

230. F. Adickes und P. P. Peckelhoff: Zur Frage der Existenz der Kohlenoxyd-acetale (II. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 22. Mai 1935.)

Als wir die Versuche H. Scheiblers¹⁾ über die Reaktion zwischen Triphenylmethyl-natrium und Ameisensäure-äthylester nacharbeiteten, die nach seiner Meinung zu einem Produkt führen, das Natriumoxy-äthoxy-methylen, $C^{II}(ONa)(OC_2H_5)$, enthält, zeigte es sich, daß unsere erste Annahme²⁾ nicht zutreffend war. Wir hatten erwartet, der Niederschlag enthalte in der Hauptsache Natriumoxy-diäthoxy-methan, indem sich das nach $(C_6H_5)_3CNa + H.COOC_2H_5 = CO + (C_6H_5)_3CH + NaOC_2H_5$ entstehende Natriumäthylat an überschüssigen Ester anlagere³⁾. Es hätte sich dann der Ester durch Behandeln des Produktes mit Kohlendioxyd in ätherischer Suspension in Freiheit setzen lassen müssen, wenn auch nicht ganz quantitativ ohne Alkohol-Zusatz³⁾, der auszuschließen war, da Natriumoxy-äthoxy-methylen mit ihm ebenfalls Ester geben müßte. Doch erhielten wir nur einen Bruchteil der Gesamt-ameisensäure als Ester. Und auch durch Behandeln des Niederschlags mit Schwefelkohlenstoff in ätherischer Suspension, Ausschütteln mit Natronlauge, Eindampfen und gasvolumetrische Bestimmung des enthaltenen Formiates durch Zersetzen mit konz. Schwefelsäure, ein Verfahren, das bei der Anlagerungs-Verbindung selbst annähernd quantitativ arbeitete, wurde kein anderes Resultat erzielt. Wir fanden, daß nur 3—7% der Gesamt-ameisensäure als Ester in Form der Anlagerungs-Verbindung enthalten sind.

Die Bildung des Niederschlags hängt offenbar von der Reinheit des Esters ab. Wir reinigten durch Stehenlassen über Pottasche, fraktionierte Destillation und längeres Stehen über Phosphorpenoxyd bei -15° . Dann wurde abgegossen, nicht, wie Scheibler angibt, destilliert, weil dabei offenbar erneut Zersetzung eintritt. So gereinigter Ester gab mit der wie üblich⁴⁾ hergestellten Triphenyl-methyl-natrium-Lösung bei -15° auch in 4 Stdn. noch keinen Niederschlag. Dieser fiel erst bei der Erwärmung auf 0° und schließlich bis auf Zimmertemperatur aus. Setzte man aber dem nach 4 Stdn. bei -15° noch klaren Gemisch einige Tropfen Alkohol zu, dann erhielt man sofort auch bei dieser Temperatur den Niederschlag.

Das Tritylnatrium geht bei der Reaktion in Triphenyl-methan über.

Von 9 g Tritylchlorid wurden 6.5 g als fast reines Triphenyl-methan (ber. 7.9) und 0.5 g Schmierien gefunden. Den eigentlich zu erwartenden Triphenyl-acetaldehyd konnten wir auch nicht nachweisen. Auch kann er nicht erst sekundär mit Natriumäthylat und Wasser das Triphenyl-methan bilden, da dieses sich direkt aus dem Niederschlag mit Benzol ausziehen ließ und sich die Hauptmenge aus dem wasser-freien Äther der Reaktionslösung beim Eindampfen abschied.

Bei $15-20^{\circ}$ bildet ein Teil des Esters mit dem Tritylnatrium in langsam verlaufender Nebenreaktion Natriumäthylat, Triphenyl-methan und Kohlenoxyd, das sich in der Menge von etwa 300 ccm

¹⁾ B. 67, 314 [1934].

²⁾ B. 67, 1438 [1934].

³⁾ B. 63, 3012 [1930].

