumäthylat an Ameisensäure-äthylester bildet; dieses zerfällt jedoch bereits bei Zimmertemperatur vollständig in „Ameisensäureester-enolat“ und Alkohol⁷⁾.

Während aber die Ester-enolate der anderen Fettsäure-ester sehr leicht zu Kondensationsreaktionen Veranlassung geben, indem 1 Mol. nicht enolisierter Fettsäure-ester sich an 1 Mol. Ester-enolat anlagert (s. o.), bleibt bei den Metallverbindungen des Ameisensäure-esters ein entsprechender Reaktionsverlauf aus. Infolgedessen gelingt es leicht, die Gesamtmenge des Natriumäthylats in „Natrium-Ameisensäureester“ umzuwandeln, indem durch wiederholtes Abdampfen der überschüssigen, flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches und erneute Behandlung mit Ameisensäure-ester dafür Sorge getragen wird, daß der bei der Reaktion abgespaltene Alkohol vollständig entfernt wird.

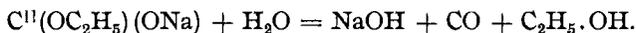
Das zurückbleibende Reaktionsprodukt bildet das Ausgangsmaterial für die weiteren Untersuchungen. Wie sich aus diesen ergibt, enthält die in farblosen Prismen kristallisierende salzartige Verbindung ein zweiwertiges Kohlenstoffatom. Um eine übersichtliche Nomenklatur der neuen Körperklasse zu ermöglichen, faßt man diese Verbindungen zweckmäßig als Derivate des „Methylens“, CH_2 , auf. Der Natrium-Ameisensäure-ester ist demnach als [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen zu bezeichnen. In völlig trockenem Zustande ist die Verbindung einige Zeit haltbar, doch erfolgt in Anwesenheit von feuchter Luft bald Zersetzung. Beim Eintragen in Wasser tritt hydrolytische Spaltung ein, und zwar entsteht hierbei aus 1 Mol. [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen genau 1 Mol. Natriumhydroxyd. Ferner ließ sich die Entwicklung von Kohlenoxyd nachweisen, während

⁵⁾ vergl. Beilstein, Handb. d. Organ. Chemie (4. Aufl.), II, S. 20.

⁶⁾ H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 388 [1920].

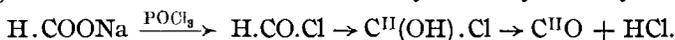
⁷⁾ vergl. H. Scheibler und H. Friese, A. 445, 145 [1925]; F. Adickes, B. 58, 1992 [1925].

Bildung von Ameisensäure-ester bzw. Natriumformiat nicht stattfind. Die Hydrolyse erfolgt also im Sinne folgender Reaktionsgleichung:

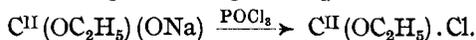


Durch dieses Verhalten unterscheidet sich [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen von den Ester-enolaten, die als hydrolytische Spaltprodukte stets die Ester und die Salze der betreffenden Säuren liefern⁸⁾. Es ist daher nicht angebracht, die Salze des Oxy-alkyloxy-methylens als Enolate der Ameisensäure-ester zu bezeichnen, da sie nicht in diese zurückverwandelt werden können; die freien Oxy-alkyloxy-methylene zerfallen vielmehr bei ihrer Bildung sofort in Kohlenoxyd und den betreffenden Alkohol, so daß eine Umlagerung in den Ameisensäure-ester nicht eintreten kann⁹⁾.

