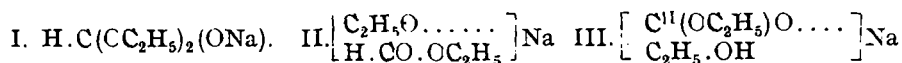


480. Helmuth Scheibler: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, IV. Mittel.: Über Natriumoxy-äthoxy-methylen.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 22. Oktober 1931.)

In einer vor einem Jahre erschienenen Mitteilung hat F. Adickes¹⁾ auf analytischem Wege den Nachweis erbracht, daß dem unter Atmosphären-Druck bei Zimmer-Temperatur dargestellten Einwirkungsprodukt von Ameisensäure-ester auf eine ätherische Suspension von Natrium-äthylat neben einer Anlagerungsverbindung beider Komponenten eine erhebliche Menge von krystallalkohol-haltigem Natriumäthylat beigemischt ist. Ameisensäure-ester erleidet nämlich durch Natriumäthylat leicht eine Spaltung in Kohlenoxyd und Alkohol²⁾. Auch die Angabe von Adickes, daß das Einwirkungsprodukt von Natriumäthylat auf Ameisensäure-ester nach längerem Erwärmen auf 40° im Vakuum nur noch aus einem Gemisch von Natriumäthylat und Natriumformiat besteht, kann ich bestätigen. Es ist daher wahrscheinlich, daß das früher³⁾ von mir auf Kohlenoxyd-acetal verarbeitete Präparat noch eine geringe Menge der ursprünglichen Anlagerungsverbindung enthalten hat. Wie Adickes gleichfalls zeigte, kann man diese bei 0° frei von krystallalkohol-haltigem Natriumäthylat erhalten, da bei tiefer Temperatur die Spaltung des Ameisensäure-esters in Kohlenoxyd und Alkohol nicht eintritt. Die Anlagerungsverbindung enthält auf 1 Mol. Natriumäthylat, auch wenn sie in Gegenwart von überschüssigem Ameisensäure-ester hergestellt wurde, nie mehr als 1 Mol. Ester gebunden. Es handelt sich entweder, wie Adickes ursprünglich formuliert hat, um Natriumoxy-diäthoxy-methan (I), um eine aus beiden Komponenten gebildete Molekülverbindung (II) oder um krystallalkohol-haltiges Natriumoxy-äthoxy-methylen (III).



Unter der Voraussetzung, daß die letztere Formel (III) der Verbindung zukommt, wurde versucht, durch Abspaltung von Alkohol das freie Natriumoxy-äthoxy-methylen herzustellen, z. B. durch längeres Aufbewahren über Chlorcalcium oder Phosphorsäure-anhydrid in einer Kohlenoxyd-Atmosphäre. Es wurde aber noch kein Präparat erhalten, das nach den Werten der Natrium- und der Ameisensäure-Bestimmung als reines Natriumoxy-äthoxy-methylen angesprochen werden konnte.

Veranlaßt durch die Schwierigkeit, die die Entfernung des Alkohols bereitete, wurde versucht, Kohlenoxyd mit alkohol-freiem Natrium-äthylat⁴⁾ in Reaktion zu bringen, um so zum Natriumoxy-äthoxy-methylen

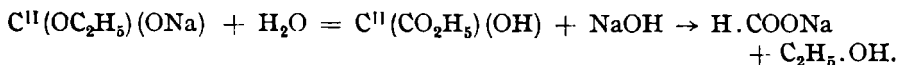
¹⁾ B. **63**, 3012 [1930]; vergl. auch A. E. Arbusow, B. **64**, 698 [1931].

²⁾ Geuter, Ztschr. Chem. **1868**, 655; vergl. auch Greiner, Ztschr. Chem. **1866**, 460.

³⁾ H. Scheibler, B. **59**, 1022 [1926], **60** 554 [1927].