⁴⁾ Die Lösung wurde stets aus 18 g Tritylchlorid, 600 g 1-proz., frisch bereitetem Natrium-amalgam in $1\frac{1}{2}$ l Äther in einem $2\frac{1}{2}$ l fassenden Schlenkschen Gefäß hergestellt und filtriert.

während der Niederschlags-Bildung beobachten ließ. Läßt man den Niederschlag dagegen bei langsamen Erwärmen von -15° bis auf Raum-Temperatur entstehen, so tritt keine nennenswerte Menge von Kohlenoxyd auf.

Die Frage war, wie entsteht das Natriumformiat, das nach unserer Meinung von vornherein als solches im Niederschlag ist, während es nach Scheibler erst sekundär aus Natriumoxy-äthoxy-methylen und Wasser entsteht.

Und wie sollte man nachweisen, daß in dem Gemisch kein Natriumoxy-äthoxy-methylen enthalten ist? Da die Bestimmung des Triphenyl-methans, des nicht durch Säure neutralisierten und des Gesamt-natriums, der Gesamt-ameisensäure und der als Ester vorhandenen bei vielen Ansätzen die stets wechselnde Zusammensetzung zeigte, verzichteten wir auf das genaue Analysieren des Reaktionsproduktes auf seine Bestandteile hin, zu Gunsten folgender Überlegung: Wenn nach Scheibler aus Natriumoxy-äthoxy-methylen, $C^{II}(ONa)(OC_2H_5)_2$, mit Wasser Natrium-formiat und Alkohol entstehen, dann muß es sich mit wasser-freiem Alkohol entsprechend in Ameisensäure-ester und Natriumäthylat umsetzen. Es muß also nach dem Behandeln des Niederschlags mit wasser-freiem Alkohol und der Filtration vom ungelösten Natriumformiat mehr Ameisensäure im Alkohol enthalten sein als der Löslichkeit des Natriumformiates entspricht, wenn diesem durch langes Schütteln Zeit zur Lösung gegeben war. Und zwar muß sie als Ester enthalten sein. Wir setzten deshalb dem Alkohol zur Prüfung auf Ameisensäure bei der Aufarbeitung etwas Natronlauge zur Verseifung zu, dampften diese Lösung bis zur Trockne ein und extrahierten die kleinen Spuren von ebenfalls reduzierend wirkenden Schmierem mit Äther. Dann wurde die Ameisensäure wie üblich nach Franzen bestimmt.

So fanden wir bei 20° in 1.2966 g Sbst. beim Behandeln mit 25 ccm wasser-freiem Alkohol 0.0219 g lösliche und 0.0824 g ungelöst bleibende Ameisensäure. Der früher⁵⁾ ausgeführten Löslichkeits-Bestimmung nach hätten 0.0352 g in Lösung gehen dürfen. Analog bei 2 anderen Versuchen in 1.2015 g und 0.9315 g Sbst. bei 20° und 22° : 0.0495 g und 0.0517 g lösliche neben 0.1172 g und 0.0878 g unlöslicher Ameisensäure, während nach der Löslichkeit 0.0284 g und 0.0298 g hätten in Lösung gehen dürfen.

Daß bei diesen Versuchen, die wegen der Schwierigkeit der Herstellung schon so kleiner Mengen des Niederschlags nicht in größerem Maßstabe wiederholt wurden, nicht genau die Werte der früher mit den dafür notwendigen größeren Lösungsmittel-Mengen und einer die Übersättigung ausschließenden Arbeitsweise im Thermostaten ausgeführten Bestimmungen erreichen, ist unwesentlich. Die absoluten über- und unterschreitenden Mengen sind sehr klein. Wesentlich ist, daß das Vielfache der in Lösung gehenden Ameisensäure ungelöst zurück bleibt, also von vorn herein als Natriumformiat im Niederschlag vorhanden ist. Danach enthält der Niederschlag also kein Natriumoxy-äthoxy-methylen.