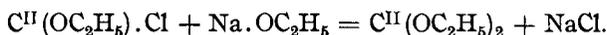
Die Überführung von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen in Kohlenoxyd-acetal (Diäthoxy-methylen) gelang auf folgendem Wege: Läßt man auf das in einer indifferenten Flüssigkeit suspendierte Salz unter Kühlung die Halogenide der Phosphorsäure, phosphorigen Säure oder schwefligen Säure einwirken — am günstigsten erwies sich die Verwendung von Phosphoroxychlorid —, so erfolgt Austausch der NaO-Gruppe gegen ein Chloratom, ohne daß Abspaltung von Kohlenoxyd eintritt. Dieses Verhalten der Salze des Oxy-äthoxy-methylens ist vor allem deshalb bemerkenswert, weil es im Gegensatz steht zu der bekannten Reaktion der ameisen-sauren Salze mit den erwähnten Chlorierungsmitteln. Denn im letzteren Falle zerfällt das wahrscheinlich zunächst entstandene Chlorid der Ameisensäure sofort unter Bildung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff. Man kann annehmen, daß das Formylchlorid unter dem katalytischen Einfluß von Chlorwasserstoff eine Umlagerung in die isomere Methylenverbindung erleidet, bei der nun die Hydroxylgruppe und ein Halogenatom sich an demselben Kohlenstoffatom befinden. Daß eine solche Verbindung sofort unter Abspaltung von Chlorwasserstoff zerfallen muß, ist eine allgemein beobachtete Erscheinung und steht auch in Übereinstimmung mit dem Verhalten des freien Oxy-äthoxy-methylens (s. o.):



Wenn dagegen [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen mit Phosphoroxychlorid reagiert, so entsteht Chlor-äthoxy-methylen, ein wenigstens in petrolätherischer Lösung beständiger Körper:



Die Isolierung des Chlor-äthoxy-methylens wurde bisher noch nicht versucht, doch ergibt sich seine Anwesenheit in dem erhaltenen Reaktionsgemisch aus der bereits in der Kälte erfolgenden Umsetzung mit Natriumäthylat, die zu Kohlenoxyd-diäthylacetal führt:



Unter Berücksichtigung der bei der Trennung von den Lösungsmitteln durch die große Flüchtigkeit bedingten Verluste ergibt sich, daß es sich bei

⁸⁾ H. Scheibler und J. Voß, B. 53, 388 [1920].

⁹⁾ [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen konnte auch bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumäthylat im Hochdruck-Autoklaven dargestellt werden. Die Beschreibung dieses Versuches erfolgt später.

den beiden Reaktionen, die vom [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen zum Kohlenoxyd-acetal führen, um glatt verlaufende Umsetzungen handelt¹⁰⁾.

Die Analysen des unter normalem Druck destillierten Kohlenoxyd-acetals ergaben zu geringe Werte sowohl für Kohlenstoff als auch für Wasserstoff. Dies deutet auf die Anwesenheit von Kohlenoxyd in den betreffenden Präparaten. Schon beim Erhitzen während des längere Zeit erfordernden Abdampfens des Lösungsmittels erleidet wahrscheinlich das Kohlenoxyd-acetal zum Teil einen Zerfall in Kohlenoxyd und Diäthyläther:



Während letzterer mit dem Vorlauf entfernt wird, bleibt ein Teil des Kohlenoxyds auch nach der Destillation noch im Kohlenoxyd-acetal gelöst. Erst durch mehrfache Destillation unter vermindertem Druck wurde das Kohlenoxyd-acetal in reinem Zustande erhalten.

Der Anwesenheit von Kohlenoxyd in dem unter normalem Druck destillierten Präparat ist auch die mehrfach beobachtete giftige Wirkung (es verursacht Kopfschmerzen) zuzuschreiben. Das reine Kohlenoxyd-acetal scheint weniger giftig zu sein. Es besitzt einen eigentümlichen, dumpfen Geruch, der auch noch bei starker Verdünnung deutlich wahrnehmbar ist.

Die unter Verwendung von Benzol als Lösungsmittel nach der kryoskopischen Methode ausgeführte Molekulargewichts-Bestimmung lieferte den endgültigen Nachweis für die angenommene Konstitution eines Methylenderivates. Ob bei tiefer Temperatur eine Assoziation zu Tetra-äthoxy-äthylen eintritt, soll noch untersucht werden. Auch die Dampfdichte-Bestimmung nach A. W. v. Hofmann entspricht den für Kohlenoxyd-acetal berechneten Werten.