⁴⁾ Über die Darstellung von Ameisensäure-ester durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf eine alkohol. Natriumäthylat-Lösung vergl. A. Stähler, B. **47**, 580 [1914]; Bad. Anilin u. Sodafabrik, Amer. Pat. 1572698 (C. **1926**, I 3628); Engl. Pat. 252848 (C. **1926**, II 2846); Dtsch. Reichs-Pat. 450122 (C. **1928**, I 408).

zu gelangen⁵⁾. Die Versuche wurden in einem Hochdruck-Autoklaven unter Drucken bis zu 80 Atm. bei 20° durchgeführt. Hierbei konnte allerdings nur eine Gewichtszunahme erreicht werden, die etwa 30% der zur vollständigen Bildung von Natriumoxy-äthoxy-methylen erforderlichen Menge ausmachte. Bei der Zersetzung mit Wasser entsteht nicht propionsaures Natrium. Auch wird nicht, wie früher von mir angegeben worden ist, Kohlenoxyd abgespalten. Der hydrolytische Zerfall führt vielmehr zu Natriumformiat und Alkohol:



Vielleicht hat bereits Berthelot⁶⁾ Natriumoxy-äthoxy-methylen in Händen gehabt. Er beschreibt eine durch Anlagerung von Kohlenoxyd an Natriumäthylat erhaltene Verbindung, der er den Namen „äthylameisensaures Natrium“ gab. Ferner erhielt er die entsprechende Bariumverbindung. Durch ihr Verhalten gegenüber Wasser, mit dem sie unter Bildung von Formiat und Alkohol reagieren, unterscheiden sie sich von den isomeren propionsauren Salzen.

Die Überführung des Natriumoxy-äthoxy-methylen in Kohlenoxyd-acetal bedarf einer erneuten Ausarbeitung nach den Erfahrungen, die bei Versuchen gemacht wurden, die vom Diäthoxy-essigester ausgingen⁷⁾. So ist der chemische Charakter des Kohlenoxyd-acetals, namentlich seine Polymerisationsfähigkeit durch Alkalien, neben der bereits bekannten Säure-Empfindlichkeit nun erst richtig erkannt worden. Es stellte sich heraus, daß es recht schwierig ist, die Reaktions-Bedingungen für die Bildung der aus Ameisensäure-ester zunächst entstehenden, unbeständigen Zwischenprodukte jedesmal innezuhalten. Scheinbar unwesentliche Änderungen im Arbeitsgange führten oft zu völligem Mißerfolg. Als erschwerender Umstand kam noch hinzu, daß kleine Mengen dieses leicht flüchtigen Körpers aus einer recht verdünnten Lösung in Petroläther isoliert werden mußten. Dies ist ohne erhebliche Verluste gar nicht möglich, und dann reichern sich bei der Fraktionierung die in dem Petroläther vorhandenen Anteile an höhersiedenden Kohlenwasserstoffen in dem das Kohlenoxyd-acetal enthaltenden Nachlauf an und verunreinigten die Präparate oft in erheblicher Menge.

Die früher angegebenen physikalischen Daten des Kohlenoxyd-acetals bedürfen der Nachprüfung, da nicht feststeht, ob die untersuchten und nach der Elementaranalyse auch scheinbar reinen Präparate frei von Ameisensäure-ester und Kohlenwasserstoffen waren.

Zur Gewinnung von Natriumoxy-äthoxy-methylen und weiterhin von Kohlenoxyd-acetal stellt man ersteres am besten nicht aus Ameisensäure-ester, sondern aus Kohlenoxyd und Natriumäthylat im Hochdruck-Autoklaven dar. Auch die weiteren Umsetzungen werden vorteilhaft unter Kohlenoxyd-Überdruck durchgeführt⁸⁾.

⁵⁾ vergl. Dissert. von E. Baumann: „Über Acetale des Kohlenoxyds“, Techn. Hochschule Berlin 1928, und H. Scheibler, Ztschr. angew. Chem. **40**, 1076 [1927].

⁶⁾ M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] **61**, 463 [1861]; Bull. Soc. chim. France [2] **5**, 1 ([1866], **8** 389 [1867], Jahresber. Chem. **1867**, 388; A. **147**, 124 [1868].

⁷⁾ vergl. Mitteil. V., die an anderer Stelle erscheint.

