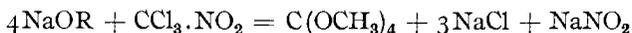


### 322. H. v. Hartel: Über Existenz und Darstellung des Orthokohlensäure-tetramethylesters.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für physikal. u. Elektrochemie, Berlin-Dahlem.]  
(Eingegangen am 1. Juli 1927.)

Bei einer gemeinsam mit L. Ebert ausgeführten Arbeit über Dipol-Momente von symmetrisch substituierten Verbindungen des Typus  $CR_4$  schien die Untersuchung des Orthokohlensäure-tetramethylesters,  $C(OCH_3)_4$ , besonders interessant, einerseits wegen des zu erwartenden, verhältnismäßig hohen Dampfdruckes, andererseits wegen der Isomerie zum Pentaerythrit. Der Ester ist aber in der Literatur, im Gegensatz zu den höheren Homologen, als nicht darstellbar angeführt<sup>1)</sup>.

Die Darstellung gelingt jedoch auch bei diesem Stoff nach der bei den höheren Estern bewährten Reaktion:



bei Verwendung von reinem Methylalkohol (Methanol) und besonders bei Beachtung des Umstandes, daß das Produkt sowohl in der resultierenden Salz-Lösung löslich als auch mit Methanol, sowie Äther erheblich flüchtig ist. Diese Verhältnisse erfordern gewisse Vorsichtsmaßregeln, deren Vernachlässigung diesen Stoff den älteren Beobachtern entzogen haben dürfte. Diese haben zwar (l. c.) die Bildung von  $NaCl$  und  $NaNO_2$  nachgewiesen, konnten aber keine neugebildeten Kohlenstoffverbindungen, wie  $CH_3 \cdot O \cdot CH_3$  o. ä., feststellen.

Zur Darstellung werden in einem mit Rückflußkühler verbundenem Kolben 80 g Na in großen Stücken unter Kühlung zu 500 g Methanol gebracht. Bevor sich noch alles Natrium aufgelöst hat, läßt man durch den Kühler 100 g Chlorpikrin,  $CCl_3 \cdot NO_2$ , welches mit Methylalkohol verdünnt ist, langsam zutropfen, wobei eine heftige Reaktion einsetzt. Es scheiden sich  $NaCl$  und  $NaNO_2$  ab, und die Flüssigkeit färbt sich gelb. Nachdem man das Gemisch noch ca. 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt hat, destilliert man mit einem guten Aufsatz den Methylalkohol ab, bis die Salzmasse fast trocken erscheint und der Ester an den Wänden des Kolbens sichtbar zurückdestilliert. Nach dem Abkühlen wird die Salzmasse mit Wasser in Lösung gebracht und 3-mal mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit  $CaCl_2$  wird der Äther abdestilliert und der Tetramethylester von dem in geringer Menge mitgebildeten, bei  $90^\circ$  siedendem, Kohlensäure-dimethylester,  $CO(OCH_3)_2$ , durch Fraktionieren getrennt. Es gehen aber immer noch ca. 2% unverbrauchtes Chlorpikrin mit über. Um das Destillat von diesen Resten zu befreien, wird es nochmals in Reaktion gebracht, indem man es mit einer kleinen Menge  $NaOCH_3$  einige Zeit stehen läßt, woraufhin nochmals fraktioniert wird.

Es ist vorteilhaft, den abdestillierten Methylalkohol und Äther zu einer zweiten Synthese zu verwenden. Aus dem restlichen Methylalkohol scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser ganz erhebliche Mengen Ester aus, die gleichfalls gewonnen werden können. Auch aus der erneuten Fraktionierung des Äthers erhält man einige Prozente Ester. Die Gesamtausbeute beträgt ca. 60% der theoretischen.

$C(OCH_3)_4$	Ber. C 44.1, H 8.83, $OCH_3$ 91.3.
$CO(OCH_3)_2$	„ „ 40.0, „ 6.7, „ 69.0.
Gef. „	44.2, „ 8.85, „ 89.3 <sup>2)</sup> .

Farblose, merklich flüchtige Flüssigkeit von campher-artigem Geruch; Schmp.  $-5.5^\circ$ ; Sdp.  $114^\circ$ ;  $d_{18.5}^{18.5} = 1.0232$ ;  $n_D^{18} = 1.3864$ ; Dielektrizitätskonstante 2.4.

<sup>1)</sup> B. Röse, A. 205, 254 [1880].

<sup>2)</sup> Für die Ausführung der  $OCH_3$ -Bestimmung im Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie möchten wir auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. K. Hess bestens danken.