Ein ganz besonderes Interesse beansprucht die refraktometrische Untersuchung des Kohlenoxyd-acetals¹¹⁾. Denn hierbei ergab sich eine so erhebliche Exaltation gegenüber den aus der Summenformel berechneten Werten, daß man am besten die bisher unbekannte Atomrefraktion des zweiwertigen Kohlenstoffs aus den beobachteten Daten und dem berechneten Werte für die beiden H_5C_2O -Gruppen bestimmt. So ergibt sich für die rote Wasserstofflinie: $C^{II} = 5.95$, während C^{IV} die Atomrefraktion 2.413 hat. Das ist eine Exaltation, die weit über die durch die doppelte und dreifache Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bewirkte hinausgeht; denn $C^{IV=}$ und C^{IV-} haben die Atomrefraktionen 3.256 bzw. 3.577^{12), 13)}.

Über das chemische Verhalten des Kohlenoxyd-acetals kann Folgendes mitgeteilt werden: Wie bereits erwähnt, erfährt es bereits beim Siede-

¹⁰⁾ Die hier beschriebenen Verfahren zur Darstellung von Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs sind zum D. R. P. angemeldet.

¹¹⁾ Über die Refraktion der Isonitrile vergl. Eisenlohr, Ph. Ch. **79**, 141 [1912]; K. H. Meyer, B. **54**, 1713 [1921].

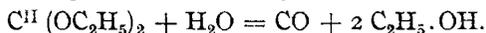
¹²⁾ $C^{IV=}$, die Hälfte des Wertes einer C = C-Bindung; C^{IV-} , die Hälfte des Wertes einer C - C-Bindung.

¹³⁾ Von anderen physikalischen Konstanten des Kohlenoxyd-acetals dürfte vor allem die Bestimmung der Verbrennungswärme erwünscht sein, da ja auch Kohlenoxyd gegenüber der Carbonylgruppe in Aldehyden und Ketonen eine abnorm hohe Verbrennungswärme hat; vergl. A. v. Weinberg, Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Braunschweig 1914 (Vieweg & Sohn), S. 10, ferner über die Verbrennungswärme der Carbylamine, Lemoult, C. r. **143**, 903 [1906]; vergl. auch K. H. Meyer, B. **54**, 1714 [1921].

punkt unter normalem Luftdruck, der bei 77° liegt, zum Teil eine Spaltung in Kohlenoxyd und Diäthyläther.

Gegenüber Natrium ist es völlig indifferent. Es kann daher durch Behandlung mit Natrium leicht von Alkohol-Spuren befreit werden, die bei der Vorbehandlung mit Chlorcalcium noch nicht entfernt worden waren. Diese Unempfindlichkeit gegenüber Alkalimetall bildet einen bemerkenswerten Unterschied gegenüber dem Verhalten des Keten-acetals¹⁴⁾.

Wasser und Alkalien wirken in der Kälte nur langsam auf Kohlenoxyd-acetal ein, dagegen erfolgt mit verd. Säuren leicht hydrolytische Spaltung unter Bildung von Kohlenoxyd und Alkohol:



Die Bildung von Kohlenoxyd konnte mit Palladiumchlorür nachgewiesen werden.

Gegenüber den beiden zum Nachweis einer ungesättigten Bindung gebräuchlichen Reagenzien: Brom, sowie soda-alkalischer Permanganat-Lösung verhält sich das Kohlenoxyd-acetal verschieden. Eine Brom-Lösung in Kohlenstofftetrachlorid wird auch im Sonnenlicht nach längerem Stehen nicht entfärbt¹⁵⁾, dagegen erfolgt mit Permanganat eine deutliche Oxydationswirkung, die allerdings langsamer als beim Keten-acetal eintritt. Ob hierbei Kohlensäure-diäthylester entsteht, soll noch untersucht werden, ebenso wie die vielleicht durch Wasserstoff-Addition zu erzielende Umwandlung in Formaldehyd-acetal.

Diese Untersuchungen sind deshalb von besonderem Interesse, weil wir über die Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs und ihr chemisches Verhalten noch sehr wenig unterrichtet sind. Zudem handelt es sich bei den bisher als Methylenderivate aufgefaßten Verbindungen ausschließlich um solche, deren zweiwertiges Kohlenstoffatom mit einem anderen zweiwertigen Element verbunden ist, z. B. beim Kohlenoxyd, der Knallsäure (Carbyloxim¹⁶⁾), der Blausäure und den Isonitrilen¹⁷⁾, oder sich in doppelter Bindung mit einem anderen Kohlenstoffatom befindet, wie das bei den „Acetyliiden“-Derivaten nach der Annahme von Nef der Fall ist¹⁸⁾. Ferner sind alle angeführten Verbindungen mit Ausnahme des Kohlenoxyds befähigt, in tautomeren Formen aufzutreten, und in der Tat konnte festgestellt werden, daß z. B. der Cyanwasserstoff in der Hauptsache aus dem Nitril der Ameisensäure, H.CN, besteht, dem eine geringe Menge Carbylamin, HN:C^{II}, beigemischt ist¹⁹⁾.