⁸⁾ Ich sehe mich zu dieser Mitteilung veranlaßt, da es mir aus wirtschaftlichen Gründen in abschbarer Zeit nicht möglich ist, die angedeuteten Untersuchungen durchzuführen.

Beschreibung der Versuche.

(Gemeinsam mit E. Baumann.)

Zu den Versuchen diente ein eiserner Hochdruck-Autoklav von $\frac{1}{2}$ l Inhalt, der mit einem Einlaß-Ventil und Manometer versehen war. Das Kohlenoxyd wurde aus einer Stahlflasche entnommen und in einem mit Chlorcalcium gefüllten Druckrohr getrocknet.

Versuch 1: 1 Mol. (68 g) frisch bereitetes, alkohol-freies Natriumäthylat wurde bei 20° 288 Stdn. der Einwirkung von Kohlenoxyd ausgesetzt, wobei der Druck durchschnittlich 80 Atm. betrug. Nach dem Öffnen des Autoklaven färbte sich die zunächst weiße Masse infolge von Autoxydation braun. Sie wurde mit Äther verrührt und dieser im Vakuum abgesaugt. Die Gewichtszunahme betrug 9 g.

Versuch 2: 1,5 Mol. (102 g) alkohol-freies Natriumäthylat wurden mit Äther bedeckt und 72 Stdn. bei einem Kohlenoxyd-Druck von etwa 60 Atm. im Autoklaven belassen. Nach dem Abdampfen des Äthers betrug die Gewichtszunahme 10 g. Dann verrührte man das Produkt wieder mit Äther und beließ es abermals 72 Stdn. im Autoklaven. Nach dem Absaugen des Äthers zeigte sich keine weitere Gewichtszunahme.

Für die Überlassung einer Stahlflasche mit Kohlenoxyd sprechen wir der I.-G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen unseren verbindlichsten Dank aus.

481. Helmuth Scheibler und Panta S. Tutundzitsch: Über den Reaktionsverlauf der Claisen-Darzensschen Glycidsäure-ester-Synthese (XIII. Mitteil. über die Metallverbindungen der Enolformen von Monocarbonylverbindungen).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.
(Eingegangen am 22. Oktober 1931.)

Bei verschiedenen, unter Kondensation von Estern mit Carbonylverbindungen verlaufenden Synthesen, z. B. der Acetessigester-Synthese¹⁾, der Claisenschen Zimtsäure-ester-Synthese²⁾, der Synthese von „Dicrotonsäure-ester“ und anderen Kondensationsprodukten ungesättigter Ester³⁾ sind Metallverbindungen der Enolformen von Carbonsäure-estern (Ester-enolate) als ein wesentlicher Faktor für das Zustandekommen der Reaktionen erkannt worden. Die naheliegende Übertragung auf die Glycidsäure-ester-Synthese aus Chlor-essigsäure-ester und verschiedenen Carbonylverbindungen war bereits Gegenstand einer vor mehreren Jahren ausgeführten Untersuchung⁴⁾. Zu ihrer Veröffentlichung gibt eine kürzlich erschienene Mitteilung von B. N. Rutowski und N. A. Dajew: „Über die Kondensation von Ketonen und Aldehyden mit Monochlor-essigsäure-estern⁵⁾“ Veranlassung. Diese Autoren untersuchen zunächst die Umsetzung von Chlor-essigester mit Acetaldehyd und Aceton als Beispielen aliphatischer Aldehyde und Ketone. Der hierfür angenommene Reaktionsverlauf, analog der Addition von Acetylen an Na-

¹⁾ H. Scheibler u. H. Ziegner, B. 55, 789 [1922]; H. Scheibler u. E. Marhenkel, A. 458, 1 [1927].

²⁾ H. Scheibler u. H. Friese, A. 445, 141 [1925].

³⁾ H. Scheibler, A. Emden u. R. Neubner, B. 63, 1557 [1930].

⁴⁾ vergl. Panta S. Tutundzitsch, Dissertat. Berlin-Charlottenburg, 1925.

⁵⁾ B. 64, 693 [1931].