Daß Scheibler bei einer Analyse mehr Äthoxyl findet als dem Natriumäthylat entspricht, beweist die Anwesenheit des Natriumoxy-äthoxy-methylens noch nicht, da außer den von Scheibler genannten Möglichkeiten (Natriumoxy-äthoxy-methylen und Natrium-äthylcarbonat) auch die kleine, als Ester vorhandene Ameisensäure-Menge oder mit dem Ester eingeschleppter, als Krystallalkohol-Gehalt vom Natrium-äthylat festgehaltener Alkohol oder nicht ganz abgedampfter Äther der Grund sein kann.

⁵⁾ B. 65, 955 [1932].

Unklar ist aber noch der Weg der Entstehung des Natriumformiates. Von kleinen Feuchtigkeits-Mengen kann die Verseifung des Esters jedenfalls bis zum Abschluß der Bildung des Niederschlags nicht stammen, da dann auch bei tiefer Temperatur der Ausfall von Natriumformiat zu beobachten sein müßte, während die Lösung klar blieb, bei Zusatz eines Tropfens Wasser aber sofortiger Ausfall eintrat. Wir glauben an die einzig mögliche Spaltung des Esters durch das Tritylnatrium in Äthylen und Natriumformiat, trotzdem es nicht gelang, ersteres im Äther sicher nachzuweisen. Wir vermuten, daß es durch Abfang-Reaktionen in die beobachteten Schmierer gerät.

Die von Scheibler beabsichtigte Durchführung dieser Untersuchung mit Ameisensäure-phenylester wird unmöglich sein, da man ihn noch nicht phenol-frei gewinnen kann⁶⁾ und bei ihm die Spaltung in Kohlenoxyd und Phenol schon ohne Katalysator bei 70⁰ schnell geht.

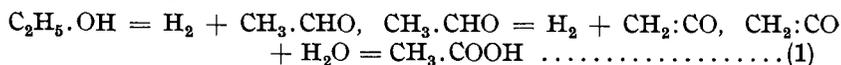
Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. danken wir für die Überlassung von Chemikalien. Mittel, die von der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft und der Württembergischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft in dankenswerter Weise bewilligt waren, ermöglichten weiterhin die Durchführung. Die Mitarbeit des einen von uns verdanken wir der Wissenschaftlichen Akademiker-Hilfe bei der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft.

231. M. J. Kagan, I. A. Sobolew und G. D. Lubarsky: Folgereaktionen bei heterogener Katalyse, III. Mitteil.: Der Mechanismus der Bildung von Aceton aus Acetaldehyd und Wasser.

[Aus d. Karpow-Institut für physikal. Chemie, Moskau.]
(Eingegangen am 2. Mai 1935.)

Die katalytischen Vorgänge der Entstehung von Aceton aus Acetylen und Wasser oder aus Äthanol und Wasser bei Temperaturen von 400—500⁰ verlaufen nach einem ähnlichen Schema. In beiden Fällen ist Acetaldehyd das erste Umwandlungsprodukt, das dann mit Wasser unter Bildung von Essigsäure und Wasserstoff reagiert. Die Essigsäure verwandelt sich weiter in Aceton. Die Analyse der Reaktionsprodukte bei der Bildung von Aceton aus Alkohol bestätigt die Richtigkeit dieses Schemas, eine Tatsache, die unsere früheren Arbeiten¹⁾ beweisen. Das Grundproblem bei der Erforschung der Aceton-Synthese aus Äthanol oder Acetylen beschränkt sich darauf, festzustellen, auf welchem Wege die Reaktion zwischen Acetaldehyd und Wasser verläuft.

Lazier und Adkins²⁾ machten die Annahme, daß die Nebenreaktion der Bildung von Essigsäure bei der Dehydrierung von wäßrigem Äthanol unter weiterer Abspaltung von Wasserstoff aus dem Acetaldehyd-Molekül und Ketten-Bildung verläuft:



⁶⁾ Adickes u. Mitarbeiter, Journ. prakt. Chem. [2] **130**, 174 [1931].

¹⁾ M. J. Kagan u. Klimenkow, Ztschr. physikal. Chem. (russ.) **3**, 244 [1932].

²⁾ Lazier u. Adkins, Journ. physical Chem. **30**, 895 [1926].