Im Kohlenoxyd-diäthylacetal liegt das erste Beispiel einer Verbindung vor, in der ein zweiwertiges Kohlenstoffatom mit zwei einwertigen Radikalen verbunden ist. Alle bisherigen Versuche, solche Methylenderivate zu isolieren, scheiterten an der großen Unbeständigkeit der Dialkyl- und

¹⁴⁾ H. Scheibler und H. Ziegner, B. **55**, 803 [1922].

¹⁵⁾ Auch Kohlenoxyd reagiert sehr träge mit Brom, vergl. v. Bartal, A. **345**, 345 [1906].

¹⁶⁾ vergl. H. Wieland, Ahrens-Herzsches Sammlung chemisch-techn. Vorträge, Bd. XIV, S. 385ff., Stuttgart 1909.

¹⁷⁾ Nef, A. **270**, 267 [1892], **280**, 291 [1894], **287**, 265 [1895].

¹⁸⁾ vergl. auch E. H. Ingold-Usherwood, Soc. **125**, 1528 [1924], **127**, 1199 [1925].

¹⁹⁾ K. H. Meyer und H. Hof, B. **54**, 1714 [1921]; E. H. Ingold-Usherwood, Soc. **121**, 1604 [1922].

Diaryl-methylene, die entweder sofort in Äthylen-Derivate übergehen, wie z. B. das Dimethyl-methylen, das bei der Zersetzung des Dimethylketens bei höherer Temperatur neben Kohlenoxyd entsteht²⁰⁾, oder unter Umlagerung stabile Körper mit vierwertigem Kohlenstoff liefern. Letzteres ist der Fall beim Diphenyl-methylen, das unter Wanderung zweier Wasserstoffatome Fluoren bildet²⁰⁾, sowie beim Phenyl-benzoyl-methylen, dem Zersetzungsprodukt des Phenyl-benzoyl-azomethylens, das sich in Diphenyl-keten umlagert²¹⁾.

Während also die Tetraalkyl- und Tetraaryl-äthylene keine Neigung zeigen, beim Erhitzen in die unbeständigen Dialkyl- bzw. Diaryl-methylene zu zerfallen, ist umgekehrt Tetraäthoxy-äthylen (Diäthoxy-keten-diäthylacetal) nicht existenzfähig, dagegen wohl das zugehörige Methylen-derivat: das Diäthoxy-methylen (Kohlenoxyd-diäthylacetal). Auf dieses verschiedenartige Verhalten der Äthylen-Derivate hat bereits Staudinger hingewiesen; er betont, daß „die Beständigkeit der Äthylenderivate vollständig von der Beständigkeit der sie zusammensetzenden Methylenverbindungen abhängt“²²⁾. Als Beispiel für unbeständige Äthylenderivate führt Staudinger die Ketene an, die bei höherer Temperatur in Kohlenoxyd und Methylen-derivate bzw. deren Umwandlungsprodukte gespalten werden, und im hypothetischen Di-kohlenoxyd (Bis-oxo-äthylen) haben wir den extremen Fall eines nicht existenzfähigen Äthylenderivates, dem das Kohlenoxyd (Oxo-methylen) als beständige Methylenverbindung gegenübersteht. Die Reihe der beständigen Methylen-derivate, deren zugehörige Äthylenverbindungen nicht existieren, erfährt nun durch das Kohlenoxyd-diäthylacetal eine wesentliche Ergänzung, und man kann nur die Vermutung aussprechen, daß sich noch weitere Verbindungen herstellen lassen, in denen das zweiwertige Kohlenstoffatom mit zwei einwertigen Radikalen verbunden ist. Die bisher angenommene außerordentliche Unbeständigkeit dissubstituierter Methylen-derivate ist nunmehr zu beschränken auf die Dialkyl- und Diaryl-methylene, und dem [Natriumoxy]-äthoxy-methylen, dem Chlor-äthoxy-methylen, sowie dem Diäthoxy-methylen werden zweifelsohne noch andere Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs folgen.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von Kohlenoxyd-diäthylacetal aus Diäthoxy-essigester.

Es wurden mehrere Versuche unter wechselnden Bedingungen ausgeführt; der folgende gab die beste Ausbeute an Kohlenoxyd-diäthylacetal.

Zu einer in einem leeren Vakuum-Exsiccator befindlichen ätherischen Suspension von Natriumäthylat (2 Mol.), die aus 18.4 g Natriumpulver und 36.1 g Alkohol frisch bereitet war, gab man 35.2 g (1 Mol.) Diäthoxy-

²⁰⁾ H. Staudinger und R. Endle, B. **46**, 1439 [1913]; H. Staudinger und O. Kupfer, B. **44**, 2194, 2201 [1911].

²¹⁾ G. Schroeter, B. **42**, 2345 [1909]; vergl. auch die Zersetzung des Diazo-bernsteinsäureesters, A. Darapsky, B. **43**, 1095 [1910].

²²⁾ H. Staudinger und O. Kupfer, B. **44**, 2195 [1911]; H. Staudinger und R. Endle, B. **45**, 1439 [1912].

essigester, verrührte die Masse zu einem dünnen Brei, ließ einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen, saugte die Hauptmenge des Äthers ab und bewahrte den verschlossenen, aber nicht evakuierten Exsiccator 16 Stdn. bei Zimmertemperatur auf. Das braungefärbte Reaktionsprodukt wurde nun mit wenig Äther verrührt, nochmals 35,2 g (1 Mol.) Diäthoxy-essigester zugegeben und der Äther durch Evakuieren verdampft. Das Verrühren mit Äther und Absaugen desselben wurde im Laufe des Tages noch einige Male wiederholt und dann die trocken gewordene Masse in eine Flasche mit Äther gebracht, die mit einer Kältemischung gekühlt wurde. Zur Zersetzung des Kondensationsproduktes wurden kleine Eisstücke eingetragen und zwischen durch umgeschüttelt. Durch Zugabe einer ausreichenden Menge Äther wurde die Abtrennung einer wäßrig-alkalischen Schicht herbeigeführt, die ätherische Lösung abgossen und die wäßrige Lösung im Extraktionsapparat völlig mit Äther ausgezogen. Zur Bindung des Alkohols wurden die vereinigten ätherischen Auszüge mit pulverisiertem Chlorcalcium geschüttelt, der Äther unter Verwendung einer hohen Fraktionierkolonne verdampft und das Kohlenoxyd-acetal schließlich an einem Kolonnenkölbchen destilliert. Die von 65–80° siedende Fraktion (1.6 g) wurde nochmals destilliert; die Hauptmenge hatte nun den Sdp.₇₆₀ 77°.

Das unter normalem Druck destillierte Präparat ergab bei der Elementaranalyse in einem Verbrennungsrohr von 2 m Länge einen Mindergehalt sowohl an Kohlenstoff als auch an Wasserstoff (Beimengung von Kohlenoxyd?).

0.2770 g Subst.: 0.5920 g CO₂, 0.2250 g H₂O.

C₈H₁₀O₂ (102.08). Ber. C 58.78, H 9.87. Gef. C 58.29, H 9.09.

Die refraktometrische Bestimmung lieferte folgende Werte:

$n_D^{23} = 1.41295$, $n_D^{25} = 1.41420$, $n_D^{28} = 1.42008$ ($d_4^{23} = 0.7503$) (das Präparat enthält wahrscheinlich Kohlenoxyd).

Im Geruch und dem chemischen Verhalten (Reduktionswirkung auf sodaalkalische Permanganat-Lösung und auf Palladiumchlorür-Lösung) erwies sich das Präparat als identisch mit dem aus Ameisensäure-ester dargestellten Kohlenoxyd-diäthylacetal (s. u.).

Darstellung von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen aus Ameisensäure-äthylester und Natriumäthylat.

Zu einer ätherischen Suspension von Natriumäthylat, die aus 23 g (1 At.) Natriumpulver unter 200 ccm Äther und 50 g (1.1 Mol.) absol. Alkohol frisch bereitet worden war, fügte man unter Kühlung und Umschütteln 74 g (1 Mol.) Ameisensäure-äthylester. Nach etwa 1/2 Stde. setzte unter Erwärmung die Bildung einer voluminösen Krystallmasse ein, die einen bedeutend größeren Raum als das angewandte Natriumäthylat einnahm. Von Zeit zu Zeit wurden weitere Mengen Äther zugegeben, so daß das Salz dauernd von Äther bedeckt blieb. Die Reaktionsmasse wurde 16 Stdn. vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt, dann in einen leeren Vakuum-Exsiccator gegossen und der Äther zusammen mit dem bei der Reaktion abgespaltenen Alkohol durch Evakuieren bei Zimmertemperatur verdampft. Letzterer war beim Öffnen des Exsiccators deutlich an seinem Geruche zu erkennen. Nach Verreiben mit 37 g (0.5 Mol.) Ameisensäure-ester wurde nochmals 16 Stdn. verschlossen stehen gelassen, und als nun der überschüssige Ester durch Absaugen entfernt worden war, blieb eine aus gut ausgebildeten, farblosen

Prismen bestehende Krystallmasse zurück, die, um sie vor Zersetzung zu schützen, unter Petroläther aufgehoben wurde. Die Ausbeute betrug 88 g oder 100% d. Th.; das Salz war ohne weitere Behandlung rein:

0.1010 g Sbst.: 0.0740 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Na}$ (96.0). Ber. Na 23.96. Gef. Na 23.72.

In Alkohol, Ameisensäure-äthylester, Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform ist die Substanz auch in der Wärme unlöslich. Mit Wasser erfolgt sofort Lösung unter hydrolytischer Spaltung; hierbei entsteht aus 1 Mol. des Salzes genau 1 Mol. Natriumhydroxyd.

0.8150 g, gelöst in 100 ccm Wasser; hiervon verbrauchten 10 ccm 7.9 ccm n_{10} -Salzsäure, entsprechend 0.0313 g NaOH (ber. 0.0310 g).

Der Rest der Lösung wurde mit überschüssiger Natronlauge $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, neutralisiert und wieder schwach alkalisch gemacht. Nach dem Kochen mit überschüssigem Quecksilberchlorid war beim Ansäuern mit Salzsäure keine Abscheidung von Kalomel bemerkbar. Bei der Hydrolyse wird also weder Natriumformiat noch Ameisensäure-ester gebildet.

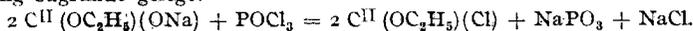
Etwa 2 g Natriumsalz wurden in einen kleinen Tropftrichter gebracht, ein Streifen mit Palladiumchlorür-Lösung getränkten Filtrierpapiers am Stöpsel befestigt, der Tropftrichter evakuiert und nun die zur Lösung des Salzes ausreichende Menge Wasser so vorsichtig eingesaugt, daß die Lösung den Papierstreifen nicht berührte. Nach einigen Stunden war eine Schwärzung desselben durch Ausscheidung von Palladium deutlich wahrnehmbar. Bei Wiederholung des Versuches mit der Abänderung, daß überschüssige, verd. Schwefelsäure zur Zersetzung des Salzes verwandt wurde, trat die Reduktionswirkung bedeutend schneller ein.

Das trockne Salz färbte sich beim Aufbewahren im verschlossenen Gefäß nach einigen Tagen gelb bis braun und hinterließ nun beim Lösen in Wasser eine geringe Menge eines braunen Rückstandes.

Darstellung von Kohlenoxyd-diäthylacetal aus [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen.

88 g frisch dargestelltes [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen wurden mit $\frac{1}{2}$ l Petroläther (Sdp. 30–37°) in eine Flasche von $1\frac{1}{2}$ l Inhalt gebracht, die mit einem Rückflußkühler verbunden war. Durch diesen wurden in kleinen Portionen allmählich 153.5 g (0.5 Mol.) Phosphoroxychlorid²³⁾ zugesetzt, während die Flasche gut geschüttelt wurde. Durch zeitweiliges Kühlen wurde die Reaktion gemäßigt. Nach 16-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur wurden 102 g (1.5 Mol.) Natriumäthylat in kleinen Portionen unter Eiskühlung durch den Kühler zugegeben und zwischendurch umgeschüttelt. Dann wurde nach abermaligem 16-stdg. Stehen bei Zimmertemperatur die mit Eis und Kochsalz gekühlte petrolätherische Lösung von den abgeschiedenen Salzen durch Absaugen getrennt und die Lösung mit gepulvertem Chlorcalcium geschüttelt, um Alkohol zu binden, der bei der Einwirkung von im Phosphoroxychlorid enthaltenen Chlorwasserstoff auf Natriumäthylat entstanden war. Dann wurde das Lösungsmittel unter Anwendung einer Kolonne abdestilliert und der Rückstand mit Natrium-Scheiben

²³⁾ Für die Umsetzung wurde folgende Reaktionsgleichung angenommen und der Berechnung zugrunde gelegt:



unter schwach vermindertem Druck (350–400 mm) destilliert. Hierbei ging das Kohlenoxyd-acetal bei 50–60° über. Bei nochmaliger Destillation über Natrium siedete es bei 56–57° unter 365 mm Druck. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 12.3 g.

Die Elementaranalyse wurde in einem Rohr von 2 m Länge ausgeführt; die Dauer der Verbrennung betrug 5 Stdn.

0.2225 g Sbst.: 0.4785 g CO₂, 0.1998 g H₂O.

C₅H₁₀O₂ (102.08). Ber. C 58.78, H 9.87. Gef. C 58.68, H 10.04.

Das Molekulargewicht wurde auf kryoskopischem Wege, sowie durch Ermittlung der Dampfdichte nach der Methode von A. W. v. Hofmann bestimmt: 0.1635 g Sbst. in 20.2 g Benzol: Δ 0.445.

C₅H₁₀O₂. Ber. Mol.-Gew. 102.08. Gef. Mol.-Gew. 91.

0.0700 g Sbst. gaben 101.7 ccm Dampf bei 40° über einer Quecksilbersäule von 633.5 mm. Barometerstand 759.5 mm (20°).

C₅H₁₀O₂. Ber. Mol.-Gew. 102.08. Gef. Mol.-Gew. 92.5.

$d_4^{20} = 0.7879$; $d_4^{15} = 0.7899$; hieraus $d_4^{14} = 0.7902$. — Bei 14° wurde gefunden: $n_D = 1.37834$, $n_D = 1.38023$, $n_D = 1.38504$, $n_D = 1.38896$.

	M _α	M _D	M _β	M _γ
Gef. CII (OC ₂ H ₅) ₂	29.81	29.94	30.28	30.55
Ber. 2 (O'C ₂ H ₅)	23.86	23.96	24.20	24.41
CII	5.95	5.98	6.08	6.14

Kohlenoxyd-diäthylacetal hat einen eigentümlichen, dumpfen Geruch; es löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, auch von Wasser wird es in erheblicher Menge aufgenommen.

Es muß über Natrium, dem gegenüber es völlig unempfindlich ist, oder besser in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden, da es in einer Flasche mit nicht ganz luftdichtem Verschuß schon nach 1–2 Wochen zum großen Teil hydrolytische Spaltung erlitten hatte, wie durch die auf Zusatz von Natrium eintretende Wasserstoff-Entwicklung festgestellt werden konnte. Die Hydrolyse erfolgt schnell mit verd. Säuren; kaltes Wasser und wäßrige Alkalien wirken nur langsam ein. Das bei der Hydrolyse abgespaltene Kohlenoxyd konnte auf folgende Weise nachgewiesen werden:

Ein Glasrohr mit Glashahn wurde etwa 1 cm vom Hahn entfernt abgeschmolzen. Nachdem evakuiert worden war, ließ man in den kleinen Hohlraum durch den Hahn zunächst eine schwach saure Palladiumchlorür-Lösung und dann etwa 0.05 g Kohlenoxyd-acetal einfließen und schloß den Hahn. Nach einigen Stunden trat Schwärzung durch Abscheidung von Palladium ein.

Mit einer Lösung von Brom in Chloroform erfolgt auch im Sonnenlicht keine Entfärbung; dagegen wird soda-alkalische Permanganat-Lösung nach einigem Stehen in erheblicher Menge reduziert.

Darstellung von [Natrium-oxy]-äthoxy-methylen aus Ameisensäure-äthylester und Natrium-amid und Überführung in Kohlenoxyd-diäthylacetal.

In einem mit Rückflußkühler verbundenen Rundkolben befanden sich 39 g (Mol.) gepulvertes Natrium-amid unter 200 ccm Äther. Hierzu ließ man allmählich 148 g (2 Mol.) Ameisensäure-äthylester zutropfen. Die Ammoniak-Entwicklung ging nicht so stürmisch von statten wie bei der Umsetzung von Essigester mit Natriumamid; es mußte bis zum Aufhören der

Gasentwicklung 8 Stdn. am Rückflußkühler gekocht werden. Das Reaktionsprodukt, eine weiße Masse ohne deutliche Krystallbildung, enthält außer dem Natriumsalz des Oxy-äthoxy-methylens noch stickstoff-haltige Verbindungen (Natrium-Formamid?). Es wurde in petrolätherischer Suspension mit Phosphoroxchlorid behandelt und dann Natriumäthylat zugegeben (s. o.). Die Ausbeute an Kohlenoxyd-acetal war nur gering, sie betrug nach einmaliger Destillation 0.5 g.

Bei der Ausführung der Versuche mit Diäthoxy-essigester unterstützten mich die HHrn. Dr. ing. H. Friese und W. Hübner, während ich mich der Hilfe von Hrn. Dr. ing. F. Rettig bei der vom Ameisensäureester ausgehenden Untersuchung erfreute.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft spreche ich für ihre Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

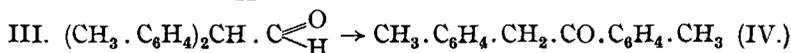
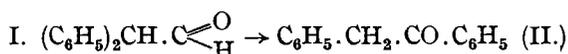
173. S. Daniloff und E. Venus-Danilova:

Die Isomerisation der disubstituierten Acetaldehyde zu Ketonen.

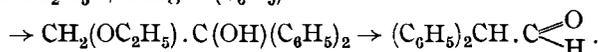
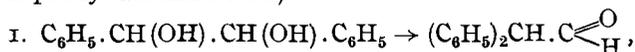
[Aus d. Chem. Laborat. d. Staatsuniversität zu Leningrad.]

(Eingegangen am 18. März 1926.)

Bereits in der Abhandlung über die Dehydratation des Phenyl-hydrobenzoin¹⁾ wurde die Vermutung ausgesprochen, daß verschiedene Aldehyde sich unter geeigneten Bedingungen in Ketone umzuwandeln vermöchten. In der voraufgegangenen Mitteilung²⁾ in diesen „Berichten“ wurde dann die Isomerisation der trisubstituierten Acetaldehyde gezeigt. An dieser Stelle sollen nunmehr einige Beispiele für die Isomerisation von disubstituierten Acetaldehyden — im besonderen des Di-*p*-tolyl-acetaldehyds und des Diphenyl-acetaldehyds — angefügt werden. Auch diese Aldehyde liefern sowohl beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure als auch bei der Einwirkung von gekühlter konz. Schwefelsäure mit guter Ausbeute Ketone. Bei der Zersetzung des Diphenyl-acetaldoxims und des Di-*p*-tolyl-acetaldehyd-Semicarbazons durch verd. Schwefelsäure entsteht überhaupt kein Aldehyd mehr, sondern ausschließlich das entsprechende Keton:



Der Diphenyl-acetaldehyd wurde auf zwei Wegen dargestellt: 1. durch Wasserabspaltung aus Hydro-benzoin mittels Oxalsäure und 2. nach der Methode von Béhal und Sommelet³⁾ aus Äthoxy-essigester über den β -Äthyläther des *asymm.* α, α -Diphenyl-äthylenglykols (1.1-Diphenyl-äthandiol-1.2):



¹⁾ S. Daniloff, *Ж.* 51, 109 [1919]. ²⁾ B. 59, 377 [1926].

³⁾ Bl. [3] 31, 300 [1904]; C. r. 138, 89 [1904].